रासायनिक आबन्धन तथा आण्विक संरचना

(Chemical Bonding And Molecular Structure)

4 Chapter

INSIDE......

4.1 रासायनिक आबन्ध के सिद्धांत
4.1.1 रासायनिक आबन्ध का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत
4.2 संयोजकता इलेक्ट्रॉन
4.3 अष्टक नियम व अपवाद
4.4 आयनिक या वैद्युत संयोजी आबन्ध
4.4.1 जालक एन्थैल्पी
4.4.2 आयनिक यौगिकों के सामान्य गुण
4.4.3 विलेयता
4.5 सहसंयोजक बन्ध
4.5.1 सरल अणुओं का लुइस निरूपण
4.5.2 औपचारिक आवेश
4.5.3 सहसंयोजक यौगिकों के सामान्य लक्षण
4.6 उपसंयोजक बन्ध
4.7 आबन्ध प्राचल
4.7.1 आबन्ध लम्बाई
4.7.2 आबन्ध कोण
4.7.3 आबन्ध एन्थैल्पी
4.7.4 आबन्ध कोटि
4.8 अनुनाद
4.8.1 अनुनाद के लिए परिस्थितियाँ
4.8.2 अनुनादी ऊर्जा
4.9 आबन्ध ध्रुवणता
4.9.1 द्विध्रुव आघूर्ण
4.9.2 फाजान्स नियम
4.10 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत
4.11 संयोजकता बन्ध सिद्धांत
4.11.1 संयोजकता कक्षक सिद्धांत
4.11.2 सहसंयोजक आबन्ध के दिशात्मक गुण
4.11.3 संकरण
4.12 आण्विक कक्षीय सिद्धांत (MOT)
4.12.1 परमाणु कक्षकों का रेखीय संयोजन
4.12.2 परमाणु कक्षकों के संयोग की शर्तें
4.12.3 आण्विक कक्षकों के प्रकार
4.12.4 आण्विक कक्षकों का ऊर्जा स्तर आरेख
4.12.5 समनाभिकीय द्विपरमाणु अणुओं का आबंध
4.13 हाइड्रोजन बन्ध
4.14 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न व उत्तर
4.15 अन्य महत्वपूर्ण प्रश्न व उत्तर

- प्रकृति में पाया जाने वाला सबसे छोटे कण को **परमाणु** कहते है।
- उत्कृष्ट गैसों के अलावा कोई भी परमाणु स्वतंत्र अवस्था में नही रह सकता है। परन्तु समान अथवा असमान तत्त्वों के परमाणुओं का समूह जो एक स्पीशीज के रूप में स्वतंत्र अवस्था में रह सकता है तथा जिसमें पदार्थ के सभी विशेष गुण विद्यमान रहते है, **अणु** कहलाता है
- इससे स्पष्ट होता है कि कोई बल है जो इन परमाणुओं को बांधे रखता है।
- ये बल पदार्थ (compound) में उपस्थित विभिन्न घटकों (परमाणुओं, आयनों, अणुओं इत्यादि) की विशेष व्यवस्था के लिये उत्तरदायी होते हैं तथा उनके अणुओं को एक विशेष आकृति प्रदान करते हैं।
- अणुओं में परमाणुओं के बीच लगने वाला यह आकर्षण बल **रासायनिक आबंध** कहलाता है।
- हम इस अध्याय में अणुओं, परमाणुओं व आयनों के बीच लगने वाले विभिन्न बलों, आणविक संरचनाओं व उनका उद्भव (Origin) के बारे में विचार करेंगे।
- कुछ अणु केवल एक ही प्रकार के परमाणुओं से बनते हैं जिन्हें **समनाभिकीय अणु** कहते हैं। जैसे- H_2, Cl_2, O_2 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु है तथा S_8, P_4, O_3 समनाभिकीय **बहुपरमाणुक अणु** हैं।
- कुछ अणु अलग-अलग प्रकार के परमाणुओं से बनते हैं जिन्हें **विषम नाभिकीय अणु** कहते हैं। जैसे CO, NO **विषम नाभिकीय द्विपरमाणुक** अणु है तथा H_2O, NH_3 **विषम नाभिकीय बहुपरमाणुक** है। परमाणुओं के बीच रासायनिक आबंध सदैव न्यूनतम ऊर्जा व अधिकतम स्थायित्व की स्थिति को प्राप्त करने के लिए होता है।

4.1 रासायनिक आबंध के सिद्धांत

अणुओं की इलेक्ट्रॉनी संरचना व उनकी आकृतियों को समझने के लिए समय-समय पर वैज्ञानिकों द्वारा विभिन्न सिद्धांत प्रस्तुत किये गये हैं।

प्रेक्षणों पर आधारित सिद्धांत

- रासायनिक आबंधन का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत (1916)
- संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (1940)

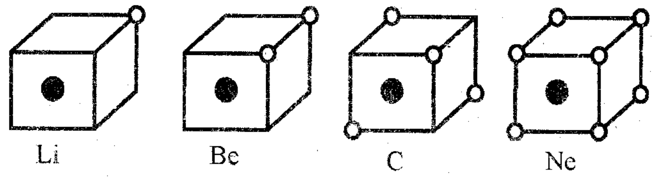
क्वान्टम आधारित सिद्धांत:

- संयोजकता आबंध सिद्धांत (1927)
- अणु कक्षक सिद्धांत (1932)

4.1.1 रासायनिक आबंधन का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत

इस सिद्धांत का प्रतिपादन *कॉसेल तथा लुइस* द्वारा किया गया था, यह सिद्धांत प्रेक्षणों पर आधारित था।

- लुइस ने परमाणुओं को एक घन आवेशित अष्टि (नाभिक एवं आन्तरिक इलेक्ट्रॉन) तथा बाह्य कक्षकों, जिनमें अधिकतम आठ इलेक्ट्रॉन समाहित (accommodate) हो सकते हैं, के रूप में बताया।
- उन्होंने यह भी बताया कि ये आठों इलेक्ट्रॉन घन के आठों कोनों पर स्थित होते हैं जो केन्द्रीय अष्टि को चारों ओर से घेरे रहते हैं।
- उत्कृष्ट गैसों में घन के आठों कोनों पर एक-एक इलेक्ट्रॉन स्थित होता है। इलेक्ट्रॉन का यह अष्टक एक स्थायी विन्यास को निरूपित करता है।



- उत्कृष्ट गैसों के परमाणु अक्रिय व स्थायी होते हैं। कॉसेल व लुइस ने यह माना की उत्कृष्ट गैसों का यह स्थायित्व उनकी बाह्यतम कोश में आठ इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण होता है–

4.2 संयोजकता इलेक्ट्रॉन (Valence Electron)

- प्रकृति में अणुओं के बनने में परमाणुओं के सिर्फ बाह्यतम कोश के इलेक्ट्रॉन ही रासायनिक आबन्धन में भाग लेते है इन्हें **संयोजकता इलेक्ट्रॉन** कहते है
- रासायनिक आबन्धन में परमाणु के आन्तरिक कोश के इलेक्ट्रॉन भाग नहीं लेते।
- संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को निरूपित करने के लिये अमरीकी रसायनज्ञ G.N. लुइस ने सरल संकेतों को प्रस्तुत किया, जिन्हें **लुइस प्रतीक** कहते है
- दूसरे आवर्त के तत्त्वों में लुइस प्रतीक इस प्रकार है।

  Li : Be ; •B ; •C•: •N•; :O: ; :F• & :Ne:

- उपर्युक्त संरचनाओं में (लुइस प्रतीकों में), प्रतीक के चारों ओर उपस्थित बिन्दुओं [••] की संख्या परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को दर्शाती है।
- किसी तत्त्व में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या तत्त्व की संयोजकता ज्ञात करने में सहायता करती है।
- तत्त्व की सामान्य संयोजकता या तो लुइस प्रतीक पर बिन्दुओं की संख्या के बराबर होती है जब बिन्दुओं की संख्या, 1, 2, 3, 4 हो अर्थात् किसी तत्त्व की सामान्य संयोजकता (8 - बिन्दुओं की संख्या) के तुल्य होती है।

प्र.1 निम्न तत्त्वों की सामान्य संयोजकता बताइऐं

O, Be, N, Li, F

उत्तर- O → की सामान्य संयोजकता = 8 – 6 = 2

Be → की सामान्य संयोजकता = 2

N → की सामान्य संयोजकता = 8 – 5 = 3

Li → की सामान्य संयोजकता = 1

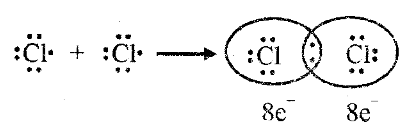
F → की सामान्य संयोजकता = 8 – 7 = 1

4.3 अष्टक नियम (Octet Rule)

- सन् 1916 में कॉसेल तथा लूइस ने परमाणुओं के बीच रासायनिक संयोजन के एक महत्वपूर्ण सिद्धांत को विकसित किया। इसे '**रासायनिक आबंधन का इलेक्ट्रॉनिकी सिद्धांत**' कहा जाता है।
- इस सिद्धांत के अनुसार, परमाणुओं का संयोजन संयोजक इलेक्ट्रॉनों के एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरण के द्वारा अथवा संयोजक इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन (Sharing) के द्वारा होता है।
- इस प्रक्रिया में परमाणु अपने संयोजकता कोश में अष्टक प्राप्त करते हैं। इसे '**अष्टक नियम**' कहते है।

4.3.1 सहसंयोजी आबंध

- सन् 1919 में *लैंगम्यूर* ने लूइस अभिगृहीतिओं मे संशोधन किया।
- उन्होंने स्थिर घनीय अष्टक की अवधारणा का परित्याग किया तथा **सहसंयोजक आबंध** (Covalent Bond) का प्रयोग किया।
- *लूइस–लैंगम्यूर* के सिद्धांत को क्लोरीन अणु (Cl_2) बनने के उदाहरण से समझा जा सकता है। क्लोरीन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Ne) $3s^2\,3p^5$ है, अर्थात् क्लोरीन परमाणु में ऑर्गन के विन्यास को प्राप्त करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन की कमी है।
- Cl_2 अणु के बनने को दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के रूप में समझा जा सकता है।
- इस प्रक्रिया में दोनों क्लोरीन परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म में एक–एक इलेक्ट्रॉन का योगदान करते हैं तथा इनके बाह्य कोश करीबी उत्कृष्ट गैस, अर्थात् ऑर्गन का अष्टक विन्यास प्राप्त कर लेते है। सहभाजित दोनों इलेक्ट्रॉन्स को दोनों Cl परमाणुओं पर माना जाता है।



या Cl — Cl

चित्र–दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आंबध

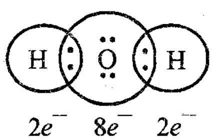
- यहाँ बिंदु, इलेक्ट्रॉनों को निरूपित करते हैं। ये सरंचनाएँ **'लूइस बिन्दु संरचनाएँ'** कहलाती है।
- अन्य अणुओं के लिए भी लूइस बिन्दु संरचनाएँ लिखी जा सकती हैं, जिनमें संयुक्त होने वाले परमाणु समान अथवा भिन्न हो सकते हैं। इसके लिए मुख्य नियम निम्नलिखित हैं–

(i) प्रत्येक आबंध का निर्माण परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्परूप होता है।

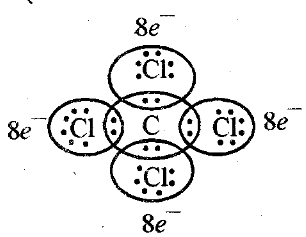
(ii) संयुक्त होने वाला प्रत्येक परमाणु सहभाजित युग्म में एक–एक इलेक्ट्रॉन का योगदान देता है।

(iii) इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन के फलस्वरूप संयुक्त होने वाले परमाणु आपने बाह्य कोश में उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त कर लेते है।

- इस प्रकार, जल तथा कार्बन टेट्राक्लोराइड के अणुओं में आबंधों के निर्माण को हम इस प्रकार निरूपित कर सकते हैं–

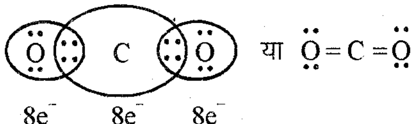


H परमाणु इलेक्ट्रॉनों का ड्यूप्लेट (द्विक) प्राप्त करते हैं (He विन्यास) : तथा ऑक्सीजन ऑक्टेट विन्यास प्राप्त करता हैं।

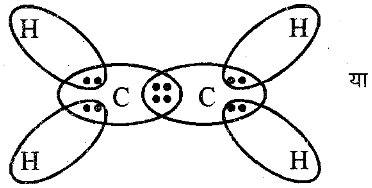


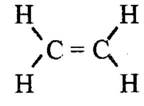
कार्बन तथा चारों क्लोरीन परमाणुओं में से प्रत्येक, इलेक्ट्रान अष्टक विन्यास प्राप्त करते हैं।

- **एक इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा संयुग्मित दो परमाणु एकल सहसंयोजी आबंध (Single covalent Bond) द्वारा आबंधित कहलाते हैं।**
- कई यौगिकों में परमाणुओं के बीच बहु आबन्ध उपस्थित होते है।
- बहु–आबधों का निर्माण दो परमाणुओं के मध्य एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप होता है।
- दो परमाणुओं के मध्य यदि दो इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन होता है, तो उनके बीच का **सहसंयोजी आबंध द्वि-आबंध** (Double bond) कहलाता है।
- उदाहरणार्थ–कार्बन डाइ ऑक्साइड अणु में कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य दो द्वि–आबंध उपस्थित होते हैं।
- इसी प्रकार एथीन (Ethene) के अणु में दो कार्बन परमाणु एक द्वि आबंध द्वारा बंधित होते हैं।

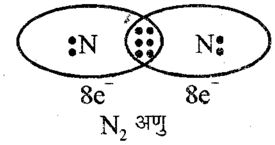


CO_2 अणु में द्वि-आबंध



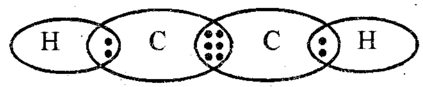


- जब संयोजी परमाणुओं के मध्य तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों का सहभाजन होता है, जैसा N_2अणु के दो नाइट्रोजन परमाणुओं के मध्य या एथाइन में दो कार्बन परमाणुओं के मध्य है, तब उनके मध्य एक त्रि–आबंध (Triple bond) बनता है।



या :N ≡ N:

N_2 अणु



या H — C ≡ C — H

4.3.2 अष्टक नियम की सीमाएँ (Limitation of octete Rule)

- अष्टक नियम विभिन्न आबन्धों में सहायक सिद्ध हुआ है। परन्तु यह सदैव लागू नही किया जा सकता है।
- अष्टक नियम मुख्य रूप से आवर्त सारणी के द्वितीय आवर्त के तत्वों पर अच्छी तरह लागू होता है।
- आधिकांश कार्बनिक योंगिको की संरचनाएं समझनें में भी उपयोगी है।
- अष्टक नियम के निम्न अपवाद है।

(a) केन्द्रिय परमाणु का अपुर्ण अष्टक

- कुछ यौगिको के केन्द्रिय परमाणु के चारो और उपस्थिति इलेक्ट्रानों की संख्या 8 से कम होती है।
- ऐसे यौगिकों को **इलेक्ट्रान न्यून यौगिक** कहते है।
- यह मुख्यतः उन तत्वों के यौगिकों में होता है। जिनमें संयोजकता इलेक्ट्रानों की संख्या चार से कम होती है।
- **जैसे**

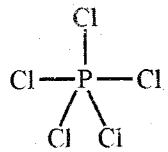
(i) Li Cl (2 es)

(ii) Be H_2, BeF_2, $BeCl_2$, $ZnCl_2$ (4 es.)

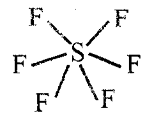
(iii) BF_3 BCl_3 $AlCl_3$ (6 es)

(b) अष्टक के प्रसार वाले यौगिक

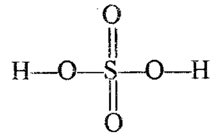
- आवर्त सारणी के तीसरे तथा उसके आगे वाले आवर्त के तत्वो में आबन्धन के लिये s, p व d कक्षक उपलब्ध होते है।
- इन तत्वों के अनेक यौगिकों में केन्द्रिय परमाणु के चारों ओर 8 es से अधिक होते है। इसे **प्रसारित अष्टक** (Expanded octet). या अष्टक का प्रसार कहते है। अतः स्पष्ट है। इस यौगिक पर अष्टक नियम लागू नही होता है।
- जैसे–PCl_5 (10 es); SF_6 (12 es), ClF_3 (10 es) ICl_5 (12 es) IF_7 (14 es) SF_4 (10 es)
- उपरोक्त यौगिकों के केन्द्रिक परमाणु में रिक्त कक्षक उपस्थित होने के कारण इनमें अष्टक का प्रसार होता है।
- द्वितीय आवर्त के तत्व N, O F C अपने यौगिकों में अष्टक का प्रसार नही कर पातें क्योंकि इनमें d–कक्षक अनुपस्थित होते है।



P-परमाणु के चारों ओर 10 इलेक्ट्रॉन है

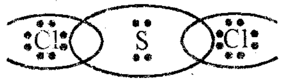


S-परमाणु के चारों ओर 12 इलेक्ट्रॉन है



S-परमाणु के चारों ओर 12 इलेक्ट्रॉन है

- सल्फर परमाणु ऐसे अनेक यौगिक बनाता है। जिनमें अष्टक नियम का पालन होता है। जैसे सल्फर डाइक्लोराइड



(c) संक्रमण धातु आयन

- संक्रमण तत्वों के धनायनों में 8 से अधिक 18 es से कम व 18 es उपस्थित होते है।
- अतः संक्रमण तत्वों के धनायन सामान्तयः अष्टक का पालन नही करते।
- जैसे Ti^{3+} (9 es); Cr^{2+} (12 es); Mn^{2+} (13 es) Fe^{2+} (14 es); Fe^{3+} (13 es) Cu^{+} (18 es) V^{3+} (10 es) आदि

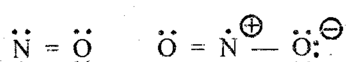
(d) विषम इलेक्ट्रान अणु (odd-Electron-Molecule)

- जिन योगिक या आयनों में अयुग्मित इलेक्ट्रान उपस्थित होते है। अष्टक नियम के अपवाद है।
- (i) NO में उपस्थित संयोजी इलेक्ट्रॉन = 5 + 6 = 11

  (ii) NO_2 में उपस्थित संयोजी इलेक्ट्रॉन = 5 + 12 = 17

  (iii) ClO_2 में उपस्थित संयोजी इलेक्ट्रॉन = 7 + 12 = 19

  (iv) O^{-}_2 में उपस्थित संयोजी इलेक्ट्रॉन = 6+6+1 = 13



4.3.3 अष्टक नियम की कुछ कमियाँ

- अष्टक नियम उत्कृष्ट गैसों की रासायनिक अक्रियता पर आधारित है।
- लेकिन कुछ उत्कृष्ट गैसे (जैसे जीनॉन तथा क्रिप्टॉन) oxygen तथा फ्लोओरिन से संयोग कर कुछ योगिक बनाते है। XeF_2, Kr F_2 $XeOF_2$ अतः
- अष्टक सिद्धान्त अणु की आकृति को स्पष्ट नही करते।
- अष्टक सिद्धान्त अणु में उपस्थिति बनध कोण को भी स्पष्ट नही करता।
- यह सिद्धान्त अणु की ऊर्जा, अर्थात् उसके सापेक्ष स्थायित्व के बारे के कुछ भी संकेत नही देते।

अभ्यास 4.1

प्र.1. निम्न के लुइस प्रतीक लिखिये–

(i) C (ii) C l

(iii) O^{2-} (iv) N^{3-}

प्र.2. दो धनायनों व दो ऋणायनों के नाम बताइयें जो Ne का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखते है।

प्र.3. दो धनायनों व दो ऋणायनों के नाम बताइयें जो Ar का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखते है।

प्र.4. एक संयोजी धनायन बनाने वाले तत्व बताइये

प्र.5. दो संयोजी धनायन बनाने वाले तत्व बताइये

प्र.6. अष्टक नियम की व्याख्या कीजिए–

प्र.7. रासायनिक आबन्धन की इलेक्ट्रॉनिकी सिद्धान्त किस वैज्ञानिक ने दिया था?

