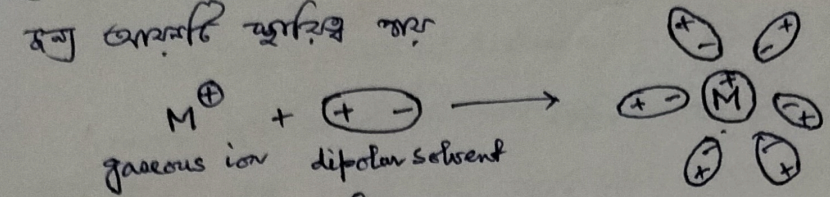
olvation Energy.



কোন আয়নের স্থায়িত্ব নির্ভর করে উপস্থিত দ্রাবকের উপর। যখন কোন আয়ন (Cation বা anion) কোন পোলার দ্রাবকে (যেমন H_2O) রাখা হয়, দ্রাবকের দ্বিমেরুর দ্রবীভবনের জন্য আয়নটি স্থায়িত্ব পায়

আয়নের সঙ্গে ধ্রুবীয় দ্রাবক অণুর interaction -এর ফলে যে Enthalpy -এর পরিবর্তন হয় তাকে Solvation energy বলে। জলের ক্ষেত্রে এটিকে Hydration energy বলে। দ্রবীভূত আয়নটি সর্বদাই তার বিপরীত দিকে মেরুর দ্বারা আবদ্ধ থাকে। জলের ক্ষেত্রে অধিকাংশ আয়নের Solvation energy -এর মান –ve হয় অর্থাৎ Solvation favourable হয়। এই জন্য H-Cl গ্যাসীয় অবস্থায় আয়নিত থাকে না, উচ্চ H-Cl ~~disso~~ bond dissociation energy -র জন্য। কিন্তু জলীয় দ্রবণে solvation energy -এর মান H-Cl bond dissociation energy থেকে বেশী হওয়ায় H^+ এবং Cl^- আয়নে বিভক্ত হয় (solvated), যদিও HCl অণু Covalent।

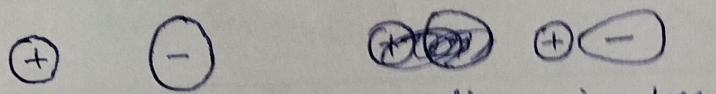
Solvation energy -এর মান ion -এর size -এর উপর নির্ভরশীল। আয়ন যত ছোট হবে charge density তত বাড়বে। যেমন - heat of hydration -এর হার ⇒ H^+ –1091 KJ/mol, Li^+ – 519 KJ/mol, Na^+ – 406 KJ/mol.

আবার আয়নীয় যৌগের ক্ষেত্রে (NaCl) Solvation energy বা hydration energy -এর মান Lattice energy -এর থেকে বেশী হলে তবে যৌগটি জলে দ্রাব্য হবে। NaCl -এর Lattice energy –778 KJ/mol -এর মান অপেক্ষা NaCl -এর hydration energy –787 KJ/mol -এর মান বেশী, তাই NaCl জলে দ্রাব্য।

Polarising power & Polarizability

ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের মধ্যে পার্থক্য হল – Cation -এ e -এর সংখ্যার তুলনায় নিউক্লিয়াসে প্রোটনের সংখ্যা বেশী থাকে, ফলে e মেঘ নিউক্লিয়াসের সঙ্গে দৃঢ়ভাবে আবদ্ধ থাকে। তার spherical চেহারায় কোন বিকৃতি দেখা যায় না। কিন্তু anion-এ প্রোটনের তুলনায় e -এর সংখ্যা বেশি থাকায় e মেঘ -এ বিকর্ষণ বেশী হয়, ফলে এদের spherical চেহারায় deformation বা বিকৃতি আসে।

...tion -এর উপস্থিতিতে এই deformity বেশী হয়। এই ঘটনাকে Polarisation এবং anion-এর আকৃতির পরিবর্তনকে Polarizability বলে।



Cation & anion at distance   Cation & anion close

Anion -এর size যত বড় হয়, anion-এর Polarizability তত বড় হয়।
Cation -এর size যত ছোট হয়, তার Polarising power তত বেশী হয়।
Polarising power এবং Polarizability যত বেশী হবে, ionic যৌগের covalency-এর পরিমাণ তত বেশী হবে।

Fajan's rule:

আয়নীয় যৌগের সমযোজ্যতার প্রভাব দেখা যায় যখন

i) high charge (cationic & anionic)
ii) small size of cation & large size of anion
iii) cations with 18-electron structures (e.g. Cu^+, Ag^+, Hg^{+2}).