प्र.8. सहसंयोजक आबन्ध के बारे में किस वैज्ञानिक ने बताया?

प्र.9. यौगिक में किसी परमाणु का फॉर्मल आवेश निकालने का सूत्र दीजिए।

प्र.10. O_3 में उपस्थित प्रत्येक ऑक्सीजन का फॉर्मल आवेश ज्ञात कीजिये।

प्र.11. अष्टक नियम की सीमायें बताइये।

प्र.12. अष्टक के प्रसार वाले यौगिकों के दो उदाहरण दीजिये।

प्र.13. अपूर्ण अष्टक रखने वाले यौगिकों के उदाहरण दीजिए।

प्र.14. विषम इलेक्ट्रॉन युक्त अणुओं के उदाहरण दीजिये।

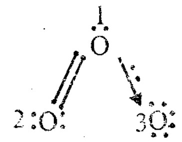
उत्तर 4.1

1. (i) $\cdot\dot{C}\cdot$ (ii) $:\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$

   (iii) $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:]^{2-}$ (iv) $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}:]^{3-}$

2. दो धनायन Na^{+}, Mg^{2+}.
   दो ऋणायन F^{-} & O^{2-}
3. दो धनायन K^{+}, Ca^{2+}.
   दो ऋणायन Cl^{-} S^{2-}
4. Li, Na, K, Rb & Cs.
5. Be, Mg, Ca, Sr, Ba.
6. पृष्ठ संख्या 4.2 पर दखें।
7. वैज्ञानिक कॉसेल तथा लूइस ने
8. लैगम्यूर वैज्ञानिक ने
9. [यौगिक में किसी परमाणु का फॉर्मल आवेश] = [मुक्त परमाणु में सयोजकता इलेक्ट्रोनों की कुल संख्या] – [एकांकी इलेक्ट्रोन की कुल संख्या] $-\frac{1}{2}$ [आबन्धित इलेक्ट्रॉन की कुल संख्या]

10. O_3 की सर्वप्रथम संरचना बनायेंगे–



$O_{(1)}$ पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 2 - \frac{1}{2}[6] = 1$

$O_{(2)}$ पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 4 - \frac{1}{2}[4] = 0$

$O_{(3)}$ पर फॉर्मल आवेश $= 6 - 6 - \frac{1}{2}[2] = -1$

11. पृष्ठ संख्या 4.6 पर बिन्दु 4.1.5 देखिये।

12. PCl_5, SF_6

13. BF_3, BCl_3, $AlCl_3$ $MgCl_2$ $ZnCl_2$

14. NO, NO_2, ClO_2, O_2^-
विवरण के लिये पृष्ठ संख्या 4.4 पर (d) बिन्दु देखिये।

प्र.2. रासायनिक बन्ध क्या होता है ?

उत्तर– दो या दो से अधिक परमाणुओं/आयनों को बाँधित करके अणु अथवा यौगिक का निर्माण करने वाला आकर्षण बल **रासायनिक बन्ध** कहलाता है।

प्र.3. परमाणु/आयन परस्पर संयोग क्यों करते हैं ?

उत्तर– प्रत्येक तत्व स्थायित्व प्राप्त करने का प्रयास करता है। इस हेतु उसे अपनी ऊर्जा कम करनी होती है। जब परमाणु संयोग करके अणु बनाता है तो दोनों परमाणुओं की ऊर्जा में कमी आ जाती है तथा स्थायित्व में वृद्धि होती है। **अत: स्थायित्व प्राप्त करने के लिये ही परमाणु परस्पर संयोग करके अणु बनाते हैं।**

प्र.4. रासायनिक बन्धन किस प्रकार बनता है ?

उत्तर– प्रत्येक तत्व के परमाणु के नाभिक केन्द्र में धनावेशित प्रोटॉन तथा उसके चारों ओर ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। एक परमाणु का नाभिक स्वयं के इलेक्ट्रॉनों के साथ-साथ दूसरे परमाणु के इलेक्ट्रॉनों को भी आकर्षित करता है जिसके कारण दो परमाणु एक दूसरे के निकट आते हैं तथा वे परमाणु तब तक निकट आते हैं जब तक कि नाभिक इलेक्ट्रॉन आकर्षण तथा इलेक्ट्रॉन–इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण बल बराबर न हो जाये। इस साम्यावस्था आकर्षण–प्रतिकर्षण बल पर दो नाभिकों के बीच की दूरी को बन्ध दूरी कहते हैं।

प्र.5. परमाणु कक्षक उत्कृष्ट गैस विन्यास क्यों चाहते हैं ?

उत्तर– उत्कृष्ट गैसें जैसे He, Ne, Ar, Kr, Xe आदि सामान्य ताप एवं दाब पर कोई क्रिया नहीं करती हैं अर्थात् सामान्य परिस्थितियों में स्वतन्त्र अवस्था में रहते हैं। इसका कारण उत्कृष्ट गैसों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का स्थायित्व है। सभी उत्कृष्ट गैसों के परमाणुओं के बाह्यतम कोश में आठ इलेक्ट्रॉन (ns^2np^6) होते हैं तथा इस विन्यास परमाणु कोई क्रिया नहीं करते हैं अर्थात् स्थायी हो जाते हैं। यही कारण है कि सभी तत्व के परमाणु अपने बाह्यतम कोश में आठ इलेक्ट्रॉन (ns^2np^6) प्राप्त करना चाहते हैं।

प्र.6. अष्टक नियम क्या है ?

उत्तर– उत्कृष्ट गैसों के अतिरिक्त अन्य तत्वों के परमाणुओं के संयोजकता कोश में आठ से कम इलेक्ट्रॉन होते हैं। ये तत्व संयोजकता इलेक्ट्रॉनों का पुनर्वितरण करके अपने आठ इलेक्ट्रॉन पूरा करके निकटस्थ उत्कृष्ट गैस जैसा स्थायी विन्यास प्राप्त करने का प्रयास करते हैं। अत: संयोजकता कोश में आठ इलेक्ट्रॉन प्राप्त करना ही **अष्टक नियम** है।

प्र.7. रासायनिक बन्ध की कॉसेल लूइस अवधारणा क्या है ?

उत्तर– कॉसल तथा लुईस वैज्ञानिकों ने संयोजकता की व्याख्या हेतु इलेक्ट्रॉनिक सिद्धान्त दिया जो निम्न अभिगृहितों पर आधारित है–

(i) किसी तत्व की संयोजकता उसके संयोजी कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन की संख्या तथा व्यवस्था पर निर्भर करती है।

(ii) प्रत्येक तत्व उत्कृष्ट गैस विन्यास के समान विन्यास प्राप्त करने की प्रवृत्ति रखता है।

(iii) उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त करने के लिए ही परमाणु इलेक्ट्रॉन (एक अथवा अधिक) को ग्रहण करता है, त्यागता है अथवा साझा करता है।

प्र.8. रासायनिक आबन्ध कितने और कौनसे प्रकार के होते हैं ?

उत्तर– रासायनिक संयोग में भाग लेने वाले परमाणुओं में इलेक्ट्रॉनों के पुनर्वितरण के आधार पर निम्न बन्ध बन सकते हैं—

1. **आयनिक या विद्युत संयोजक बंध**–जब दो परमाणु इस प्रकार संयोग करे कि एक परमाणु के संयोजक कोश से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन, दूसरे परमाणु पर पूर्णत: स्थानान्तरित हो। उदा. NaCl
2. **सहसंयोजक आबंध**–जब संयोग करने वाले परमाणुओं के मध्य एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों का साझा हो।
3. **उपसहसंयोजक आबंध**–रासायनिक संयोग से भाग लेने वाले परमाणुओं में से केवल एक परमाणु द्वारा ही साझे के इलेक्ट्रॉन युग्मों का स्थानान्तरण हो। उदा. O_3

प्र.9. CO के अणु की लूइस बिंदु संरचना लिखें।

हल:

पद 1: कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोजी इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या की गणना:

$= 4 + 6 = 10$

पद 2: CO की आधारभूत संरचना : CO

पद 3: C तथा O के बीच एक एकल आबंध बनाएँ (अर्थात् एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म लिखें)

C : O

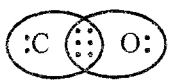
ऑक्सीजन के परमाणु पर अष्ठक पूर्ण करें।

C :Ö:

बचे हुए दो इलेक्ट्रॉन. C पर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में दर्शाएँ

:C :Ö: या :C—Ö:

परंतु इस संरचना में कार्बन का अष्टक पूर्ण नही होता है। इसलिए C तथा O के बीच बहु–आबंध की आवश्यकता होती है। इन परमाणुओं के मध्य त्रि–आबंध लिखने पर दोनो परमाणुओं के लिए अष्टक नियम का पालन हो जाता है।



या :C≡O:

प्र.10. नाइट्राइट आयन, NO_2^- के लिए 'लूइस संरचना' लिखे।

हलः

पद 1: नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या–

$5 + (2 \times 6) = 17$

इकाई ऋणावेश के लिए एक इलेक्ट्रॉन जमा करने पर इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या

$17 + 1 = 18$

पद 2: NO_2^- आयन की आधारभूत संरचना को हम इस प्रकार लिख सकते है–

O N O

पद 3: नाइट्रोजन तथा प्रत्येक ऑक्सीजन के बीच एक एक आबंध बनाने (अर्थात् एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म लिखने) तथा ऑक्सीजन के परमाणुओं के अष्टक पूर्ण करने पर नाइट्रोजन पर उपस्थित दो इलेक्ट्रॉन एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म बनाते है।

[:Ö — :N: = Ö:]⁻

चूँकि इस प्रकार नाइट्रोजन परमाणु पर अष्टक पूर्ण नही होता है। इसलिए N तथा O के बीच बहु–आबंध की आवश्यकता होती है। नाइट्रोजन तथा ऑक्सीजन के किसी एक परमाणु के बीच एक द्वि–आबंध बनाने पर हमे निम्नलिखित लुइस बिंदु संरचना प्राप्त होती है–

[Ö :: N: Ö:]⁻

या

[Ö = N̈ — Ö:]⁻ या [:Ö — N̈ = Ö]⁻

प्र.11 क्लोरीन परमाणु क्रमाक 17, की सामान्य संयोजकता कितनी है।

हलः 1 (एक)

प्र.12 अष्टक का प्रसार किस योगिक में होता है।

हलः PF_5, SF_6, IF_7, आदि।

प्र.13 अष्टक नियम की पालना कौनसे धनायन नही करते।

हलः Ti^{3+} (9 es); Mn^{2+} (13 e) Fe^{2-} (14 e) Fe^{3+} (13 es)

प्र.14 अपूर्ण अष्टक वाले योगिको के उदाहरण दीजिये।

हलः BF_3 (6 es) $ZnCl_2$ (4 es) $AlCl_3$ (6 es)

प्र.15 आभाषी अक्रिय विन्यास किस धनायन में होता है।

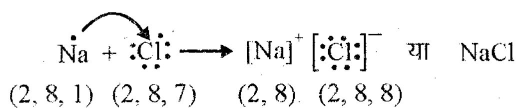
हलः Zn^{2+} (18 es); Cd^{2+} (18 es) Cu^{+} (18 es)

4.4 आयनिक या वैद्युत् संयोजक बन्ध (Ionic or Electrovalent Bond)

- एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर एक या अधिक इलेक्ट्रॉन्स के पूर्ण स्थानान्तरण के परिणामस्वरूप आयनिक या वैद्युत् संयोजक बन्ध निर्मित होता है।
- यह सामान्यतया धातु व अधातु से सम्बन्धित परमाणुओं के मध्य निर्मित होता है।
- धातु परमाणु अपने संयोजी कोश में उपस्थित एक या अधिक इलेक्ट्रान्स को त्याग देता है, जिसे अधातु परमाणु ग्रहण कर लेता है क्योकि परमाणु विद्युत् उदासीन होते है (इलेक्ट्रॉन्स व प्रोटॉन्स की संख्या बराबर होती है), इलेक्ट्रॉन खोने पर, धातु **परमाणु धनायन में बदल जाता है और इसी प्रकार से अधातु परमाणु इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर ऋणायन में** बदल जाता है।
- विपरीत आवेशित आयन्स एक दुसरे की ओर आकर्षित होते है और अधिक समीप आकर एक बन्ध का निर्माण करते है जिसे आयनिक या वैद्युत् संयोजक बन्ध कहते है। इस प्रकार आयनिक या वैद्युत् संयोजक बन्ध को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जा सकता है।
- **कूलामिक या वैद्युत् स्थैतिक आकर्षण बल जो विपरीत आवेशित आयन्स को साथ-साथ रखता है।**
- आयनिक या वैद्युत् संयोजक बन्ध वाले यौगिको को आयनिक या **वैद्युत् संयोजक यौगिक कहते है।**
- हम आयनिक बन्ध के निर्माण को निम्न उदाहरण द्वारा समझा सकते है।

(a) सोडियम क्लोराइड (NaCl) का निर्माण (Formation of sodium choride)

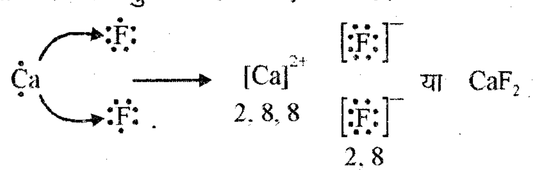
- सोडियम परमाणु (Z = 11) में केवल एक संयोजी इलेक्ट्रॉन होता है।
  (2, 8, 1)
- इसी प्रकार से क्लोरीन परमाणु (Z = 17) में सात संयोजी इलेक्ट्रॉन्स (2, 8, 7) होते है।
- सोडियम परमाणु अपना एकमात्र संयोजी इलेक्ट्रॉन त्यागकर Na^+ आयन (धनायन) में बदल जाता है। इस त्यागे गए इलेक्ट्रॉन को क्लोरीन परमाणु ग्रहण कर Cl^- आयन (ऋणायन) में बदल जाता है।
- ये दोनो आयन परस्पर आकर्षित होकर नीचे दर्शाये अनुसार NaCl बनाते है:



Na^+ आयन Ne का विन्यास रखता है जबकि Cl^- आयन Ar के विन्यास को प्रदर्शित करता है। ये दोनों अक्रिय गैस परमाणु है।

(b) कैल्शियम फ्लोराइड (CaF_2) का निर्माण (Formation of calcium fluoride)

- कैल्शियम परमाणु (Z = 20) में दो संयोजी इलेक्ट्रॉन्स (2, 8, 8, 2) होते है जबकि फ्लोरीन परमाणु (Z = 9) के संयोजी कोश (2, 7) में सात इलैक्ट्रॉन्स होते है।
- अब कैल्शियम (Ca) परमाणु दोनों संयोजी इलेक्ट्रॉन्स को त्यागना चाहता है किन्तु प्रत्येक फ्लोरीन परमाणु केवल एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की स्थिति में है, अर्थात् ये इलेक्ट्रॉन्स दो F परमाणुओं द्वारा नीचे दर्शाये अनुसार ग्रहण किए जाते है।



- Ca^{2+} आयन अक्रिय गैस आर्गन का विन्यास रखता है जबकि F^- आयन निऑन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास रखता है।
- **वैद्युत् संयोजकता (Electrovalency)**: किसी तत्व की वैद्युत् संयोजकता को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जा सकता है– **इलेक्ट्रॉन्स की वह संख्या जो आयनिक या वैद्युत् संयोजक बन्ध के निर्माण में एक परमाणु या तो त्यागता है या ग्रहण करता है।**
- वास्तव में, तत्व की विद्युत् संयोजकता एक आयनिक या विद्युत्संयोजक बंध में इसके आयनों पर इकाई आवेशों (धनात्मक या ऋणात्मक) की संख्या होती है।
- यदि इकाई आवेश धनात्मक हो, तो विद्युत् संयोजकता भी धनात्मक होती है। इसी प्रकार, विद्युत् संयोजकता ऋणात्मक होती है यदि आवेश ऋणात्मक हों।
- उदाहरण के लिए, CaF_2 में, Ca की विद्युत् संयोजकता +2 है जबकि F की –1

4.4.1 आयनिक बन्ध निर्माण को प्रभावित करने वाले कारक (Factors Influencing Ionic Bond Formation)

- हम पढ़ चुके है कि आयनिक बन्ध के निर्माण में एक परमाणु, एक या अधिक इलेक्ट्रॉन्स त्यागता है जबकि दूसरा परमाणु इन्हें ग्रहण करता है।
- परिणामस्वरूप निर्मित धनायन व ऋणायन परस्पर **वैद्युत् स्थैतिक आकर्षण बल** द्वारा आकर्षित होते है। आयनिक बन्ध का निर्माण निम्न कारकों पर निर्भर करता है।

1. आयनन एन्थैल्पी (Ionization enthalpy):

- धनायन के निर्माण में एक परमाणु इलेक्ट्रॉन्स त्यागता है, इसके लिए आयनन एन्थैल्पी की आवश्यकता होती है। हम जानते है। कि आयनन एन्थैल्पी एक विलगित गैसीय परमाणु के सबसे ढीले बंधे इलेक्ट्रॉन को हटाने के लिए आवश्यक ऊर्जा की मात्रा होती है।
- कम आयनन एन्थैल्पी की आवश्यता होने पर धनायन का निर्माण सरलता से होगा। *s*-ब्लॉक में उपस्थित क्षार धातुएँ व क्षारीय मृदा धातुएँ सामान्यतया धनायन का निर्माण करती है क्योकि इनकी आयनन एन्थैल्पीज अपेक्षाकृत कम होती है।

2. इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी (Electron gain enthalpy): धनायन निर्माण में मुक्त इलेक्ट्रॉन्स आयनिक बन्ध निर्माण में भाग ले रहे अन्य परमाणु द्वारा ग्रहण कर लिये जाते है।

- परमाणु की इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने की प्रकृति **इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी** पर निर्भर करती है। जब विलगित परमाणु एक इलेक्ट्रॉन लेकर ऋणायन बनाता है तो मुक्त हुई ऊर्जा के रूप में इसे परिभाषित किया जा सकता है।
- इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी उच्चतर होने पर ऋणायन का निर्माण सरलता से होगा। वर्ग 17 में उपस्थित हैलोजन ऋणायन बनाने की सर्वाधिक प्रवृति रखते है क्योकि इनकी इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी उच्च होती है।
- ऑक्सीजन परिवार (वर्ग 16) के सदस्य जैसे–ऑक्सीजन भी ऋणायन बनाते है लेकिन यह आसान नही है क्योकि द्विसंयोजी ऋणायन (O^{2-}) बनाने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

3. जालक ऊर्जा या एन्थैल्पी (Lattice energy or enthalpy): आयनिक यौगिक क्रिस्टलीय ठोस रूप में होते है और यह व्यवस्था क्रिस्टल जालक कहलाती है। चूँकि आयन्स आवेशित स्पीशीज होते है इसलिए आयन्स के आकर्षण में मुक्त हुई ऊर्जा को **जालक ऊर्जा** कहते है। इसे निम्न प्रकार से परिभाषित कर सकते है।
इसे U से प्रदर्शित करते है।

$$A^+(g) + B^-(g) \rightarrow A^+B^-(s) + \text{जालक ऊर्जा (U)}$$

इस प्रकार जालक ऊर्जा का परिमाण उच्च होने पर आयनिक बन्ध या आयनिक यौगिक का स्थायित्व अधिक होगा। जालक ऊर्जा निम्नलिखित कारकों पर निर्भर करती है:

(a) आयन्स का आकार (Size of the ions): आयन्स का आकार जालक ऊर्जा को प्रभावित करता है। आकार छोटा होने पर, अन्तरा नाभिकीय दूरी कम होगी और इस प्रकार जालक ऊर्जा अधिक होगी। उदाहरण के लिए NaCl की जालक ऊर्जा (769.8 k J Mol^{-1}), KCl की ऊर्जा (698.7 k J mol^{-1}) से अधिक होती है। क्योकि Na^+ आयन की त्रिज्या (95 pm) K^+ आयन की त्रिज्या (133 pm) की तुलना में कम होती है।

(b) आयन्स पर आवेश (Charge on the ions): आयन्स पर आवेश का परिमाण अधिक होने पर अन्तरा आयनिक आकर्षण अधिक होगा और इस प्रकार जालक ऊर्जा का मान अधिक होगा। इस प्रकार यदि जालक ऊर्जा व इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी का परिमाण आवश्यक आयनन एन्थैल्पी की तुलना मे उच्च होता है। तभी एक स्थायी रासायनिक बन्ध का निर्माण होगा। यदि ये कम हो तो बन्ध का निर्माण नही होगा।

(c) क्रिस्टल संरचना–आयनिक बन्धों में क्रिस्टल संरचना जितनी अधिक सुसंकुलित अथवा व्यवस्थित होगी जालक ऊर्जा का मान उतना अधिक होगा।

(d) आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास–आयनों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के द्वारा धनायनों तथा ऋणायनों के स्थायित्व तथा जालक ऊर्जा की व्याख्या की जा सकती है।

(e) क्रिस्टल में सहसंयोजी गुण-आयनिक बन्धों में सहसंयोजकता का प्रतिशत जालक ऊर्जा को प्रभावित करती है।

- जालक ऊर्जा का मान मेडुलंग समीकरण से परिकलित कर सकते हैं। प्रायोगिक रूप से जालक ऊर्जा का मान बोर्न–हेबर चक्र द्वारा ज्ञात किया जा सकता है-
- मेडुलंग समीकरण के अनुसार-

$$U = \frac{N_A Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

N = आवागाद्रो संख्या | Z_1 Z_2 = आयनिक आवेश
A = मेडुलंग स्थिरांक | r_0 = आयनों के मध्य की दूरी
e = इलेक्ट्रॉन का आवेश | n = बोर्न घातांक

ε_0 = Permittivity of free space

मान = 8.854×10^{-12} c^2 J^{-1} m^{-1}

- कुछ यौगिकों के मेडुलंग स्थिरांक

संरचना प्रकार (उपसहसंयोजन संख्या)	मेडुलंग स्थिरांक A
रॉक साल्ट NaCl (6)	1.748
CsCl (6)	1.763
वुर्टजाइट ZnS, FeS(4)	1.641
स्फेलेराइट ZnS (4)	1.638
फ्लुओराइट CaF_2 (8)	5.039
रुटाईल TiO_2 (6)	4.816

- बोर्न स्थिरांक को निम्न सूत्र द्वारा परिकलित किया जा सकता है-

$$B = -\frac{Ae^2 Z^+ Z^- r^{n-1}}{4\pi\varepsilon_0 N}$$

बोर्न घातांक का मान Born-Lande के समीकरण से ज्ञात किया जा सकता है। इसका मान 5 से 12 के मध्य ठोस पदार्थ की संपीड्यता (Compressibility) पर निर्भर करता है। बोर्न घातांक का मान आयन के बाह्य कोश इलेक्ट्रॉनिय विन्यास पर निर्भर करता है।

आयनन विन्यास तत्व	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu^+	9
Kr, Ag^+	10
Xe, Au^+	12

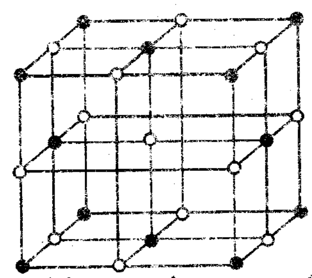
4.4.2 आयनिक यौगिको के सामान्य अभिलक्षण (Genral Characteristics of Inonic Compounds)

आयनिक यौगिकों के सामान्य अभिलक्षणों का संक्षिप्त विवरण निम्न है–

1. **भौतिक अवस्था (Physical State):** आयनिक यौगिक सामान्यतया क्रिस्टलीय ठोस अवस्था मे होते है जिनमें विपरीत आवेशित आयन अन्तरिक्ष में बिल्कुल पास–पास होते है। इस व्यवस्था को **क्रिस्टल जालक** कहा जाता है।

- जालक की प्रकृति आयनों के आकार और आवेश पर निर्भर करती है। ध्यान रखें कि आयनिक यौगिक अन्य गैसीय अणुओं की तरह एकाकी अणुओं के रूप में नही पाए जाते है जैसे H_2, N_2, O_2 आदि। ये आयनों के जाल तंत्र में उपस्थित रहते है। सोडियम क्लोराइड (रॉक साल्ट) का क्रिस्टल जालक चित्र 4.1 में दर्शाया गया है।

इस घन संरचना में पाया जाता है कि एक Na^+ आयन छः (6) Cl^- आयनों में तथा प्रत्येक Cl^- आयन छ (6) Na^+ से घिरा रहता है। समन्वय संख्या 6।



चित्र 4.1 सोडियम क्लोराइड का क्रिस्टल जालक

2. **गलनांक एवम् क्वथनांक (Melting and boiling points):** आयनिक यौगिकों में आयनों के मध्य प्रबल स्थिर वैद्युत आकर्षण बल होता है जिसके कारण क्रिस्टल जालकों को तोड़ने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। प्रबल अन्तरा आयनिक बलों की उपस्थिति के कारण आयनिक यौगिको के गलनांक व क्वथनांक सामान्यतः उच्च होते है। बंध में आयनिक गुणों की वृद्धि के साथ गलनांक व क्वथनांक में वृद्धि होती है।

सोडियम के हैलाइड तथा द्वितीय समूह के ऑक्साइडों में गलनांक और क्वथनांक का क्रम निम्न हैं–

NaF > NaCl > NaBr > NaI

MgO > CaO > BaO

3. **विद्युत् चालकता (Electrical conductivity):** आयन्स की गति के कारण आयनिक यौगिकों में विद्युत् चालकता पायी जाती है। ठोस अवस्था मे आयन्स की गतिशीलता पूर्णतया

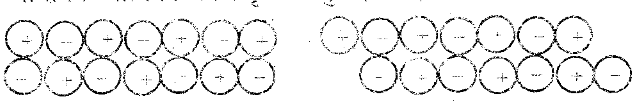
शून्य होने के कारण ये विद्युत् के अल्प चालक होते है। ये यौगिक या तो द्रवित अवस्था में या ये जल में या किसी दूसरे ध्रुवीय विलायक (Poalr solvent) में घुल जाते है, तब चालकता दर्शाते है क्योंकि इस अवस्था में इनमें निश्चित व्यवस्था समाप्त हो जाती है तथा आयन्स स्वतंत्र रूप से गति कर सकते है।

4. **विलेयता (Solubility)**: आयनिक या वैद्युत संयोजक यौगिक सामान्यतः ध्रुवीय विलायकों जैसे जल में घुल जाते है। वास्तव में इस प्रकार के विलायकों में ध्रुवीय अणु क्रिस्टलीय ठोसों में आयन्स के साथ अन्तःक्रिया कर लेते है जिसके परिणामस्वरूप ऊर्जा मुक्त होती है। यदि विलायक जल हो तो मुक्त हुई इस ऊर्जा को **जलयोजन ऊर्जा (Hydration energy)** कहते है। आयनिक यौगिक कार्बनिक विलायकों जैसे बेन्जीन, कार्बन टेट्राक्लोराइड आदि में नही घुलते है क्योंकि ये अध्रुवीय प्रकृति के होते है।

5. **आयनिक अभिक्रियाएँ (Ionic reactions)**: आयनिक यौगिक आयन्स के द्वारा आपस में अभिक्रिया करते है जिनका निर्माण विलयन में होता है। इसलिए आयनिक अभिक्रियाएँ वे है जो कि तीव्र गति से तथा विशिष्ट परिस्थितियों की आवश्यकता के बिना ही सम्पन्न होती है। उदाहरण के लिए जब NaCl व $AgNO_3$ के जलीय विलयन को मिलाया जाता है। तो AgCl का श्वेत अवक्षेप तुरन्त ही बन जाता है।

$$Na^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \rightarrow Ag^+Cl^- \downarrow NaNO_3$$

6. **कठोरता और भंगुर प्रकृति**- आयनिक यौगिकों के क्रिस्टल में आयन एक निश्चित व्यवस्था में रहते हैं जिसमें प्रत्येक आयन विपरीत आवेशित आयनों से घिरा रहता है। जब बाह्य बल लगाया जाता है तो समान आवेश वाले आयन एक दूसरे के समीप आ जाते हैं तथा प्रतिकर्षण बढ़ता है, इससे क्रिस्टल में विकृति उत्पन्न हो जाती है। इसी कारण आयनिक यौगिकों की प्रकृति भंगुर होती है।



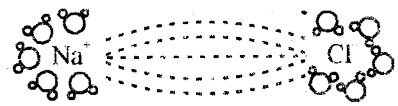
बल भंगुर प्रकृति

7. आयनिक बन्ध अदिशात्मक होते हैं अतः यह त्रिविम समावयवता प्रदर्शित नहीं करते हैं जैसे कि ज्यामितीय समावयवता एवं प्रकाशीय समावयवता।

8. **समरूपता**- आयनिक यौगिक समरूपता प्रदर्शित करते हैं। इससे धनायन तथा ऋणायन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास समान होते हैं। उदा. MgO तथा NaF समरूपता दर्शाते हैं जहाँ Mg^{2+}, O^{2-}, F^- का e^- विन्यास समान है।

4.4.3 विलेयता

- आयनिक यौगिक/वैद्युत सहसंयोजक यौगिक, ध्रुवीय विलायकों [जल, द्रव NH_3] में धुलनशील होते है। लेकिन अध्रुवीय विलायकों [C_6H_6, CCl_4, CS_2] में अघुलनशील होते हैं।
- जब किसी आयनिक यौगिक को ध्रुवीय विलायक जैसे जल में डाला जाता है तो विलायक अणु यौगिकों के आयनों के मध्य आ जाते हैं। तथा यौगिक के आयनों पर आकर्षण बल लगाते हैं।
- विलायक अणु का ऋणावेशित सिरा यौगिक के धनायन की ओर जबकि विलायक अणु का धनावेशित सिरा यौगिक के ऋणायन की ओर आकर्षित होता है। इस प्रकार आयनिक यौगिकों के आयन पृथक हो जाते हैं
- इस प्रकार पृथक आयनों को विलायक के अणु चारों ओर से घेर लेते हैं। इस प्रक्रिया को **विलायकन** (Solvation) कहते हैं। इस प्रक्रिया में मुक्त हुई ऊर्जा **विलायकन ऊर्जा** (Solvation energy) कहलाती है। यदि विलायक जल है तो यह ऊर्जा **जल योजन ऊर्जा** (Hydration energy) कहलाती है।



आयनों का जल योजन

- विलायकन ऊर्जा यौगिकों की जालक ऊर्जा पर निर्भर करती है अगर जालक ऊर्जा अधिक होगी तो विलायकन ऊर्जा का मान कम होगा, क्योंकि आयनों को पृथक करने के लिए अधिक ऊर्जा को आवश्यकता होगी।

4.4.3.1 विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक

1. आयनिक यौगिक ऐसे विलायकों में घुलनशील होते हैं जिनका परावैद्युतांक (Dielectric constant) उच्च होता है। परावैद्युतांक किसी आयनिक यौगिक के स्थिर वैद्युत आकर्षण को कम कर देता है। विलायक के पैरा वैद्युतांक का मान बढ़ने पर यौगिक की विलेयता बढ़ती है। जल का परावैद्युतांक उच्च (80) होने के कारण यह आयनिक यौगिकों के लिए अच्छा विलायक है।

- जालक ऊर्जा $\propto \frac{1}{r_+ + r_-}$ धनायन की त्रिज्या स्थिर रखने पर, जालक ऊर्जा का मान ऋणायन की त्रिज्या बढ़ने पर कम होता है। अतः जल में LiX की विलेयता का क्रम इस प्रकार होता है।

  LiF < LiCl < LiBr < LiI

- विलायकन ऊर्जा $\propto \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$ ऋणायन की त्रिज्या स्थिर रखने पर, विलायकन ऊर्जा का मान धनायन की त्रिज्या बढ़ने पर कम होता है। अतः जल में MSO_4 की विलेयता का क्रम इस प्रकार होता है।

  $BeSO_4 > MgSO_4 > CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4$

4.4.4 जालक एन्थैल्पी (Lattical Enthalpy)

- किसी आयनिक ठोस के एक मोल यौगिक को गैसीय अवस्था में संघटक आयनों में पृथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा या गैसीय अवस्था में संघटक आयनों द्वारा एक मोल आयनिक यौगिक के निर्माण में मुक्त हुई ऊर्जा को जालक एन्थैल्पी कहते हैं।
- किसी आयनिक यौगिक की जालक ऊर्जा का मान अधिक ऋणात्मक होने पर अणु का स्थायित्व बढ़ता है। अतः आयनिक क्रिस्टल बनने में जालक ऊर्जा का मान अधिक होगा।

- जालक ऊर्जा का मान आयनों के आकार तथा आवेश पर निर्भर करता है।

(a) जालक ऊर्जा $\propto \frac{1}{r_+ + r_-}$ जहाँ r_+ तथा r_- क्रमशः धनायन व ऋणायन की त्रिज्याऐं हैं। आयनों का आकार जितना छोटा होगा जालक ऊर्जा का मान उतना ही अधिक होता है।

NaCl की जालक ऊर्जा > KCl की जालक ऊर्जा
769.8 kJ mol^{-1} 698.7 kJ mol^{-1}

(b) आयनों पर आवेश जितना अधिक होगा जालक ऊर्जा का मान भी उतना ही अधिक होता है।

FeO > Fe_2O_3
की जालक ऊर्जा की जालक ऊर्जा

अभ्यास 4.2

प्र.1. सोडियम क्लोराइड के निर्माण को समझाइये।

प्र.2. आयनिक बन्ध के निर्माण को प्रभावित करने वाले कारक बताइये।

प्र.3. निम्न के बारे में बताइये–
(i) आयनन एन्थैल्पी
(ii) इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी
(iii) जालक ऊर्जा एन्थैल्पी
(iv) जल योजन ऊर्जा

प्र.4. आयनिक यौगिकों के सामान्य गुणों का वर्णन कीजिये।

प्र.5. आबन्धन लम्बाई किसे कहते हैं?

प्र.6. आबन्ध लम्बाई को प्रभावित करने वाले कारक कौन–कौनसे हैं? समझाइये।

प्र.7. निम्न को आबन्धन लम्बाई के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजियै।
(a) H – F, H – I, H – Cl व HBr
(b) A ≡ A, A – A, A = A
(c) CH_4, H_2O, NH_3, HF
(d) C – C, C ≡ C, C = C
(e) ≡ C – C ≡, = C – C =, – C – C –
(f) ≡C – H, – C – H, =C – H
(g) CH_3–Cl, CH_2 = CH – Cl, C_6H_5–Cl

प्र.8. आबन्ध कोण किसे कहते हैं? समझाइये।

प्र.9. आबन्ध कोण को संकरण अवस्था पर समझाइये।

प्र.10. आबन्ध कोणको एकांकी e युग्म की संख्या के आधार पर समझाइये।

प्र.11. निम्न को आबन्ध कोण के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।
(a) CH_4, H_2O, NH_3
(b) NF_3, NBr_3, NI_3, NCl_3
(c) OF_2 Br_2O Cl_2O I_2O
(d) NH_3 PH_3 AsH_3 BiH_3 SbH_3
(e) CH_3–CH_3, CH ≡ CH CH_2 = CH_2

प्र.12. आबन्ध एन्थैल्पी किसे कहते हैं? समझाइये।

प्र.13. निम्न यौगिकों को आबन्ध एन्थैल्पी के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।
(a) HF, H-1, HBr, HCl
(b) C–H, N–H, O–H, F–H
(c) C–C, C ≡ C, C = C
(d) C ≡ N, C = N, C–N

प्र.14. आबन्ध कोटि किसे कहते हैं? उदाहरण की सहायता से समझाइये।

प्र.15. निम्न यौगिकों में आबन्ध कोटि बताइये।
(a) H_2 अणु में
(b) O_2 अणु में
(c) N_2 अणु में
(d) Cl_2 अणु में
(e) CO अणु में

प्र.16. आबन्ध कोटि का आबन्ध लम्बाई व आबन्ध एन्थैल्पी पर क्या प्रभाव पड़ता है?