Example. 1.

Compound	M.pt.
NaBr	755°C
$MgBr_2$	700°C
$AlBr_3$	97.5°C

Same anion
Size of cation (Comparable - same group)
Cationic charge increase from +1 to +3
Polarising power increases, covalency increases
so melting point decreases.

Ex. 2. Melting Point: $BeCl_2$: 405°C, $MgCl_2$ 712°C, $CaCl_2$ 772°C, $SrCl_2$ 872°C, $BaCl_2$ 960°C ⇒ Same anion, same cationic charge +2, cationic size increases largely from Be to Ba, covalency decreases.

Ex 3 M.pt.: CaF_2 1392°C, $CaCl_2$ 772°C, $CaBr_2$ 730°C, CaI_2 575°C.
Same cation, size of anion increases from F^- to I^-, polarizability increases, covalency also increases. m.pt. ক্রমান্বয়ে কমে

Ex 4 KCl -এর m.pt. 776°C, AgCl -এর m.pt. 455°C.
Ag^+-এর outermost $\bar{e}$ বিন্যাস ⇒ $4s^2 4p^6 4d^{10}$ (18 $\bar{e}$ configuration)
তাই K^+-এর তুলনায় Ag^+ more polarizable, AgI more covalent.

যেমন:

* NaCl -এর m.pt. 800°c, কিন্তু CuCl -এর m.pt. 422°c.
* $CaCl_2$ -এর m.pt. 772°c কিন্তু $HgCl_2$ -এর m.pt. 270°c.
* $SnCl_2$ কঠিন কিন্তু $SnCl_4$ তরল
* $PbCl_2$ কঠিন কিন্তু $PbCl_4$ তরল
* AgCl এবং AgBr -এর তুলনায় AgI কম দ্রাব্য
* মারকিউরিক হ্যালাইডের দ্রাব্যতার ক্রম নিম্নরূপ:

  $HgF_2 > HgCl_2 > HgBr_2 > HgI_2$.
* নিম্নলিখিত ক্লোরাইডগুলির Equivalent conductance (তুল্যাঙ্ক পরিবাহীতা),

  LiCl 166 ; NaCl 133 ; $BeCl_2$ 0.086 ; $MgCl_2$ 29.
* $HgCl_2$ colourless, $HgCl_2$ red.

Covalency.

সমযোজী যৌগের গঠন নির্ভর করে মূলত:

i) কেন্দ্রীয় পরমাণুর hybridisation বা সংকরায়ন -এর উপর

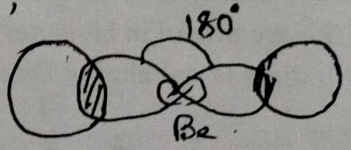
ii) Bonding ē যুগ্মের বিকর্ষণ বলের জন্য

iii) কেন্দ্রীয় পরমাণুর non-bonding বা inert ē -এর জন্য।

Sp hybridisation ; $BeCl_2$, $HgCl_2$, HC≡CH.

$_4Be \Rightarrow$ [↑↓] [↑↓] [| |] g.s.
1S 2S 2p

[↑↓] [↑] [↑| |] ex. state



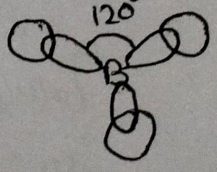
two Sp

Linear
Bond angle 180°

Sp^2 hybridisation : BF_3, $H_2C = CH_2$.

$_5B \Rightarrow$ [↑↓] [↑] [↑|↑|] ex. state

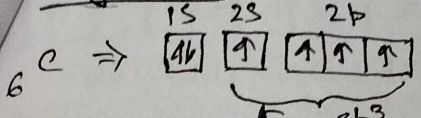
three Sp^2

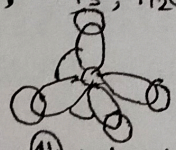


Planar trigonal
Bond angle 120°.

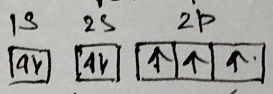
sp^3 hybridisation. CH_4, $SiCl_4$, NH_3, H_2O.