प्र.17. अनुनाद किसे कहते हैं? समझाइये।

प्र.18. अनुनादी संरचनायें लिखने के लिये अनुकूल परिस्थितियां बताइये।

प्र.19. निम्न यौगिकों व आयनों की अनुनादी संरचनायें बताइये।
(i) CO_2 (ii) CO_3^{2-} (iii) N_3H (iv) C_6H_6 (v) SO_4^{2-} (vi) NO_3^-

प्र.20. अनुनादी ऊर्जा को समझाइये।

उत्तर 4.2

1. •Na परमाणु में एक संयोजी इलेक्ट्रॉन होता है। (2.8.1)
•Cl परमाणु में सात संयोजी इलेक्ट्रॉन्स होते हैं। (2.8.7)
•Na परमाणु अपना एक e त्याग कर Na^+ धनायन बनाता है।
•Cl परमाणु Na परमाणु द्वारा त्यागे गये e को ग्रहण कर Cl^- ऋणायन बनाता है।
इस प्रकार NaCl का निर्माण होता है– Na^+ [2, 8] $[:\ddot{C}l:]^-$ [2, 8, 8]
2. पृष्ठ संख्या 4.7 पर बिन्दु 4.4.1 देखें।
3. (i) पृष्ठ संख्या 4.7 पर बिन्दु 4.4.1 का (1) भाग देखें
(ii) पृष्ठ संख्या 4.7 पर बिन्दु 4.4.1 का (2) भाग देखें
(iii) पृष्ठ संख्या 4.7 पर बिन्दु 4.4.1 का (3) भाग देखें
(iv) पृष्ठ संख्या 4.9 पर बिन्दु 4.4.3 का भाग देखें
4. पृष्ठ संख्या 4.8 पर बिन्दु 4.4.2 देखें।
5. पृष्ठ संख्या 4.11 पर बिन्दु 4.7.1 देखें।

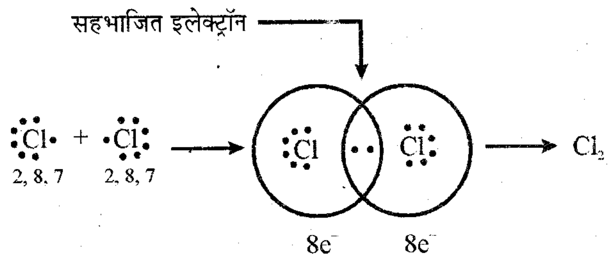
6. पृष्ठ संख्या 4.11 पर बिन्दु 4.7.1 देखें।
7. (a) H–F < H–Cl < H–Br < H–I
 (b) $A \equiv A < A = A < A - A$
 (c) $HF < H_2O < NH_3 < CH_4$
 (d) $C \equiv C < C = C < C - C$
 (e) $\underset{sp}{\equiv C} - \underset{sp}{C \equiv} < \underset{sp^2}{= C} - \underset{sp^2}{C =} < \underset{sp^3}{- C} - \underset{sp^3}{C -}$
 (f) $\equiv C - H < = C - H < -C - H$
 (g) $C_6H_5 - Cl < CH_2 = CH - Cl < CH_3 - Cl$
8. पृष्ठ संख्या 4.12 पर बिन्दु 4.7.2 देखें।
9. आबन्ध कोण संकरण अवस्था पर निर्भर करता है।
 sp संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 180° होता है।
 $BeCl_2$, BeF_2 $CH \equiv CH$
 sp^2 संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 120° होता है।
 BF_3 SO_3, $CH_2 = CH_2$ में
 sp^3 संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 109°28' होता है। CH_4, BF_4^-, CF_4
 dsp^2 संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 90° होता है। $[Ni(CN)_4]^{2-}$
 sp^3d^2 संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 90° होता है।
10. आबन्ध कोण को एकांकी e युग्म की संख्या बढ़ने पर आबन्ध कोण घटता है। [संकरण अवस्था समान हो।]

	CH_4	NH_3	H_2O
संकरण अवस्था	sp^3	sp^3	sp^3
एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म	O	1	2
बन्ध कोण	109°28'	107°	104.5°

11. (a) $H_2O < NH_3 < CH_4$ (एकांकी e युग्म पर)
 (b) $NF_3 < NCl_3 < NBr_3 < NI_3$ (हैलोजन तत्व के आकार)
 (c) $OF_2 < Cl_2O < Br_2O < I_2O$ (हैलोजन तत्वों के आकार)
 (d) $BiH_3 < SbH_3 < AsH_3 < PH_3 < NH_3$ (विद्युतऋणता पर)
 (e) $CH_3–CH_3 < CH_2 = CH_2 < CH \equiv CH$ [संकरण अवस्था पर]
12. पृष्ठ संख्या 4.15 पर बिन्दु 4.7.3 देखें।
13. (a) H–I < H–Br < H–Cl < H–F
 (b) C–H < N–H < O–H < H–F
 (c) $C–C < C = C < C \equiv C$
 (d) $C–N < C = N < C \equiv N$
14. पृष्ठ संख्या 4.13 पर बिन्दु 4.7.4 देखें।
15. (a) H_2 अणु को H–H लिखते हैं यहां H परमाणुओं के मध्य एक–एकल बन्ध है अतः आबन्ध कोटि (1) होगी।
 (b) O_2 अणु को O = O लिखते हैं यहां ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य द्विबन्धन है अतः O_2 अणु की आबन्ध कोटि (2) है।
 (c) N_2 अणु को $N \equiv N$ लिखते हैं यहां नाइट्रोजन परमाणुओं के मध्य त्रिबन्ध है अतः N_2 अणु की आबन्ध कोटि (3) है।
 (d) Cl_2 को Cl – Cl आबन्ध कोटि (1) है।
 (e) CO → $C \overset{\leftarrow}{\equiv} O$ आबन्ध कोटि (3) है।
16. आबन्ध लम्बाई $\propto \frac{1}{\text{आबन्ध कोटि}}$
 आबन्ध कोटि के बढ़ने पर आबन्ध लम्बाई घटती है।
 आबन्ध एन्थैल्पी $\propto$ आबन्धन कोटि के बढ़ने पर आबन्ध एन्थैल्पी बढ़ती है।
17. पृष्ठ संख्या 4.14 पर बिन्दु 4.8 देखें।
18. पृष्ठ संख्या 4.15 पर बिन्दु 4.8 का भाग देखें।
19. (i) से (vi) तक को पृष्ठ संख्या 4.16 पर देखें।
20. पष्ठ संख्या 4.16 पर देखें।

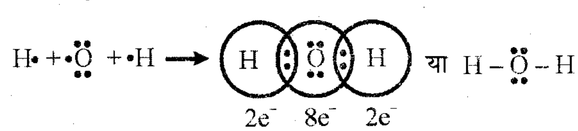
4.5 सहसंयोजक बन्ध (Covalent Bond)

- सन् 1919 में *लैंगम्यूर* ने वैज्ञानिक लुइस की स्थिर घनीय अष्टक की अवधारणा में कुछ संशोधन किया तथा इन्होंने बताया कि दो समान अथवा विभिन्न परमाणुओं के मध्य अपना अष्टक [8 es] या द्विक [2 es] पूरा करने के लिये इलेक्ट्रॉनों की पारस्परिक साझेदारी से बनने वाले आबन्ध, **सहसंयोजक बन्ध** कहलाता है।
- *लैंगम्यूर लुइस* के सिद्धांत को हम Cl_2 अणु को लेकर समझा सकते है। क्लोरीन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[Ne]3s^2\ 3p^5$ है अर्थात् ऑर्गन के विन्यास को प्राप्त करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन की कमी है। Cl_2 अणु के बनने की प्रक्रिया में दोनों क्लोरीन परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म में एक-एक इलेक्ट्रॉन का योगदान करते हैं तथा अपने निकटतम उत्कृष्ट गैस (ऑर्गन) का अष्टक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

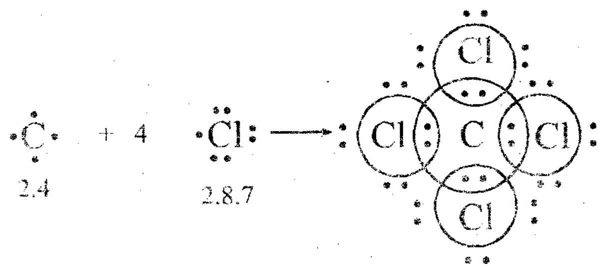


क्लोरीन अणु की लुइस बिन्दु संरचना

- प्रत्येक सहसंयोजक आबंध का निर्माण परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप होता है।
- संयुक्त होने वाला प्रत्येक परमाणु सहभाजित युग्म में कम से कम एक इलेक्ट्रॉन का योगदान देता है।
- संयुक्त होने वाले परमाणु सहभाजन के फलस्वरूप अपने बाह्यतम कोश में उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त कर लेते है।

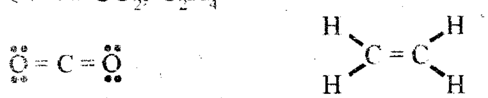


जल के अणु में H- परमाणु सहभाजन द्वारा इलेक्ट्रॉनों का ड्यूप्लेट (द्विक) (He विन्यास) पूरा करते हैं तथा O परमाणु अष्टक (Ne-विन्यास) पूरा करते हैं।

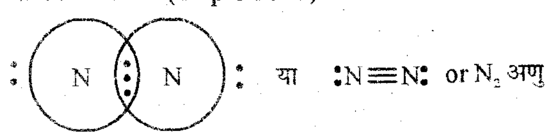


CCl_4 के अणु की संख्या

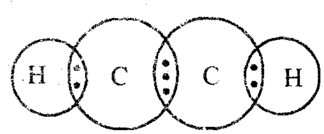
- इस प्रकार CCl_4 में C व चारों Cl परमाणु बाह्यतम कोश पूर्ण कर अष्टक प्राप्त करते है।
- लुइस ने कई यौगिकों में परमाणुओं के बीच बहु-आबंध (Multiple bond) की अवधारणा को भी समझाया।
- जब दो परमाणु एक e^- युग्म द्वारा संयुग्मित होते हैं तो यौगिक एकल सहसंयोजी आबंध (Single covalent bond) द्वारा आबंधित कहलाते हैं। जैसे H_2O, CCl_4, CH_4, NH_3
- दो परमाणुओं के मध्य यदि दो इलेक्ट्रॉन युग्म का सहभाजन होता है तो उनके बीच का सहसंयोजी आबंधन द्विआबंध (Double bond) कहलाता है। जैसे CO_2, C_2H_4



- जब संयुग्मित परमाणु तीन इलेक्ट्रॉन युग्म सहभाजित करते हैं तो उनके बीच त्रि-आबंध (Triple bond) बनता है।



$H-C\equiv C-H$ or C_2H_2 अणु



4.5.1 सरल अणुओं का लुइस निरूपण

लुइस संरचना के आधार पर अणु के विरचन (Formation) तथा उसके गुणों को समझने में बहुत सहायता मिलती है अत: अणुओं की लुइस बिन्दु संरचनाऐं बहुत सी कमियों के बावजूद भी अत्यन्त उपयोगी होती हैं। इन्हें लिखने के लिए निम्नलिखित पद होते हैं-

1. अणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या सभी परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या को जोड़ कर ज्ञात की जा सकती है। उदाहरण- SO_3 में कुल संयोजकता इलेक्ट्रॉन 24 होते हैं। (6 सल्फर परमाणु के तथा 6 × 3 = 18 ऑक्सीजन परमाणु के)
2. ऋणायनों के लिये प्रति ऋण आवेश एक इलेक्ट्रॉन जोड़ दिया जाता है तथा धनायनों के लिए प्रति धन आवेश एक इलेक्ट्रॉन घटा दिया जाता है। उदाहरण - CN^- के लिए संयोजकता इलेक्ट्रॉन = (4 + 5) + 1 = 10 तथा NH_4^+ के लिए संयोजकता इलेक्ट्रॉन (5 + 4 − 1) = 8 होते है।
3. अधिकतम विद्युतधनी तत्त्व को केन्द्र में रखकर आधारभूत संरचना तैयार की जाती है। उदाहरण- PCl_5 में फास्फोरस अधिकतम विद्युतधनी तत्त्व हैं। (बहुपरमाणवीय अणुओं में हाइड्रोजन तथा फ्लोरीन तत्त्व को कभी भी केन्द्रीय परमाणु के रूप नहीं चुना जाता है।)
4. केन्द्रीय परमाणु तथा चारों ओर के परमाणुओं के बीच एकल बन्ध बनाने के लिए संयोजकता इलेक्ट्रॉन युग्म रखे जाते हैं।
   उदाहरण-H : O : H
5. एकल बन्ध के लिए दो इलेक्ट्रॉन रखने के बाद बचे हुए इलेक्ट्रॉनों (क) एकाकी इलेक्ट्रॉन के रूप में व (ख) को द्विबन्ध या त्रिबन्ध बनाने में काम लेते हैं या जिससे प्रत्येक परमाणु का अष्टक पूर्ण हो जाये।

उदा.4.1 नाइट्राइट (NO_2^-) आयन के लिए लुइस बिन्दु संरचना लिखे।

हल- पद 1 व 2- (NO_2^-) आयन में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या = 5 + (6 × 2) + 1 = 18

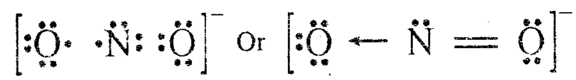
पद 3- NO_2^- के लिए आधारभूत संरचना - O N O

पद 4- O तथा N और N तथा O के बीच एकल आबंध (एक सहभाजित युग्म) रखने पर-

[O : N : O] या [O - N - O]

पद 5 (क) एकाकी इलेक्ट्रॉन लगाने पर

पद 5 (ख) N का अष्टक पूर्ण करने के लिए आवश्यक बहु आबंध बनाने पर हमें (NO_2^-) आयन की निम्नलिखित लुइस बिन्दु संरचना प्राप्त होती है।



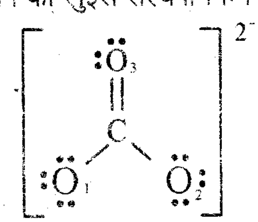
4.5.2 औपचारिक आवेश (Formal Charge)

- बहुपरमाणुक आयनों में सम्पूर्ण आवेश किसी विशेष परमाणु पर उपस्थित न होकर पूरे आयन पर स्थित होता है। जैसे $[CO_3]^{2-}$, $[ClO_4]^-$ बहुपरमाणुक अणु या आयन के किसी विशेष परमाणु पर उपस्थित आवेश को औपचारिक आवेश कहते हैं।

$$\begin{bmatrix}\text{लुईस संरचना में}\\ \text{किसी परमाणु पर}\\ \text{फार्मल आवेश}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{मुक्त परमाणु में}\\ \text{संयोजकता es}^-\\ \text{की कुल संख्या}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{अनाबन्धी es}^-\\ \text{की कुल संख्या}\end{bmatrix} - 1/2 \begin{bmatrix}\text{आबन्धी es}^-\\ \text{की कुल संख्या}\end{bmatrix}$$

उदा.4.2 CO_3^{2-} आयन के प्रत्येक परमाणु पर फार्मल आवेश की गणना कीजिये।

हल- CO_3^{2-} आयन की लुइस संरचना निम्न प्रकार से है-



C परमाणु पर फार्मल आवेश = [4 - 0 - (1/2 × 8)] = 0

O^1 और O^2 परमाणु पर फार्मल आवेश = [6–6– (1/2 × 2)] = –1

O^3 परमाणु पर फार्मल आवेश = [6 – 4 – (1/2×4)] = 0

कार्बोनेट आयन पर कुल आवेश = 0 + (–1) + (–1) + 0 = –2

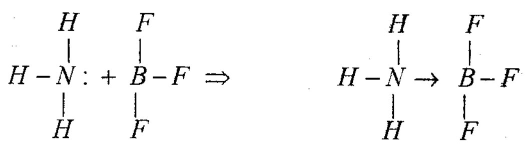
सहसंयोजक यौगिकों के सामान्य लक्षण

1. सहसंयोजी यौगिक सामान्यतः गैस या द्रव होते हैं क्योंकि ये अणु दुर्बल वान्डरवाल बल (Vander Wall's Force) द्वारा जुडे होते है। कुछ उच्च आणविक द्रव्यमान वाले अणु ठोस भी होते हैं।
2. सह संयोजक बन्ध की प्रकृति दिशात्मक होती है इस कारण अणुओं की निश्चित आकृति होती है तथा समावयवता प्रदर्शित करते हैं।
3. सहसंयोजक अणुओं के गलनांक व क्वथनांक निम्न होते हैं, ये अधिक वाष्पशील होते है।
4. सहसंयोजक यौगिक कार्बनिक विलायकों में आसानी से घुल जाते हैं किन्तु जल में अघुलनशील होते हैं।
5. सह संयोजक यौगिक विद्युत के कुचालक होते हैं क्योंकि जलीय अवस्था में या गलित अवस्था में कोई आयन या मुक्त इलेक्ट्रॉन नहीं होते हैं। (अपवाद- ग्रेफाइट)।
6. सहसंयोजक यौगिकों के बीच अभिक्रियाएं आणविक तथा धीमी होती है।

4.6 उपसहसंयोजक बन्ध (Co-ordinate Bond)

- **उपसहसंयोजक बन्ध**–यह विशेष प्रकार का सहसंयोजक बन्ध है जिसमें दो परमाणु साझे के इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा बंधे रहते हैं। यहाँ बन्ध बनाने वाले दोनों इलेक्ट्रॉन केवल एक ही परमाणु द्वारा दिये जाते हैं। इस प्रकार उपसहसंयोजक बन्ध में इलेक्ट्रॉनों के एक एकांकी युग्म की एकतरफा साझेदारी होती है। वह परमाणु जो इलेक्ट्रॉन युग्म देता है **दाता** (domor) कहलाता है तथा परमाणु जो इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण करता है **ग्राही** (acceptor) कहलाता है। उपसहसंयोजक बन्ध को कभी-कभी अर्द्धध्रुवीय अथवा दाता (dative) बन्ध भी कहते हैं। इसे तीर के निशान (→) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जो कि दाता से ग्राही की ओर निर्देशित रहता है।

उदाहरण-



(e^- युग्म दाता) (e^- युग्म ग्राही) (उपसहसंयोजक यौगिक)

उपसहसंयोजक यौगिकों के अभिलाक्षणिक गुण

(i) गलनांक एवं क्वथनांक–इनके गलनांक एवं क्वथनांक शुद्ध आयनिक यौगिकों से कम तथा शुद्ध सहसंयोजक यौगिकों से अधिक होता है।

(ii) घुलनशीलता–यह ध्रुवीय विलायकों में अत्यन्त कम घुलनशील तथा कार्बनिक विलायकों में शीघ्रता से घुलते हैं।

(iii) बन्ध की प्रकृति–ये बन्ध दृढ़ तथा दिशात्मक होते हैं अंतः उपसहसंयोजी यौगिक समावयवता प्रदर्शित करते हैं।

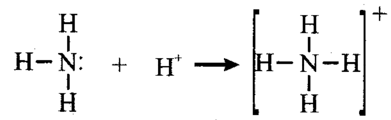
(iv) विद्युत चालकता–ये विद्युत के अच्छे चालक नहीं है। इनमें विलेय अवस्था तथा गतिज अवस्था में भी विद्युत का चालन नहीं हो पाता है।

(v) परावैद्युतांक मान–ऐसे यौगिक जिनमें उपसहसंयोजी बंध होता है उनके परावैद्युत स्थिरांक का मान उच्च होता है।

उदा. (i) $H_3N: + BF_3 \rightarrow [H_3N:\rightarrow BF_3]$

दाता (लुइस क्षार) ग्राही (लुइस अम्ल) योगात्पाद

(ii) अमोनियम आयन $[NH_4^+]$



लुइस अम्ल

(iii) सल्फर डाईआक्साइड (SO_2)

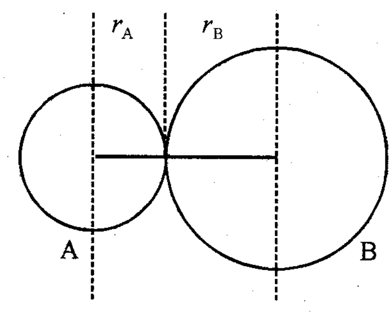
:Ö::S̈: → Ö:→O = S→O

4.7 आबन्ध प्राचाल (Bond Parameters)

- दो बान्धित परमाणुओं के मध्य बने बन्ध की लम्बाई, बन्ध की ऊर्जा, बन्ध कोण, आबन्ध कोटि व अनुनाद संरचनाओं व आबन्ध ध्रुवणता के बारे में ज्ञान अर्जित करेगे।

4.7.1 आबन्ध लम्बाई (Bond Length)

- किसी अणु के आबन्धित परमाणुओं के नाभिकों के मध्य साम्यावस्था दूरी **आबन्ध लम्बाई** कहलाती है। इसे A° या pm (पिकोमीटर) के द्वारा प्रदर्शित करते हैं।



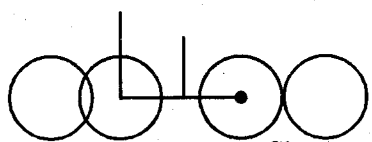
आबन्धित लम्बाई

चित्रः सहसंयोजी अणु AB में आबन्ध लम्बाई

- आबन्ध लम्बाई को स्पेक्ट्रमी. एक्स किरण विवर्तन तथा इलेक्ट्रॉन विवर्तन विधियों की सहायता से ज्ञात करते है।
- दो बन्धित परमाणुओं के मध्य बन्ध लम्बाई, प्रायः दोनो बन्धित परमाणुओं की सह संयोजक त्रिज्या के योग के बराबर होती है।

$$d\ A-B = r_A + r_B$$

- एक ही अणु में आबन्धित दो समरूप परमाणुओं के बीच की दूरी का आधा भाग सह संयोजक त्रिज्या कहलाती है।
- दो निकटतम अणुओं के पड़ौसी परमाणुओं के अन्तः नाभिको की दूरी के आधे भाग को वान्डरवाल त्रिज्या कहते है।



चित्र

- किसी परमाणु की वान्डरवाल त्रिज्या, परमाणु की सहसंयोजक त्रिज्या से बड़ी होती है।
- बन्ध लम्बाई निम्न कारकों पर निर्भर करती है।

(a) परमाणु का आकार–

- परमाणु का आकार बढने पर, आबन्ध लम्बाई बढती है।
- जैसे –H — F, < H — Cl < H — Br < H — I हेलोजन परमाणुओं का आकार F से I तक बढता है अतः HF, HCl, HBr व HI की आबन्ध लम्बाई क्रमश बढती है

  H—F < H—Cl < H—Br < HI

- जैसे– CH_4, NH_3, H_2O व HF में बन्ध लम्बाई क्रमशः घटती है।

  $CH_4 > NH_3 > H_2O > HF$

(b) बन्धों की संख्या (Numbers of bonds)

- दो बन्धित परमाणुओं के मध्य बन्ध संख्या बढ़ने पर बन्ध लम्बाई घटती है।
- A — A एकल बन्ध; A == A द्विबन्ध A ≡≡ A त्रिबन्ध

  A — A > A = A > A ≡ A

  O — O > O = O

  N — N > N = N > N ≡ N

  C — O > C = O

  C — N > C = N < C ≡ N

(c) संकरण अवस्था (Hybridisation state)

- जब कोई तत्व अपने यौगिकों में भिन्न–भिन्न संकरण अवस्थायें प्रदर्शित करता है तो उनमें बन्ध लम्बाइयां संकरण अवस्था पर निर्भर करती है। जैसे–

C

संकरण	sp	sp^2	sp^3
संकरित कक्षकों की संख्या	2	3	4
% s गुण	50%	33.33 %	25%
% p गुण	50%	66.67%	75%

- अतः जिस संकरति कक्षक में % s गुण अधिक होगा वह आकार में छोटा होगा।

sp^3 C – H = 1.093Å, sp^2 C–H = 1.087Å

sp C–H = 1.057Å

$sp < sp^2 < sp^3$ आकार का क्रम

C की उपरोक्त संकरण अवस्था के आधार पर हम कह सकते है

C — C > C == C > C ≡≡ C [बन्ध लम्बाई]

sp^3 sp^3 sp^2 sp^2 sp sp

—C—C— > —C—C = > — C — C ≡[बन्ध लम्बाई]

—C—H > = C— H > ≡ C — H [बन्ध लम्बाई]

(d) अनुनाद (Resonance)

- यदि किसी यौगिक या आयन में अनुनाद पाया जाता हो तो उसकी बन्ध लम्बाई में कमी हो जाती है

$CH_3—CH_2—Cl$ व $CH_2=CH—\ddot{Cl}: \longleftrightarrow :\overset{\ominus}{C}H_2—CH=\overset{\oplus}{Cl}$

(अनुनाद नही) (अनुनाद पाया जाता है)

C–Cl बन्ध लम्बाई [CH_3–CH_2–Cl] > C–Cl बन्ध लम्बाई [CH_2=CH–Cl]

आबन्ध का प्रकार	आबन्ध लम्बाई (pm)
O — H	96
C — H	107
N — O	136
C — O	143
C — N	149
C — C	154
C = O	121
N = O	122
C = C	133
C = N	138
C ≡ N	116
C ≡ C	120

नोट– *ये सभी बन्ध लम्बाई समझने के लिये है, याद करने के लिये नही।*

अणु	आबन्ध लम्बाई (pm)
H_2 [H — H]	74
F_2 [F — F]	144
Cl_2 [Cl — Cl]	199
Br_2 [Br — Br]	228
I_2 [I — I]	267
O_2 [O = O]	121
N_2 [N ≡ N]	109
HF [H —F]	92
HCl [H—Cl]	127
HBr [H—Br]	141
HI [H—I]	160

नोट- *अध्रुवीय अणु में परमाणुओं के मध्य बन्ध लम्बाई ध्रुवीय अणु में बन्ध लम्बाई की तुलना में अधिक होती है।*

4.7.2 आबन्धन कोण (Bond anlge)

- किसी यौगिक या आयन में उपस्थित दो निकटतम बन्ध के मध्य कोण को **आबन्ध कोण** कहते है।
- आबन्ध कोण को डिग्री के रूप में व्यक्त करते है आबन्ध कोण को प्रायोगिक तोर पर **स्पेक्ट्रमी विधियों** द्वारा ज्ञात करते है।
- आबन्ध कोण की सहायता से अणु व आयन की आकृति ज्ञात करने में मदद मिलती है।
- आबन्ध कोण सामान्यतः संकरण अवस्था पर निर्भर करता है।
  यदि संकरित कक्षकों में %s गुण घटता है तो बन्ध कोण भी घटता है।
- sp– संकरण में आबन्ध कोण हमेशा 180° होता है व आकृति रेखीय होती है।
  BeH_2, BeF_2, $BeCl_2$, $BeBr_2$, BeI_2 में संकरण अवस्था sp है अतः इनमें बन्ध कोण 180° है
- sp^2 संकरण में आबन्ध कोण 120° है व इसकी आकृति त्रिकोणिय समतलीय है
  BH_3, BF_3, BCl_3, BBr_3, आदि में आबन्ध कोण sp^2 संकरण के कारण 120° व आकृति त्रिकोणिय समतलीय है।
- sp^3 संकरण में आबन्ध कोण 109° 28' होता है और आकृति चतुष्फलकीय।
  CH_4, CF_4, CCl_4, CBr_4 आदि में आबन्ध कोण 109° 28' है व आकृति चतुष्फलकीय है।
- dsp^2 संकरण में आबन्ध कोण 90° है व इसकी आकृति वर्गाकार समतलीय है।
  $[Ni(CN)_4]^{2-}$ में आबन्ध कोण 90° व आकृति वर्गाकार समतलीय है।
- अणुओं के केन्द्रीय परमाणु की ऋण विद्युता का मान बढ़ने पर बन्ध कोण का मान भी बढ़ जाता है।

$$H_2Te < H_2Se < H_2S < H_2O$$

बन्ध कोण $89.5 < 91.2^\circ < 92.2^\circ < 104.5^\circ$

- यदि अणुओं के केन्द्रीय परमाणु समान हो तो बन्ध कोण का मान केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर घिरे परमाणुओं की ऋणविद्युता के घटने के साथ बढ़ता है।

	PCl_3	PBr_3	PI_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3
बन्ध कोण	100° <	101.5° <	102°	98.4° <	100.5° <	101°

4.7.3 आबन्ध एंन्थैल्पी (Bond Enthalpy)

- गैसीय स्थिति में दो परमाणुओं के बीच विशिष्ट आबन्धों के एक मोल को तोड़ने के लिये आवश्यक ऊर्जा को **आबन्ध एंथैल्पी** कहते है।
  A— B (गैसीय) + ऊर्जा →A + B
- आबन्ध एन्थैल्पी का मात्रक $kJ\ mol^{-1}$ होता है।
- हाइड्रोजन के अणु में H—H आबन्ध की आबन्ध एन्थैल्पी $435.8\ kJ\ mole^{-1}$ होती है।

$$H_2(g) \rightarrow H_{(g)} + H_{(g)}$$

$$\Delta_a H^- = 435.8\, kJ\, mol^{-1}$$

- द्विपरमाणु अणुओ में आबन्ध एन्थैल्पी का मान बन्ध लम्बाई के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

(a) H—F < H —Cl < H—Br < HI — आबन्ध लम्बाई
H—F > H—Cl > H—Br > HI — आबन्ध एन्थैल्पी

(b) C—H > N—H > O—H > F—H — आबन्ध लम्बाई
C—H < N—H < O—H < F—H — आबन्ध एन्थैल्पी

- यदि द्विपरमाणु अणुओं के मध्य आबन्ध की संख्या बढ़े तो आबन्ध एन्थैल्पी का मान बढता है।
  (a) C—C < C = C < C ≡ C (आबन्ध एन्थैल्पी)
  (b) C—O < C = O (आबन्ध एन्थैल्पी)
  (a) C—N < C = N < C ≡ N (आबन्ध एन्थैल्पी)
- किसी संकरित कक्षक में s प्रकृति जितनी अधिक होगी, उसकी बन्ध ऊर्जा उतनी ही अधिक होगी। अतः बन्ध ऊर्जा का बढ़ता क्रम होगा–
  $sp^3 < sp^2 < sp$
- हैलोजनों में Cl – Cl > F – F > Br – Br > I – I
  बन्ध ऊर्जा क्रम होगा (कारण अनुनाद बन्ध ऊर्जा बढ़ाता है।)
- विद्युतऋणता में अन्तर बढ़ने पर, बन्ध ध्रुवीयता भी बढ़ जाती है और बन्ध ध्रुवीयता बढ़ने पर बन्ध की शक्ति भी उतनी ही बढ़ जाती है एवं उसकी बन्ध ऊर्जा का मान भी बढ़ जाता है। निम्न बन्ध ऊर्जा क्रम अनुसार
  H – I < H – Br < H–Cl < H–F
- बहु परमाणु अणुओं में आबन्ध सामर्थ्य का निर्धारण अधिक जटिल होता है, जैसे H_2O अणु में दो O—H आबन्ध है जिनके विच्छेदन हेतु आवश्यक ऊर्जा समान नहीं होती हैं।

$$H_2O_{(g)} \rightarrow H_{(g)} + OH_{(g)}$$

$$\Delta_a H_1^- = 502\, kJ\, mol^{-1}$$

$$OH_{(g)} \rightarrow H_{(g)} + O_{(g)}$$

$$\Delta_a H_2^- = 427\, kJ\, mol^{-1}$$

नोट- *ΔH^- मानों का अन्तर यह दर्शाता है कि परिवर्तित रासायनिक परिस्थिति के कारण द्वितीय O—H आबन्ध में कुछ परिवर्तन आता है। यहीं कारण है कि O—H आबन्ध की एंथैल्पी विभिन्न अणुओं [C_2H_5—O—H व H—O—H] में भिन्न होती है।*

- इसलिये बहुपरमाणुक अणुओं में **माध्य** अथवा **औसत आबन्ध ऊर्जा** नामक पद का प्रयोग किया जाता है इसे प्राप्त करने

के लिये कुल आबन्ध वियोजन एंथैल्पी के मान को विच्छेदित आबन्धों की संख्या द्वारा विभाजित किया जाता है।

H_2O अणु में O — H आबन्ध की औसत आबन्ध एंथैल्पी = $\frac{502+427}{2}$ = 464 kJ mol^{-1} होगी।

- इसी प्रकार CH_4 में औसत आबन्ध एन्थैल्पी का मान निम्न प्रकार से ज्ञात करते है।

$$CH_{4(g)} \rightarrow CH_{3(g)}^{\bullet} + H_{(g)}^{\bullet} \quad \Delta H_1 = 104 \text{ Kcal mol}^{-1}$$
$$CH_{3(g)}^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}CH_{2(g)}^{\bullet} + H_{(g)}^{\bullet} \quad \Delta H_2 = 106 \text{ Kcal mol}^{-1}$$
$${}^{\bullet}CH_{2(g)}^{\bullet} \rightarrow {}^{\bullet}\dot{C}H_{(g)}^{\bullet} + H^{\bullet}(g) \quad \Delta H_3 = 106 \text{ Kcal mol}^{-1}$$
$${}^{\bullet}\dot{C}H^{\bullet}(g) \rightarrow {}^{\bullet}\dot{\underset{\bullet}{C}}{}^{\bullet}(g) + H^{\bullet}(g) \quad \Delta H_4 = 81 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

औसत आबन्ध एन्थैल्पी $= \frac{104+106+106+81}{4} = 99 \text{ Kcal mol}^{-1}$

- इसी प्रकार N_2 (N = N) की बन्ध एन्थैल्पी 946 kJ mol^{-1} तथा HCl की बन्ध एन्थैल्पी 431 kJ mol^{-1} ज्ञात है।

4.7.4 आबन्ध कोटि (Bond Order)

- सहसंयोजी आबन्ध की लूइस व्याख्या के अनुसार किसी अणु में दो परमाणुओं के मध्य आबन्धों की संख्या **आबन्ध कोटि** कहलाती है।
- **उदाहरण के लिये-**

(i) H_2 अणु में एक सहभाजित इलेक्ट्रोन युग्म है अतः इसकी आबन्ध कोटि 1 है।

(ii) O_2 अणु में दो सहभाजित इलेक्ट्रोन युग्म है अतः इसकी आबन्ध कोटि 2 है।

(iii) N_2 अणु में तीन सहभाजित इलेक्ट्रोन युग्म है अतः इसकी आबन्ध कोटि 3 है।

(iv) CO में जहां C व O के मध्य तीन सहभाजित e युग्म उपस्थित है अतः इसकी आबन्ध कोटि 3 है।

:C ≡ O:

- सम इलेक्ट्रॉनिक अणु व आयनों की आबन्ध कोटि समान होती है

उदाहरण के लिये– N_2, CO व NO^+ (सभी में 14 इलेक्ट्रोन) आबन्ध कोटि (3) है।

- आबन्ध कोटि बढ़ने पर आबन्ध एंथैल्पी बढ़ती है व आबन्ध लम्बाई घटती है।

अभ्यास 4.3

प्र.1. आबन्धन लम्बाई किसे कहते हैं?

प्र.2. आबन्ध लम्बाई को प्रभावित करने वाले कारक कौन–कौनसे हैं? समझाइये।

प्र.3. निम्न को आबन्धन लम्बाई के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजियै।

(a) H – F, H – I, H – Cl व HBr

(b) A ≡ A, A – A, A = A

(c) CH_4, H_2O, NH_3, HF

(d) C – C, C ≡ C, C = C

(e) ≡ C – C ≡, = C – C =, – C – C –

(f) ≡C – H, – C – H, = C – H

(g) CH_3–Cl, CH_2 = CH – Cl, C_6H_5–Cl

प्र.4. आबन्ध कोण किसे कहते हैं? समझाइये।

प्र.5. आबन्ध कोण को संकरण अवस्था पर समझाइये।

प्र.6. आबन्ध कोणको एकांकी e युग्म की संख्या के आधार पर समझाइये।

प्र.7. निम्न को आबन्ध कोण के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

(a) CH_4, H_2O, NH_3

(b) NF_3, NBr_3, NI_3, NCl_3

(c) OF_2 Br_2O Cl_2O I_2O

(d) NH_3 PH_3 AsH_3 BiH_3 SbH_3

(e) CH_3–CH_3, CH ≡ CH CH_2 = CH_2

प्र.8. आबन्ध एन्थैल्पी किसे कहते हैं? समझाइये।

प्र.9. निम्न यौगिकों को आबन्ध एन्थैल्पी के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

(a) HF, H-1, HBr, HCl

(b) C–H, N–H, O–H, F–H

(c) C–C, C ≡ C, C = C

(d) C ≡ N, C = N, C–N

प्र.10. आबन्ध कोटि किसे कहते हैं? उदाहरण की सहायता से समझाइये।

प्र.11. निम्न यौगिकों में आबन्ध कोटि बताइये।

(a) H_2 अणु में

(b) O_2 अणु में

(c) N_2 अणु में

(d) Cl_2 अणु में

(e) CO अणु में

प्र.12. आबन्ध कोटि का आबन्ध लम्बाई व आबन्ध एन्थैल्पी पर क्या प्रभाव पड़ता है?