$_6C \Rightarrow$ 1s [↑↓] 2s [↑] 2p [↑][↑][↑]
Four sp^3

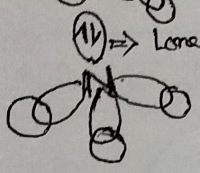




Tetrahedral.
Bond angle 109°28'

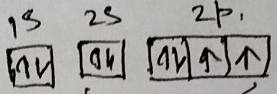


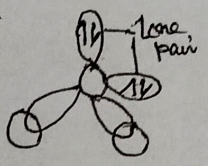
$_7N \Rightarrow$ 1s [↑↓] 2s [↑↓] 2p [↑][↑][↑]
Four sp^3, one l.p.



Pyramidal
Bond angle 107°.

$_8O \Rightarrow$ 1s [↑↓] 2s [↑↓] 2p [↑↓][↑][↑]
Four sp^3 with two L.p.

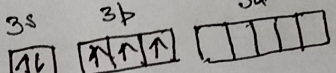


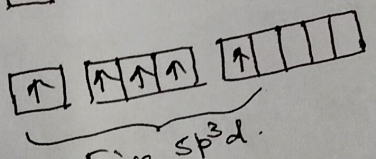


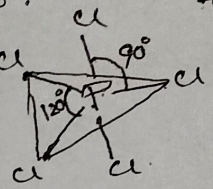
Angular.
Bond angle 104.5°

sp^3d hybridisation. PCl_5, ClF_3.

$_{15}P \Rightarrow$ 3s [↑↓] 3p [↑][↑][↑] 3d [ ][ ][ ][ ][ ] gr. state.
[↑] [↑][↑][↑] [↑][ ][ ][ ][ ] ex state
Five sp^3d.

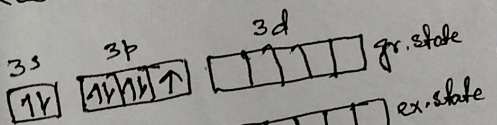




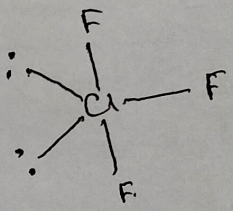


Trigonal bipyramidal

Q. PCl_5 exists but NCl_5 does not exist – why?

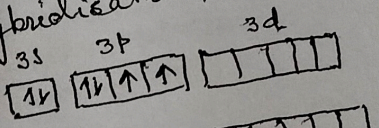


$_{17}Cl \Rightarrow$ 3s [↑↓] 3p [↑↓][↑↓][↑] 3d [ ][ ][ ][ ][ ] gr. state
[↑↓] [↑↓][↑][↑] [↑][ ][ ][ ][ ] ex. state
Five sp^3d with two l.p.



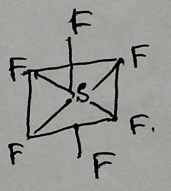
T shapped.

sp^3d^2 hybridisation: SF_6, IF_5.

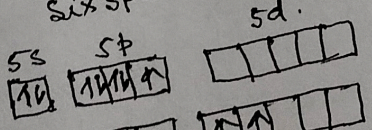


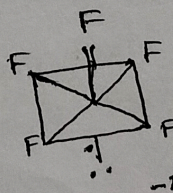
$_{16}S \Rightarrow$ 3s [↑↓] 3p [↑↓][↑][↑] 3d [ ][ ][ ][ ][ ]
[↑] [↑][↑][↑] [↑][↑][ ][ ][ ]
Six sp^3d^2

Octahedral.



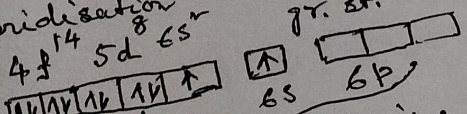
I ⇒ 5s [↑↓] 5p [↑↓][↑↓][↑] 5d [ ][ ][ ][ ][ ]
[↑↓] [↑][↑][↑] [↑][↑][ ][ ][ ]
six sp^3d^2 with one L.p.





Square pyramidal

dsp^2 hybridisation $[PtCl_4]^{-2}$, $[Ni(CN)_4]^{-2}$



$_{78}Pt \Rightarrow$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^8$ $6s^2$
5d [↑↓][↑↓][↑↓][↑↓][↑] 6s [↑] 6p [ ][ ][ ] gr. st.
four dsp^2 orbital

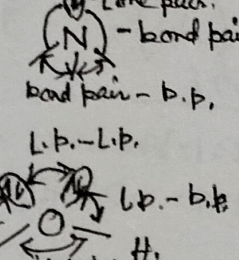
Square planar

VSEPR (Valency shell electron pair repulsion) theory :

সর্ব বহিঃস্থ কক্ষের অবস্থিত Lone pair ও bond pair ইলেকট্রনগুলির মধ্যে ~~[illegible]~~ কি বিকর্ষণ বল নিম্নরূপ :

L.p. - L.p. > L.p. - bond pair > bond pair - bond pair.