उत्तर 4.3

1. बिन्दु 4.7.1 देखें।
2. बिन्दु 4.7.1 देखें।
3. (a) H–F < H–Cl < H–Br < H–I

(b) A ≡ A < A = A < A – A

(c) HF < H_2O < NH_3 < CH_4

(d) C ≡ C < C = C < C – C

(e) $\underset{sp}{\equiv C} - \underset{sp}{C \equiv} < \underset{sp^2}{= C} - \underset{sp^2}{C =} < \underset{sp^3}{- C} - \underset{sp^3}{C -}$

(f) $\equiv C-H < =C-H < -C-H$

(g) $C_6H_5-Cl < CH_2=CH-Cl < CH_3-Cl$

4. बिन्दु 4.7.2 देखें।

5. आबन्ध कोण संकरण अवस्था पर निर्भर करता है।
sp संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 180° होता है।
$BeCl_2$, BeF_2 $CH \equiv CH$
sp^2 संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 120° होता है।
BF_3 SO_3, $CH_2 = CH_2$ में
sp^3 संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 109°28' होता है। CH_4, BF_4^-, CF_4
dsp^2 संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 90° होता है। $[Ni(CN)_4]^{2-}$
sp^3d^2 संकरण रखने वाले यौगिकों में आबन्ध कोण 90° होता है।

6. आबन्ध कोण को एकांकी e युग्म की संख्या बढ़ने पर आबन्ध कोण घटता है। [संकरण अवस्था समान हो।]

	CH_4	NH_3	H_2O
संकरण अवस्था	sp^3	sp^3	sp^3
एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म	O	1	2
बन्ध कोण	109°28'	107°	104.5°

7. (a) $H_2O < NH_3 < CH_4$ (एकांकी e युग्म पर)
(b) $NF_3 < NCl_3 < NBr_3 < NI_3$ (हैलोजन तत्व के आकार)
(c) $OF_2 < Cl_2O < Br_2O < I_2O$ (हैलोजन तत्वों के आकार)
(d) $BiH_3 < SbH_3 < AsH_3 < PH_3 < NH_3$ (विद्युतऋणता पर)
(e) $CH_3-CH_3 < CH_2=CH_2 < CH\equiv CH$ [संकरण अवस्था पर]

8. बिन्दु 4.7.3 देखें।

9. (a) $H-I < H-Br < H-Cl < H-F$
(b) $C-H < N-H < O-H < H-F$
(c) $C-C < C=C < C\equiv C$
(d) $C-N < C=N < C\equiv N$

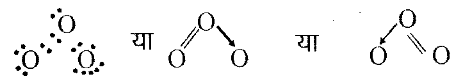
10. बिन्दु 4.7.4 देखें।

11. (a) H_2 अणु को H–H लिखते हैं यहां H परमाणुओं के मध्य एक–एकल बन्ध है अतः आबन्ध कोटि (1) होगी।
(b) O_2 अणु को $O=O$ लिखते हैं यहां ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य द्विबन्धन है अतः O_2 अणु की आबन्ध कोटि (2) है।
(c) N_2 अणु को $N\equiv N$ लिखते हैं यहां नाइट्रोजन परमाणुओं के मध्य त्रिबन्ध है अतः N_2 अणु की आबन्ध कोटि (3) है।
(d) Cl_2 को $Cl-Cl$ आबन्ध कोटि (1) है।
(e) $CO \rightarrow C\overset{\leftarrow}{=}O$ आबन्ध कोटि (3) है।

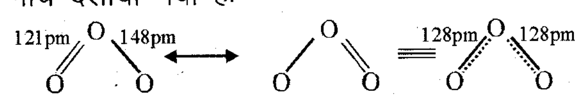
12. आबन्ध लम्बाई $\propto \frac{1}{\text{आबन्ध कोटि}}$
आबन्ध कोटि के बढ़ने पर आबन्ध लम्बाई घटती है।
आबन्ध एन्थैल्पी $\propto$ आबन्धन कोटि के बढ़ने पर आबन्ध एन्थैल्पी बढ़ती है।

4.8 अनुनाद (Resonance)

- सहसंयोजक अणु सामान्यतया लुइस संरचनाओं के रूप में अभिव्यक्त किये जाते है लेकिन कुछ उदाहरणों में एकल लुइस संरचना, अणु के सभी अभिलक्षणों की व्याख्या करने में असफल हो जाती है।
- उदाहरण के लिए, ओजोन की लुइस संरचना को निम्न प्रकार से प्रदर्शित कर सकते है।



- अणु के दोनो बन्धों के मान भिन्न होने चाहिए, लेकिन प्रायोगिक अध्ययन यह दर्शाते है कि दोनो बन्धों की लम्बाई समान (128 pm) होती है। तथा यह बन्ध लम्बाई एकल व द्विबन्धों की मध्यवर्ती होती है।
- अगर हम कल्पना करें कि ओजोन गैस दो रूप में प्रदर्शित होने का सामर्थ्य रखती है जिनमें एकल बन्ध और द्विबन्ध की स्थितियाँ एक दूसरे में परिवर्तित हो सकती है, तो यह समस्या सुलझाई जा सकती है। अणु के लिए ऐसी संरचनाएँ **अनुनादी संरचनाएँ** (Resonance structures) कहलाती है जिन्हें ↔ के चिन्ह द्वारा पृथक् किया जाता है।
- इनमें से कोई भी एक संरचना ओजोन के सभी गुणधर्मो की व्याख्या नही कर सकती है। ऐसा माना जाता है कि वास्तविक संरचना इन दोनों संरचनाओं की मध्यवर्ती होती है। जिसे **अनुनाद संकर (Resonance hybrid)** कहते है और यह नीचे दर्शाया गया है:



अनुनादी संरचना अनुनादी संरचना अनुनादी संकर

- इस प्रकार अणु में O से O बन्ध लम्बाई दोनो बन्धों के लिए समान होती है। अर्थात् 128 pm

अनुनाद को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जा सकता है:
यह परिघटना जिसके परिणामस्वरूप एक अणु को विभिन्न रूपों या संरचनाओं में अभिव्यक्त किया जा सकता है और इनमें से कोई भी एक संरचना अणु के सभी गुणधर्मो की व्याख्या नहीं कर सकती, अनुनाद कहलाती है। अणु की वास्तविक संरचना अनुनाद संकर कहलाती है।

नोट- *अनुनादी संरचनाएँ केवल काल्पनिक संरचनाएँ होती है क्योकि इनमें से कोई भी प्रयोगशाला में तैयार नही की जा सकती। वास्तव में अणु संकर के रूप में अस्तित्व में होते हैं। इनगोल्ड ने अनुनादी संरचनाओं को मेसोमेरीक संरचना कहा।*

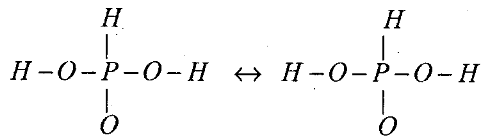
अनुनादी संरचनाएँ लिखने के लिए अनुकूल परिस्थितियाँ (Favourable conditions for writing resonating structures)

अणु निम्न परिस्थितियों के अन्तर्गत अनुनाद प्रदर्शित करते है:

(i) विभिन्न अनुनादी संरचनाओं में परमाणुओं की स्थिति समान

होनी चाहिए।

उदा. H_2PO_3 की निम्न दो संरचनाएं अनुनादी संरचनाएं नहीं हैं क्योंकि दोनों के परमाणुओं की सापेक्ष व्यवस्था भिन्न हैं-



(ii) अनुनादी संरचनाओं में, युग्मित व अयुग्मित इलेक्ट्रॉन्स की संख्या समान होनी चाहिए। ये केवल स्थिति में भिन्न होते है।

(iii) एक अणु के लिए सभी अनुनादी संरचनाओं की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए।

(iv) सभी अनुनादी संरचनाओं में समान आवेश संलग्न परमाणुओं पर नहीं रखे जा सकते।

(v) प्रत्येक अनुनादी संरचना में ऋणात्मक आवेश ऋण विद्युती तत्व पर तथा धनात्मक आवेश धन विद्युत तत्व पर होना चाहिए।

जैसे-

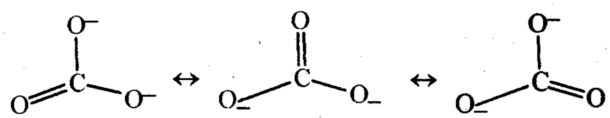
$H-F$	H^+F^-	H^-F^+
I	II	III

I तथा II अनुनादी संरचनाएं है परन्तु III नहीं क्योंकि फ्लोरीन जैसे ऋणविद्युत तत्व पर धनात्मक आवेश संभव नहीं है।

(vi) अणु अथवा आयन जिनमें अनुनाद पाया जाता है, की आबन्ध कोटि बदल जाती है इसे निम्न सूत्र के द्वारा ज्ञात किया जाता है-

$$\text{बन्ध क्रम/आबन्ध कोटि} = \frac{\text{सभी संरचनाओं के दो परमाणुओं के मध्य कुल बन्धों की संख्या}}{\text{कुल अनुनादी संरचनाएँ}}$$

कार्बोनेट आयन में

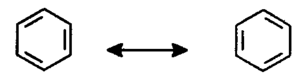


$$\text{बन्ध क्रम} = \frac{\text{द्विबन्ध + एकल बन्ध}}{3}$$

$$= \frac{2+1+1}{3}$$

$$= 1.33$$

इसी प्रकार बेंजीन (C_6H_6) में-



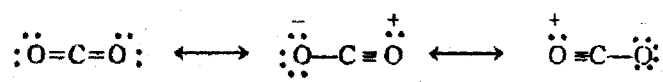
$$\text{बन्ध क्रम} = \frac{\text{द्विबन्ध + एकल बन्ध}}{3}$$

$$= \frac{2+1}{2}$$

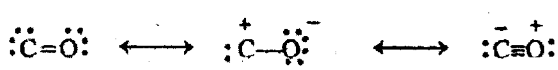
$$= 1.5$$

कुछ और अधिक अणुओं व आयन्स की अनुनादी संरचनाएँ निम्न है:

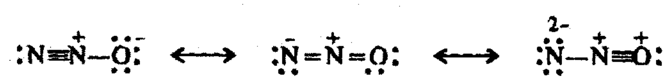
(i) **कार्बन डाइआक्साइड (CO_2):**



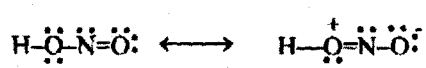
(ii) **कार्बन मोनाक्साइड (CO):**



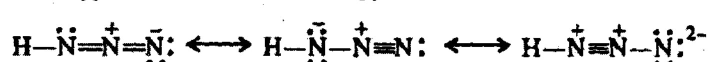
(iii) **नाइट्रस ऑक्साइड (N_2O):**



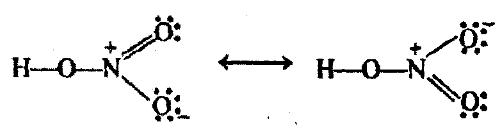
(iv) **नाइट्रस अम्ल (HONO):**



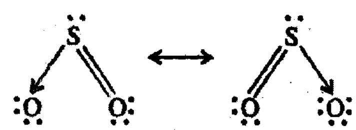
(v) **हाइड्राजोइक अम्ल (HN_3):**



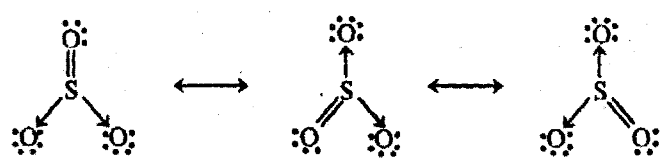
(vi) **नाइट्रिक अम्ल (HNO_3):**

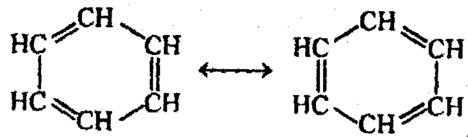


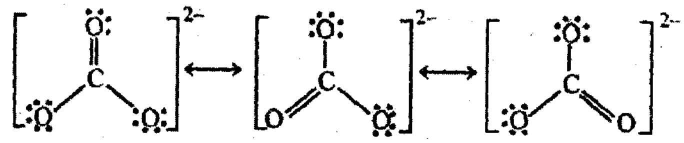
(vii) **सल्फर डाइऑक्साइड (SO_2):**

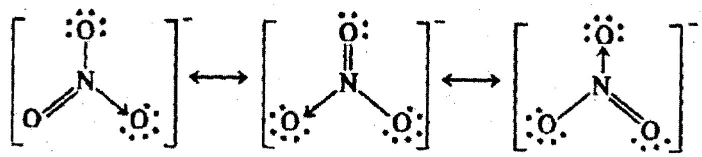


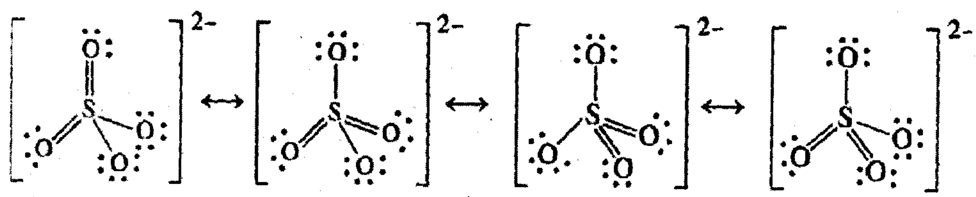
(viii) **सल्फर ट्राइऑक्साइड (SO_3):**



(ix) बेन्जीन (C_6H_6): 

(x) कार्बोनेट (CO_3^{2-}) आयन : 

(xi) नाइट्रेट (NO_3^{2-}) आयन : : 

(xii) सल्फेट आयन (SO_4^{2-}): 

अनुनादी ऊर्जा (Resonance energy)

- अनुनाद के कारण अणुओं में इलेक्ट्रॉनस की सापेक्षिक स्थितियों में परिवर्तन होता है, इसके परिणाम स्वरूप संकर में इलेक्ट्रॉन आवेश का विस्थानीकरण हो जाता है अर्थात् आवेश का अधिकतम फैलाव होता है।
  अतः संकर की ऊर्जा अनुनादी संरचनाओं की तुलना में कम हो जाती है इसे **अनुनादी ऊर्जा** कहते है तथा इसे निम्न प्रकार से परिभाषित करते है।
- यह सर्वाधिक स्थायी अनुनादी संरचना और अनुनादी संकर की ऊंर्जा का अन्तर है। इसे ΔE से प्रदर्शित करते हैं।
- अनुनादी संरचनाओं की तुलना में अनुनादी संकर संरचना की ऊर्जा निम्न व यह अन्य संरचनाओं की तुलना में अधिक स्थायी होता है।
- बेन्जीन की अनुनादी ऊर्जा का मान 150 kJ mol^{-1} है इसका अर्थ है कि बेन्जीन के लिये संकर की ऊर्जा किसी की अनुनादी संरचना जो कि बिल्कुल समान है। उसकी ऊर्जा से 150 kJ mol^{-1} कम है।
- अनुनादी ऊर्जा का मान अधिक होने पर वह संरचना अधिक स्थायी होती है।

4.9 आबन्ध ध्रुवणता (Bond Palarity)

- किसी यौगिक के उपस्थित, दो परमाणुओं के मध्य रासायनिक आबन्धन इलेक्ट्रॉनों के स्थानान्तरण द्वारा या इलेक्ट्रॉन युग्म के सहयोजक से प्राप्त होता है।
- इसके कारण आयनिक या सहसंयोजक बन्ध का निर्माण होता है
- **याद रहे**- वास्तव में कोई भी आबन्धन पूर्ण रूप से आयनिक या सहसंयोजी नहीं होता
- दो समान परमाणुओं (जैसे H_2, O_2, N_2) के बीच बनने वाले सहसंयोजक आबंध में संयोजी इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं द्वारा समान रूप से आकर्षित होता है। इसके फलस्वरूप परमाणुओं पर कोई ध्रुवता नहीं आती है और आबंध **अध्रुवीय सहसंयोजी आबंध** कहलाता है।
- अतः H_2, Cl_2, Br_2, I_2, O_2, N_2 आदि योगिकों में अध्रुवीय सहसंयोजक बन्ध उपस्थित होते है और इन यौगिकों को **अध्रुवीय सहसंयोजक यौगिक** कहते है
- इसके विपरीत जब सहसंयोजक बन्ध विभिन्न विद्युत ऋणता वाले परमाणुओं के बीच बनता है तो संयोजी इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक विद्युत ऋणी तत्त्व की ओर विस्थापित हो जाते हैं परिणामस्वरूप विद्युत ऋणी परमाणु पर आंशिक ऋण आवेश तथा अपेक्षाकृत कम विद्युत ऋणी परमाणु पर आंशिक धनावेश उत्पन्न हो जाता है इस प्रकार दोनों सिरे धनावेशित तथा ऋणावेशित ध्रुव बन जाते हैं। इस प्रकार बने अणु को **द्विध्रुव अणु** कहते हैं, और आबंध को **ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध** कहते है।
- उदाहरण $\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{Cl}$, $\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{Br}$, $\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{I}$,
  $\overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{F}$ आदि
- सह संयोजी बन्ध की ध्रुवता, संयोजी परमाणुओं की विद्युत ऋणता के अन्तर पर निर्भर करती है।
- दो परमाणुओं के बीच विद्युत ऋणता में अन्तर अधिक होने पर आबंध की ध्रुवता भी अधिक होगी।
- हाइड्रोजन हैलाइडों को ध्रुवता के आधार पर इस प्रकार व्यवस्थित किया जाता है।
  HF > HCl > HBr > HI

4.9.1 द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole Moment)

- किसी अणु की ध्रुवता को द्विध्रुव आघूर्ण में प्रदर्शित करते है।
- किसी सहसंयोजक यौगिक में ध्रुवीय गुण का प्रतिशतता तुलनात्मक स्वरूप द्विध्रुव आधूर्ण द्वारा ज्ञात करते है।

- "एक ध्रुव के आवेश और दोनो ध्रुवों के मध्य की दूरी [बन्ध y EckbZ के गुणन फल को **द्विध्रुव आघूर्ण** कहते है"

A^{+q} ________________ B^{-q}

_____ d _____

द्विध्रुव आघूर्ण = विद्युत आवेश × बन्ध लम्बाई

- द्विध्रुव आघूर्ण को μ से प्रदर्शित करते है।

  $\mu = q \times d$

- q का मान 10^{-10} e.s.u व d का मान 10^{-8} cm के क्रम में है।
- μ को CGS पद्धति में डीबाई ईकाई में नापते है जो कि D है तथा SI में कूलॉम × मीटर है।

  $1D = 10^{-18}$ e.s.u cm $= 3.33 \times 10^{-30}$ कूलॉम मीटर

- सामान्यतः जब किसी अणु का $\mu = 0$ तो उसे **अध्रुवीय अणु** कहते है।
- जब अणुओं के μ का मान 0 से अधिक होता है तो ऐसे अणुओं को **ध्रुवीय अणु** कहते है।
- द्विपरमाणुक अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण का मान वही होता है जो बन्ध का होता है। द्विपरमाणुक अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण को बन्ध का बन्ध आघूर्ण भी कहते हैं।
- यदि द्विपरमाण्विय अणुओं में उपस्थित बन्धित परमाणुओं की विधुत ऋणताः बढ़ती है तो μ का मान भी बढ़ता है। अणु के द्विध्रुव आघूर्ण का मान अधिक होने पर, बन्ध में ध्रुवता की मात्रा भी अधिक होगी।