Example. $\ddot{N}H_3$ — ∠HNH bond angle less than $109°28'$ (107°). N-এর একটি নিঃসঙ্গ e জোড় থাকায়, Lone pair - bond pair-এর মধ্যে বিকর্ষণ bond pair - b.p. বল উভয় H-N-H bond-pair - bond pair বিকর্ষণের চেয়ে বেশী হয়। তাই ∠HNH কোণের মান $109°28'$ থেকে কমে 107° হয়।



H_2O — H_2O অণুতে উপস্থিত আছে 2টি Lone pair এবং দুটি H—O bond pair e। VSEPR অনুযায়ী L.P.-L.P. বিকর্ষণ বল > L.P.-b.p. বিকর্ষণ বল > b.p.-b.p. বিকর্ষণ বল। ফলে ∠H-O-H কোণ সঙ্কুচিত হয়ে 104.5 হয়।

+Q. CO_2 has bond angle 180° (linear), while SO_2 has bond angle 120° — why?

+Q. NH_3 has bond angle 107°, while ~~[illegible]~~ NF_3 has bond angle 102° — why?

Dipole moment & ionic character in covalent bond.

Electronegativity : Power of an atom to attract the bonded e towards itself.

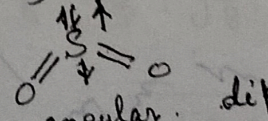
A ÷ A
same or like atom
বন্ধনীর e যুগলকে আকর্ষণ করার ক্ষমতা সমান
No charge separation

when E.N. of B > E.N. of A ⇒ $\overset{\delta+}{A} \div \overset{\delta-}{B}$ or $(\overset{\delta+}{A}\cdot \cdot \overset{\delta-}{B})$

Partial charge separation.
বন্ধনীর একটি ধ্রুবীয়তা তৈরী হয় যার
dipole moment μ = charge δ × distance between ions &
unit of d.m. ⇒ Debye
Vector quantity ⇒ magnitude & direction.

d.m. of HF (1.91 D) > HCl (1.03) > HBr (0.78) > HI (0.38 D). এক্ষেত্রে অণুর ত্রিমাত্রিক আকারের উপর নির্ভর করে তার ধ্রুবীয় ভ্রামক (d.moment)। এর মান individual bond moment-এর লব্ধির সমান। তাই,

O=C=O (←, → bond moments)
linear
dipole moment = 0



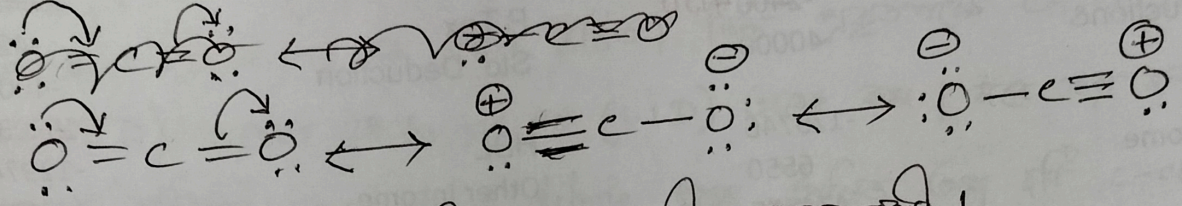
SO_2 (O=S=O, angular)
angular. dipole moment ~~[illegible]~~ > 0

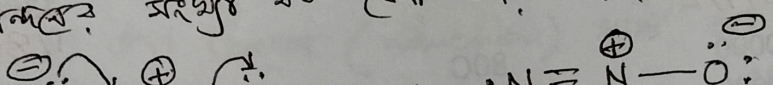
CH_4 এর d.m. 0, কিন্তু CH_3-Cl -এর ধ্রুবীয়তা আছে।

Resonance.

অসম্পৃক্ত (double or triple bonded) সমযোজী যৌগের সকল ধর্ম ব্যাখ্যাকল্পে। ~~যৌগের~~ যৌগের একটি গঠন দ্বারা দেখানো যায় না। সেক্ষেত্রে একাধিক গঠনের আশ্রয় নিতে হয়। এই গঠনগুলির শক্তির তারতম্য খুব কম হয়। এই গঠনগুলিকে সংস্পন্দন বা Resonance বলে। সংস্পন্দন যৌগকে অতিরিক্ত স্থায়ীত্ব দেয়। যে যৌগের

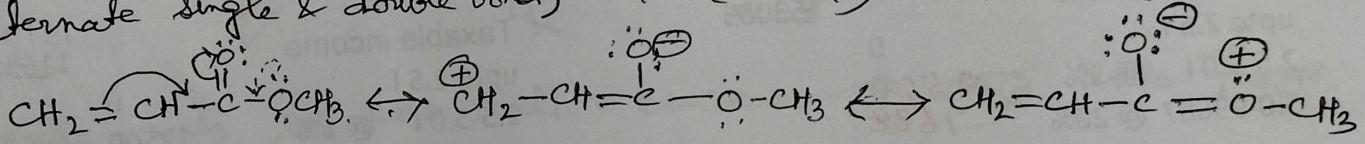
সংস্পন্দনের সংখ্যা যত বেশী তার স্থায়ীত্ব তত বেশী।





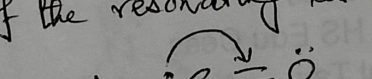
N_2O

এক্ষেত্রে L.P. e যুগল এবং দ্বিবন্ধন/ত্রিবন্ধনগুলি conjugated অবস্থায় থাকলে (alternate single & double bond) সংস্পন্দনে অংশগ্রহণ করতে পারে।



Resonance energy : Difference between actual energy (heat of formation) and energy of the resonating structure, calculated from bond energy data of the resonating structure.

Thus for , ~~Reso~~

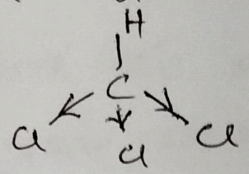


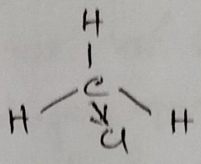
Resonance energy = Observed heat of formation − calculated heat of formation

= 1071 − 724 = 347 KJ/mol.

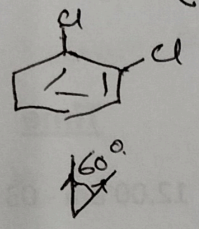
$CHCl_3$ ও CH_3Cl -এর d.m.:

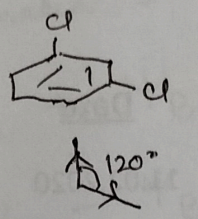
যেহেতু অণুর d.m. -এর মান উপস্থিত bond moment-এর লব্ধির সমান, তাই

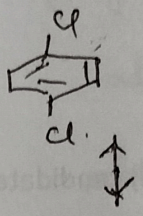




$CHCl_3$ -এর d.m. (তিনটি C→Cl vector-এর লব্ধি একটি C–Cl -এর মানের সমান) এবং CH_3Cl -এর d.m. এক হওয়া উচিত। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে CH_3Cl-এর d.m.-এর মান (1.85 D) অপেক্ষা $CHCl_3$ -এর মান (1.1 D) অনেক কম। মনে করা হয় $CHCl_3$ এর ক্ষেত্রে প্রতিটি C–Cl bond dipole উপস্থিত অন্য দুটি C–Cl bond dipole -এর উপর আবেশ (induction) সৃষ্টি করে। ফলে $CHCl_3$-এর d.m. কম হয়।





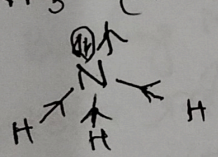


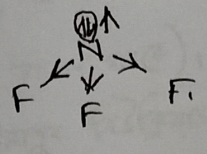
আবার

$\mu_{Res} = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta$

ortho, meta এবং para dichloro benzene -এর ক্ষেত্রে ortho যৌগের d.m. সর্বাপেক্ষা বেশী এবং para যৌগের d.m. -এর মান 0।

NH_3 ও NF_3 যৌগ দুটির মধ্যে NH_3-এর d.m. -এর মান বেশী।





উভয় যৌগ pyramidal (Lone pair ē থাকার জন্য)। F-এর e.n. N-এর তুলনায় বেশী বলে N–H ও N–F -এর bond polarity উল্টো। তাই NF_3-এর d.m. কম।