  $\mu \propto$ दो बन्धित परमाणुओं की विधुत ऋणता में अन्तरः

उदाहरण के लिये–

अणु	% आयनिक गुण	विद्युत ऋणता में अन्तर $X_A - X_B$	μ
HI	7%	.4	.38D
HBr	12.9%	.7	.78D
HCl	17.2%	.9	1.03D
HF	43%	1.9	1.92D

- यहाँ किसी भी सहसंयोजक यौगिक में प्रतिशत आयनिक गुण *हैनी* तथा *स्मिथ (Henny and smyth)* समीकरण से ज्ञात कर सकते हैं जो निम्न हैं–

  % आयनिक गुण = $16(X_A - X_B) + 3.5\,(X_A - X_B)^2$

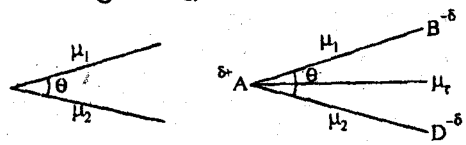
  X_A = A परमाणु की विद्युतऋणता

  X_B = B परमाणु की विद्युतऋणता

  अतः उपरोक्त चार हेलोजन अम्लों में, HF के μ का मान अधिकतम 1.92 D है।

- द्विध्रुव आघूर्ण एक **सदिश राशी** है। अतः इसमें दोनो परिमाण व दिशा पाई जाती है।
- ध्रुवीय अणु का द्विध्रुव आघूर्ण ज्यामिती व आकृति पर निर्भर करता है। **अतः बहु परमाणुक अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण समस्त बन्धों के बन्ध आघूर्णों के सदिश योग का परिणाम होता है।**

परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण ज्ञात करना



माना AB व AD दो ध्रुवीय बन्ध है जो θ कोण पर स्थित है इनके द्विध्रुव आघूर्ण μ_1 व μ_2 है। परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात करते है।

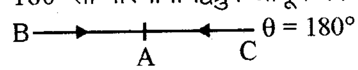
$$\mu_r = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2\cos\theta}$$

(a) जब $\theta = 0$

तो परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण अधिकतम होगा।

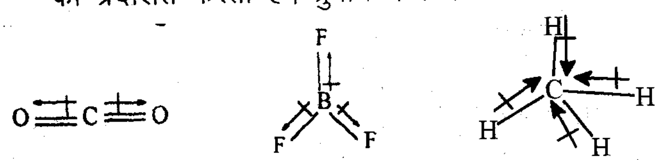
i.e. $\mu_r = \mu_1 + \mu_2$

जब $\mu = 180°$ तो परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण का मान निम्नतम होगा



$\mu_R = \mu_1 - \mu_2$

- यदि $\mu = 0$ तो अणु अध्रुवीय होगा जैसे CO_2, BF_3 CH_4 व CCl_4 इनमे सममिती संरचना के कारण है। समामिती संरचना रेखीय, त्रिकोणीयः या चतुष्फलकीय इनमें परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण शून्य हो जाता है। अतः **अध्रुवीय अणु** कहलाते है।
- द्विध्रुव आघूर्ण को एक तीरे से प्रदर्शित करते है जिसकी पूंछ पर + का चिन्ह ($\leftarrow\!\!\!+\!\!\rightarrow$) होता है तथा शीर्ष ऋणात्मक सिरे को प्रदर्शित करता है। ध्रुवीय बन्ध के ऊपर रखते है।

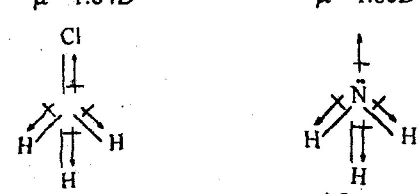


$\mu = 0$ (सममितता के कारण)

- असममित अरेखिय बहु परमाण्विय अणु का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण का मान होता है। अतः ऐसे अणु ध्रुवीय प्रकृति के होते है। जैसेः– H_2O, CH_3Cl, NH_3 आदि ध्रुवीय अणु कहलाते है। क्योकि इन यौगिको के μ का मान zero से अधिक होता है।

(i)

जल $\mu = 1.84D$ सल्फर डाइऑक्साइड $\mu = 1.60D$

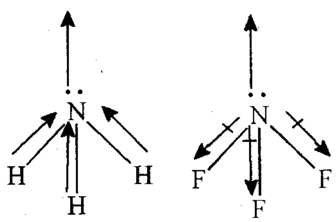


मैथिल क्लोराइड $\mu = 1.86D$ अमोनिया $\mu = 1.46D$

$\mu \neq 0$ (असममितता के कारण)

प्र.1. NH_3 का परिणाम द्विध्रुव आघूर्ण NF_3 के द्विध्रुव आघूर्ण की तुलना में अधिक होता है। क्यों ?

उत्तर- NH_3 का द्विध्रुव आघूर्ण (4.9×10^{-30} cm) NF_3 के द्विध्रुव आघूर्ण (0.80×10^{-30}cm) की अपेक्षा अधिक होता है। जबकि दोनों में N के पास एक एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म है। NH_3 में N की विद्युतऋणता हाइड्रोजन से अधिक है इस कारण N–H बन्ध का आघूर्ण N की ओर है। एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म का आघूर्ण तीनों N–H बन्धों के परिणामी आघूर्ण की ओर होता है। अंत: NH_3 का द्विध्रुव आघूर्ण अधिक है।



NF_3 में F की विद्युत ऋणात्मकता N से अधिक है। इस कारण N–F बन्ध का आघूर्ण F की ओर है। अत: यहां एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म का आघूर्ण N–F बन्ध आघूर्ण के विपरीत दिशा में है अंत: NF_3 का द्विध्रुव आघूर्ण कम होगा।

कुछ सामान्य पदार्थो के द्विध्रुव आघूर्ण

क्रमांक	यौगिक का नाम	सूत्र	μ(D)
1.	हाइड्रोफ्लोरिक अम्ल	HF	1.92
2.	हाइड्रोक्लोरीक अम्ल	HCl	1.03
3.	हाइड्रो ब्रोमीक अम्ल	HBr	0.78
4.	हाइड्रो आयोडिक अम्ल	HI	0.38
5.	अमोनिया	NH_3	1.46
6.	जल	H_2O	1.84
7.	हाइड्रोजन सल्फाइड	H_2S	.92
8.	मैथिल क्लोराइड	CH_3Cl	1.86
9.	ऐथिल एल्कोहोल	C_2H_5OH	1.68
10.	सल्फर डाइऑक्साइड	SO_2	1.60
11.	ऐसीटॉन	$CH_3\,COCH_3$	1.30
12.	क्लोरोबेन्जीन	C_6H_5Cl	1.54

द्विध्रुव आघूर्ण के अनुप्रयोग

1. **किसी दिये गये अणु की ध्रुवता ज्ञात करना**
   - यदि किसी अणु का द्विध्रुव आघूर्ण का मान शून्य है तो उसे कोई भी अध्रुवीय अणु कह सकता है। जैसे BeF_2, $BeCl_2$, CO_2, $CH \equiv CH$, BF_3 BCl_3, CCl_4
   - यदि किसी अणू के μ का मान 0 से अधिक हो, तो उस अणु को ध्रुवीय अणु कहते है जैसे:– CH_3Cl, NH_3, H_2O, H_2S, $CHCl_3$,

2. **% आयनिक गुण ज्ञात करना**
   - किसी बन्ध में % आयनिक गुण ज्ञात करने के लिये द्विध्रुव आघूर्ण का प्रयोग करते है।
   - $$\% \text{ आयनिक गुण} = \frac{\mu \text{ का प्रयोगात्मक मान}}{\mu \text{ का सैद्धान्तिक मान}} \times 100$$
   - उपरोक्त सूत्र को HCl अणु के लिये प्रयोग में ले सकते है। यदि HCl पूर्णतया आयनिक माने तो H^+ व Cl^- पर आवेश समान होगे व 4.8×10^{-10} e.s.u होगे व इनके मध्य दूरी 1.27 A°

     अत: μ का सैद्धान्तिक मान= $4.8 \times 10^{-10} \times 1.27 \times 10^{-8} =$ 6.09 D

     HCl का प्रयोगात्मक मान (μ) = 1.03 D

     $$\text{अत: } \% \text{ आयनिक गुण} = \frac{1.03}{6.09} \times 100 = 16.9\ \%$$

3. **किसी अणु की ज्यामिती ज्ञात करना**

   द्विध्रुव आघूर्ण के मान अणु की आकृति के बारे में बहुमूल्य सूचना भी देते है।

(a) μ $BeF_2 = 0$, BeF_2 की संरचना रेखीय होगी व संकरण अवस्था sp होगी

(b) μ $CO_2 = 0$, CO_2 की संरचना रेखीय है व संकरण अवस्था sp है।

(c) μ $CS_2 = 0$, CS_2 की संरचना रेखीय है व संकरण अवस्था sp है।

(d) μ $BF_3 = 0$, BF_3 अणु त्रिकोणीय समतलीय व sp^2 संकरण अवस्था रखता है।

(e) μ $BCl_3 = 0$, BCl_3 अणु त्रिकोणीय समतलीय व sp^2 संकरण अवस्था रखता है।

(f) μ $BH_3 = 0$, BH_3 अणु त्रिकोणीय समतलीय व sp^2 संकरण अवस्था रखता है।

(g) μ $Hg\,Cl_2 = 0$, $HgCl_2$ रेखीय अणु है संकरण अवस्था sp है।

(h) $\mu CH_4 = 0$, CH_4 अणु चतुष्फलकीय है संकरण अवस्था sp^3 है।

(i) μ $CCl_4 = 0$, CCl_4 अणु चतुष्फलकीय है संकरण अवस्था sp^3 है।

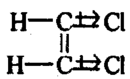
उपरोक्त नौ प्रकार की सरचनाओं में आकृति रेखीय, त्रिकोणिय समतलीय व चतुष्फलकीय है व इनमें परिणामी द्विध्रुवआघूर्ण का मान शुन्य होता है। अतः सभी अणु **अध्रुवीय [Non polar]** है।

- H_2O रेखीय संरचना नही रखता $\therefore$ इसमें μ का मान 0 ना होकर 1.84 D होता है।

- SO_2 की संरचना झुकी संरचना [Bent structure] है ∴ इसमें μ का मान 1.6 D होता है।
- NH_3 में उपस्थित तीनों H परमाणु N के साथ समतलीय संरचना में नही है अतः यह द्विध्रुव आघूर्ण रखता है। (पिरामिड सरंचना के कारण)
- OF_2, Cl_2O, Br_2O, I_2O प्रायः ध्रुवीय अणु है [∴ $\mu \neq 0$]

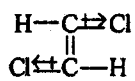
4. **सिस-ट्रांस (cis-trans) ज्यामिती समावयव में अन्तर करना**

- सिस–ट्रांस समावयवों के द्विध्रुव आघूर्ण के प्रयोगात्मक मान ज्ञात करते है।
- ट्राँस समावयव के μ का मान या तो शुन्य होता है। या फिर बहुत ही कम होता है। जबकि सिस–समावयव के मान उच्च होते है।



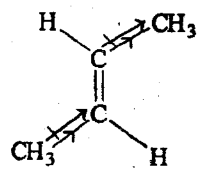
μ = 1.9D

cis–1.2 dichloro ethene

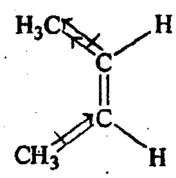


μ = 0

trans-1,2 dichloro ethene

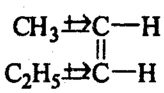


trans (विपक्ष)

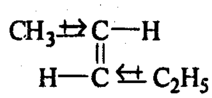


cis (समपक्ष)

यदि दो समूहों का विपरीत प्रेरणिक प्रभाव हो तो ट्रांस समावयव का द्विध्रव आघूर्ण का मान अधिक होता है।



trans $\mu \neq 0$



cis $\mu \neq 0$

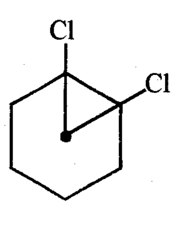
(सिस)

यहॉ सिस–समावयव के μ का मान ट्रॉस के μ से अधिक होगा– [समान प्रेरणिक प्रभाव होने के कारण]

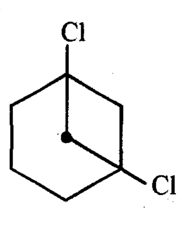
5. **ऐरोमेटिक यौगिकों में विभिन्न समूहों की स्थिति ज्ञात करना**

- बेन्जीन वलय में उपस्थित समूहो की स्थिति ज्ञात करना Orientation कहलाता है।
- द्विध्रुव आधुर्ण का मान अधिकतम होने पर ज्यामिती असममिती अधिक होगी
- सामान्यतय o, m व p के द्विध्रुवआधूर्ण निम्न क्रम में होते है।

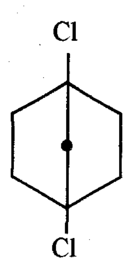
  0 > m > p



angle 60°
$\mu = 2.54$ D

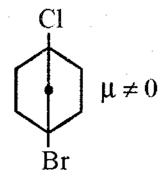


angle 120°
$\mu = 1.48$ D



angle 180°
μ = O

नोट- *सभी पेरा व्युत्पन्नों में μ हमेशा शुन्य नही होता। यदि दोनो प्रतिस्थापी भिन्न हो तो μ का मान शुन्य नही होगा।*
p-ब्रोमों क्लोरो बेन्जीन के μ का मान शुन्य नही है क्योकि दोनो के प्रेरणिक प्रभाव भिन्न है।



$\mu \neq 0$

प्र.1. HCl अणु की बन्ध लम्बाई 2.27×10^{-10} m है। यदि इसका द्विध्रुव आघूर्ण 6.228×10^{-30} C × m है तो % आयनिक गुण परिकलित कीजिए।

हल- $\mu_{\text{परिकलित}} = e \times d$

$= 1.6 \times 10^{-19}\ C \times 2.27 \times 10^{-10} m$

$= 3.632 \times 10^{-29}\ C \times m$

$$\%\ \text{आयनिक गुण} = \frac{\mu_{\text{प्रेक्षित}}}{\mu_{\text{परिकलित}}} \times 100$$

$$= \frac{6.228 \times 10^{-30}}{3.664 \times 10^{-29}} \times 100 = 17\%$$

4.9.2 फायान्स नियम (Faian's Rule)

- आयनिक यौगिकों में विपरीत आवेश वाले आयनों के मध्य आकर्षण तथा समान आवेश वाले आयन के मध्य प्रतिकर्षण बल लगता है।
- आयनों के पारस्परिक आकर्षण तथा प्रतिकर्षण के कारण उनके प्रकार में होने वाली विकृति को ध्रुवण कहते हैं।
- धनायन तथा ऋणायन दोनों एक दूसरे को विकृत करते हैं तथा धनायन की त्रिज्या कम होने से ऋणायन को आसानी से विकृत कर देता है अर्थात् ध्रुवित कर देता है।
- दोनों आयनों के विकृत होने से, ऋणायन के इलेक्ट्रॉन अभ्र का कुछ अंश धनायन में मिल जाता है। इसी प्रकार धनायन का इलेक्ट्रॉन अभ्र भी ऋणायन द्वारा साझित हो जाता है। इस प्रकार **आयनिक यौगिकों में सहसंयोजक गुण आ जाते हैं।**
- सहसंयोजक गुण आने के कारण आयनिक यौगिकों के क्वथनांक, गलनांक, विद्युत चालकता आदि में कमी आ जाती है।
- आयनिक यौगिकों में सहसंयोजक गुणों का बढ़ना कई कारकों पर निर्भर करता है। ये कारक निम्न हैं—

1. **धनायन का आकार**–धनायन का आकार जितना छोटा होगा उसकी ध्रुवण क्षमता बढ़ जायेगी और उतना ही वह ऋणायन को अधिक प्रभावी ढ़ग से विकृत कर देगा।
   जैसे–क्षारीय मृदा धातुओं के क्लोराइडों में धनायन के आकार में कमी के साथ इसके गलनांक कम होते जाते हैं।
   गलनांक $BeCl_2 < MgCl_2 < CaCl_2 < SrCl_2 < BaCl_2$
   405°C < 702°C < 772°C < 872°C < 960°C
   धनायन का आकार कम–गलनांक कम
2. **ऋणायन का आकार**–ऋणायन का आकार जितना बड़ा होगा उसका

ध्रुवण उतना ही अधिक होगा तथा सहसंयोजक गुण भी उतना ही अधिक हो जाता है।

जैसे- $CaF_2 > CaCl_2 > CaBr_2 > CaI_2$

$1372^oC > 772^oC > 730^oC > 575^oC$

ऋणायन का आकार बड़ा-गलनांक कम

3. **आयनों पर आवेश**- धनायन पर आवेश अधिक होने पर आकार छोटा होता जाता है। इसी प्रकार ऋणायन पर आवेश अधिक होने पर ऋणायन का आकार बढ़ता है। आयनों पर आवेश अधिक होने पर ध्रुवण अधिक होता है। जैसे-Mg^{2+}, Na^+ से अधिक सहसंयोजक है। इसी प्रकार ऑकसाइड (O^{2-}) फ्लोराइड (F^-) की अपेक्षा अधिक सहसंयोजक होगा।

$NaCl > MgCl_2 > AlCl_3 > SnCl_4$

$800^oC > 702^oC > 180^oC > 114^oC$

सहसंयोजक गुण में वृद्धि

4. **आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास**-उत्कृष्ट गैस तुल्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास युक्त धनायन जिसके बाह्य कोश में आठ इलेक्ट्रॉन हों, नाभिक के आकर्षण बल को प्रभावी ढंग से परिरक्षण कर सकता है। परन्तु ऐसा धनायन जिसके बाह्यतम कोश में 8 के बजाय 18 इलेक्ट्रॉन हो (छद्म अक्रिय विन्यास) नाभिकीय आकर्षण को पूरी तरह परिरक्षण नहीं कर पाता, अपितु कुछ आकर्षण सतह पर बचा रहता है। अत: धनायन का आकार अपेक्षाकृत छोटा हो जाता है। अत: ध्रुवण बढ़ जाता है। जैसे NaCl की तुलना में CuCl का गलनांक कम होता है।

	NaCl (0.95Å)	>	CuCl (0.95Å)
विन्यास	2, 8		2, 8, 18
गलनांक	800^o	>	422^o

4.10 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धान्त (Valence shell Electron Pair Repulsion Theory)

- हम पहले ही पढ़ चुके है कि लूइस अवधारणा अणुओं की आकृति की व्याख्या करने में असमर्थ है
- संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धान्त [V.SE PRT] सहसंयोजी यौगिको की त्रिविम आकृति को समझाने मे सफल साबित हुआ है।
- यह सिद्धान्त वैज्ञानिक **गिलेस्पी व नाइहोम** द्वारा 1957 में अणुओं की प्रेक्षित आकृतियाँ ज्ञात करने के लिये दिया गया।
- यह सिद्धान्त सर्वप्रथम 1940 में **सिजविक तथा पॉवेल** [Sidgwick &Powerll] ने परमाणुओं के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण अन्योन्य अभिक्रियाओं के आधार पर प्रतिपादित किया था।
- इस सिद्धान्त के अनुसार केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर बन्धों की व्यवस्था इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण (बन्धीय व अनआबन्धीय) की संख्या पर निर्भर करती है।

- **वी. एस. ई. पी आर सिद्धान्त की मूलभूत धारणायें-**

(i) किसी अणु की आकृति, उसमें उपस्थित केन्द्रिय परमाणु के आस-पास उपस्थित संयोजी कोश इलेक्ट्रॉन युग्मों [संयोजित बन्धित इलेक्ट्रॉन) अथवा असंयोजित (एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म) इलेक्ट्रॉन युग्मों] की संख्या पर निर्भर करती है।

(ii) यौगिक में उपस्थित केन्द्रिय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते है। क्योकि उनके इलेक्ट्रान अभ्र पर ऋणात्मक आवेश होता है।

(iii) ये इलेक्ट्रॉन युग्म त्रिविम (अन्तरिक्ष) मै उन स्थितियों में व्यवस्थित होने की कोशिश करते है। जिसके फलस्वरूप उनमें प्रतिकर्षण कम से कम हो इस स्थिति में उनके मध्य दूरी अधिकतम होती है।

(iv) संयोजकता कोश को हम एक गोले के रूप में मानते है, इलेक्ट्रान युग्म गोलिय सतह पर एक दूसरे से अधिकतम दूरी पर स्थित होते है।

(v) बहु-आबन्ध को एक एकल इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में तथा इस बहु-आबन्ध के दो या तीन इलेक्ट्रान युग्मों को एकल सुपर युग्म समझा जाता है।

(vi) यदि किसी अणु को दो या दो से अधिक अनुनादी संरचनाओं द्वारा प्रदर्शित किया जा सके। तो इस स्थिति में वी. एस ई. पी आर सिद्धान्त ऐसी प्रत्येक संरचना पर लागू होता है।

(vii) यदि केन्द्रिय परमाणु एक समान परमाणुओं से जुडा हो तो उनके मध्य प्रतिकर्षण भी लगभग एक सा होगा, जिससे अणु की आकृति सममित होगी।

(viii) यदि केन्द्रिय परमाणु अलग-अलग आकार के परमाणुओं से जुड़ा हो, उन पर आबन्धित इलेक्ट्रान युग्म व एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म से घिरा है तो ऐसे अणु की ज्यामिती विकृत होती है।

(ix) इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियायें निम्न क्रम से घटती है।

एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म – एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म > एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म – आबन्धित इलेक्ट्रॉन युग्म > आबन्धित इलेक्ट्रान युग्म – आबन्धित इलेक्ट्रॉन युग्म के मध्य प्रतिकर्षण

- Lp – Lp > Lp – bp > bp –bp. के मध्य प्रतिकर्षण

गिलेस्पी व नाई होम वैज्ञानिकों ने इलेक्ट्रॉनों के एकांकी युग्मों तथा आबन्धि इलेक्ट्रानों युग्मों के महत्वपुर्ण अन्तरों की व्याख्याँ करते हुऐं वी. एस ई. पी. आर सिद्धान्त में सुधार किया।

- **Lp – Lp इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण अधिकतम क्यो होता है।**

एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म केन्द्रिय परमाणु पर स्थान गत (Localised) अर्थात निकटतम दूरी पर होते है अत: इन मध्य प्रतिकर्षण अधिकतम होता है।

- **bp – b.p इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण निम्नतम क्यों होता है।**

- आबन्धी–आबन्धित इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य दूरी अधिक जब कि ये कम स्थान घेरते है अतः इनके मध्य प्रतिकर्षण निम्नतम होता है। उपरोक्त दोनो प्रतिकर्षणों के कारण अणु की संभावित आकृति में भिन्नता होती है। तथा अणु के आबन्ध कोणों में भी अन्तर आ जाता है।
- V.S E P R T. के अनुसार अणुओं को दो भागों में बाँटा गया है।

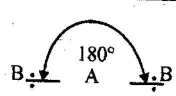
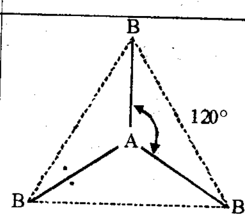
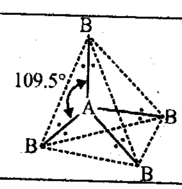
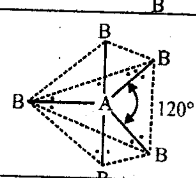
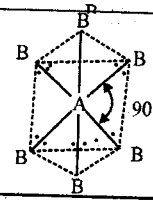
(A) वे यौगिक जिनके केन्द्रिय परमाणु पर कोई भी एकाकी इलेक्ट्रान युग्म उपस्थिति नही होता है।

(B) वे यौगिक जिनके केन्द्रिय परमाणु पर कोई एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हो।

(A) वे यौगिक जिनके केन्द्रिय परमाणु पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म अनुपस्थित हो।

इन अणुओं में केन्द्रिय परमाणु एक–समान परमाणुओं वाले इलेक्ट्रॉन्स के बन्धी युग्मों या साझित युग्मों द्वारा घिरा रहता है। परिणामस्वरूप ये सभी नियमित ज्यामितियाँ में होते हैं। किन्तु वास्तविक ज्यामितियाँ इन साझित युग्मों की संख्या पर निर्भर करती है।

सारणी 4.2 VSEPR सिद्धान्त पर आधारित कुछ सहसंयोजक अणुओं की संरचनाएँ

केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर साझित इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या	अणु की ज्यामिति	अणु की आकृति	उदाहरण
2.		रेखीय	BeF_2, $BeCl_2$, MgF_2, $MgCl_2$
3.		त्रिकोणीय समतलीय	BF_3, BCl_3, AlF_3, $AlCl_3$
4.		चतुष्फलकीय	CH_4, CCl_4, SiH_4, $SiCl_4$
5.		त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय	PF_5, PCl_5, SbF_5
6.		अष्टफलकीय	SF_6, TeF_6

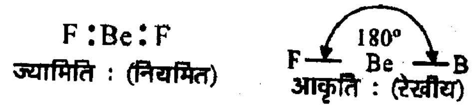
(B) वे यौगिक जिनके केन्द्रिय परमाणु पर एकांकी इलेक्ट्रान युग्म उपस्थित हो: इलेक्ट्रॉन्स के दोनो साझित एवं एकाकी युग्मों वाले अणुओं में प्रतिकर्षण बल तुल्य नही होते है। परिणामस्वरूप **अणुओं की आकृतियां विकृत या अनियमित हो** जाती है।

कुछ अणुओं की आकृतियाँ सूचीबद्ध है।

1. बेरीलियम फ्लोराइड अणु (Beryllium fluoride molecule [BeF_2])

Be परमाणु का परमाणु क्रमांक 4 है और इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 2, 2 है। Be के संयोजी कोश में उपस्थित दो इलेक्ट्रॉन्स दो फ्लोरीन परमाणुओं के अयुग्मित इलेक्ट्रॉन्स के साथ दो साझित युग्म बनाते है।

- इस प्रकार Be समान परमाणुओं के साथ दोनो साझित युग्मों से घिरा रहता है और अणु की ज्यामिति **नियमित** होती है। इन इलेक्ट्रॉन युग्मों में प्रतिकर्षण बल को न्यूनतम करने के लिए, अणु की **आकृति रेखीय** होती है।

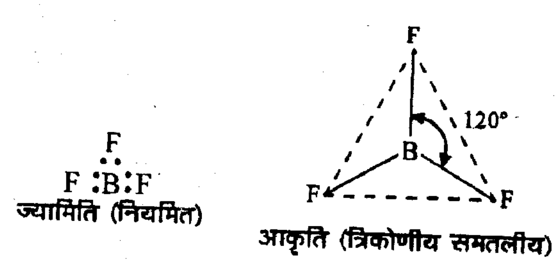


चित्र 4.2 : BeF_2 अणु की ज्यामितिय आकृति

VSEPR सिद्धान्त के अनुसार, हम परमाणुओं के केवल साधारण इलेक्ट्रॉनिक विन्यास पर ध्यान देते है न कि उनके कक्षकीय इलेक्ट्रॉन विन्यास पर उपस्थित इलेक्ट्रोन पर। अणु की ज्यामिति या आकृति केवल केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्म में प्रतिकर्षण अन्तःक्रियाओं पर निर्भर करता है।

2. बोरोन ट्राइफ्लोराइड अणु (BF_3):

B परमाणु का परमाणु क्रमाक 5 है और इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 2, 3 है। तीन संयोजी इलेक्ट्रॉन्स तीन फ्लोरीन परमाणुओं के अयुग्मित इलेक्ट्रॉन्स के साथ तीन साझित युग्म बनाता है।

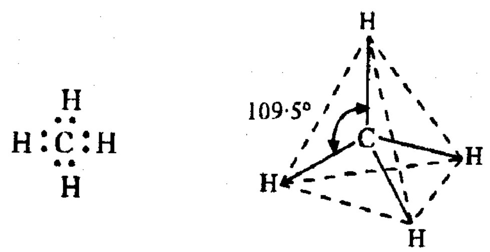


चित्र 4.3 : BF_3 अणु की ज्यामिति व आकृति

सभी साझित इलेक्ट्रॉन युग्म समान परमाणुओं के होने के कारण, अणु की ज्यामिति भी **नियमित (Regular)** होती है। चूँकि इलेक्ट्रॉन युग्मों में प्रतिकर्षण अन्तःक्रिया न्यूनतम होती है। इसलिए BF_3 अणु की आकृति **त्रिकोणीय समलीय (Trigonal Planar)** चित्र 4.3 के अनुसार है।

3. मेथेन अणु (CH_4)

मेथेन में केन्द्रीय कार्बन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 2, 4 है। संयोजी कोश में उपस्थित चारों इलेक्ट्रॉन्स हाइड्रोजन परमाणु के इलेक्ट्रॉन्स के साथ चित्र 4.4 में दिखाये अनुसार साझित युग्म बनाते है।



ज्यामिती (नियमित) **आकृति (चतुष्फलकीय)**

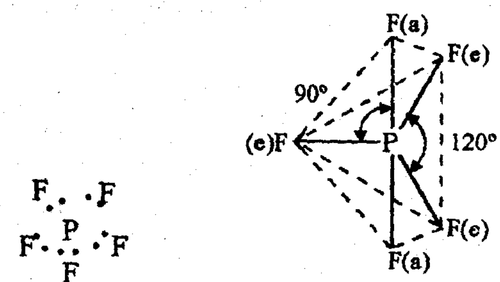
चित्रः 4.4 BF_3 अणु की ज्यामिति व आकृति

- कार्बन परमाणु के चारों ओर सभी साझित इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होने के कारण, मेथेन की ज्यामिति नियमित होती है। इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण बलों को न्यूनतम करने के लिए अणु की आकृति **चतुष्फलकीय (Tetrahedral)** व बन्ध कोण 109.5° होगा।

4. फॉस्फोरस पेन्टाफ्लोराइड अणु (PF_5)

फॉस्फोरस परमाणु का परमाणु क्रमांक 15 है। और इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 2, 8, 5 है। फॉस्फोरस परमाणु के संयोजी कोश में उपस्थित पाँच इलेक्ट्रॉन्स पाँच फ्लोरीन परमाणुओं के साथ बन्धित युग्म बनाते है।

- केन्द्रीय परमाणु के समान परमाणुओं के बन्धित युग्मों द्वारा घिरें होने के कारण अणु की ज्यामिति **नियमित** होती है। सभी साझित इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण बल को न्यूनतम करने के लिए PF_5 अणु की वास्तविक आकृति **(चित्र 4.5 में दिखाये अनुसार) त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय** (Trigonalbipyramidal) होती है।
- P परमाणु समबाहु त्रिभुज और तीन P–F(e) बंधों के केन्द्र में होता है। जिन्हें **भूमध्यरेखीय बन्ध (Equatorial bonds)** कहते है। क्योंकि तीनों कोनो की ओर 120° बन्ध कोण के साथ निर्देशित होते है। शेष दो P–F(a) बन्धों को **अक्षीय बन्ध (Axialbonds)** कहते है जो त्रिभुज के तल के ऊपर व नीचे होते है तथा तल से समकोण बनाते है।
- इलेक्ट्रॉन विश्लेषण के अध्ययन से दिखाया गया है कि P–F(a) बन्धों की बंध लम्बाई (158 pm) (P–F(e)) बन्धों (153 pm) की अपेक्षा थोड़ी अधिक होती है। परन्तु आधुनिक नाभिकीय चुम्बकीय अनुनाद (NMR) के अध्ययनों से पता चलता है कि सभी बन्ध समान लम्बाईयों के होते है। वास्तव में इलेक्ट्रॉन विश्लेषण के अध्ययनों से अणु के तात्क्षणिक प्रारूप का विचार करते है लेकिन NMR अपेक्षाकृत अधिक समय लेता है जिसमें अक्षीय और भूमध्यरेखीय F परमाणु अपनी स्थितियाँ बदल सकते हैं।



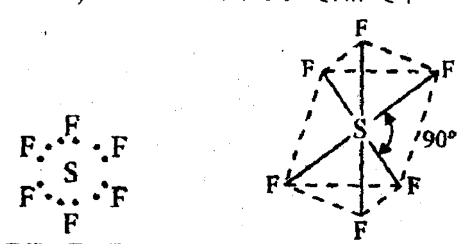
ज्यामिति (नियमित) **आकृति (त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय)**

चित्रः PF_5 अणु की ज्यामिति व आकृति

5. सल्फरहेक्साफ्लोराइड अणु (SF_6)–

सल्फर परमाणु का परमाणु क्रमांक 16 है और इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 2, 8, 6 है। ये 6 संयोजी इलेक्ट्रॉन्स F परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन्स के साथ बन्ध युग्मों (Bond Pairs) का निर्माण करते हैं। VSEPR सिद्धान्त के अनुसार अणु की ज्यामिति नियमित होती हे।

- सल्फर परमाणु के चारों ओर 6 इलेक्ट्रॉन युग्मों में प्रतिकर्षण बल को न्यूनतम करने के लिए अणु की ज्यामिति अष्टफलकीय (Octahedral) तथा बन्धकोण 90° होता है।



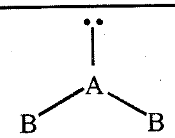
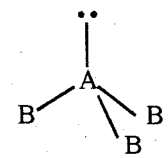
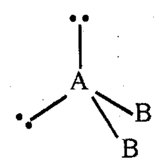
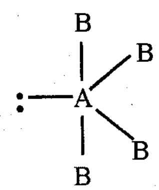
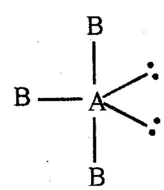
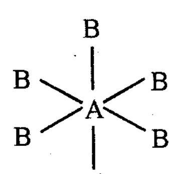
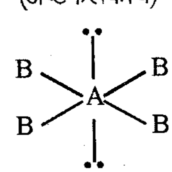
ज्यामिति (नियमित) **आकृति (अष्टफलकीय)**

चित्र 4.2 : SF_6 अणु की ज्यामिति व आकृति

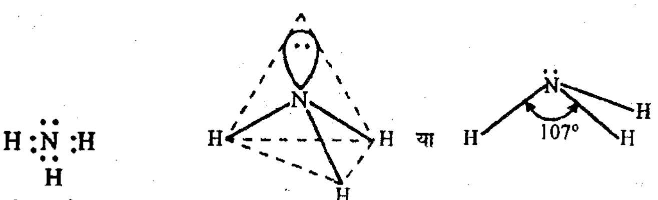
6. अमोनिया अणु (Ammonia molecule [NH_3])–

अमोनिया में, नाइट्रोजन का परमाणु क्रमांक 7 है और इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 2, 5 है। नाइट्रोजन के संयोजी कोश में उपस्थित पाँच इलेक्ट्रॉन्स में तीन इलेक्ट्रॉन्स, तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ तीन साझित युग्म बनाते हैं। शेष दो इलेक्ट्रॉन्स एक युग्म के रूप में रह जाते हें।

सारणी 4.3. अणुओं की ज्यामिति जिसमें केन्द्रीय परमाणु में इलेक्ट्रॉन्स (E) के बन्धी युग्म एवं एकाकी युग्म दोनो हों

अणु का प्रकार	बंध युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या [E]	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था (अनुमानित ज्यामिति)	वास्तविक आकृति	उदाहरण
AB_2E	2	1	 (त्रिकोणीय समतलीय)	टेढ़ा/कोणीय	SO_2
AB_3E	3	1	 (चतुष्फलकीय)	पिरामिडीय	NH_3
AB_2E_2	2	2	 (चतुष्फलकीय)	टेढ़ा/कोणीय	H_2O
AB_4E	4	1	 (त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय)	विकृत/अनियमित चतुष्फलकीय	SF_4
AB_3E_2	3	2	 (त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय)	T-आकृति वाली	ClF_3
AB_5E	5	1	 (अष्टफलकीय)	वर्गाकार पिरामिडीय	ClF_5
AB_4E_2	4	2	 (अष्टफलकीय)	वर्गाकार समतलीय	XeF_4

- इस प्रकार नाइट्रोजन परमाणु तीन साझित इलेक्ट्रॉन युग्मों तथा एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा घिरा रहता है।
- VSEPR सिद्धान्त के अनुसार, इस अणु की **ज्यामिति अनियमित** (Irregular) होती है।
- नाइट्रोजन परमाणु के चारों ओर उपस्थित इन सभी चार इलेक्ट्रॉन युग्मों में प्रतिकर्षण बल न्यूनतम रखने के लिए इसकी आकृति चतुष्फलकीय होनी चाहिए। किन्तु एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की उपस्थिति NH_3 अणु की आकृति को विकृत कर देती है।
- वास्तव में *lp - bp* प्रतिकर्षण *bp - bp* प्रतिकर्षण की तुलना में अधिक होता है। परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन युग्म के दोनों ओर उपस्थित दो N–H बन्ध थोड़ा सा अन्दर की ओर चले जाते है। NH_3 अणु की वास्तविक आकृति पिरामिडीय (Pyramidal) होती है।



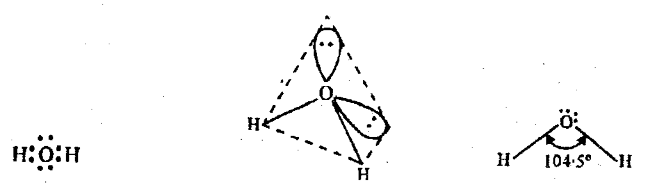
ज्यामिति (अनियमित) **आकृति (पिरामिडीय)**

चित्र 4.2 : NH_3 अणु की ज्यामिति व आकृति

कुछ अणु जैसे NF_3, PH_3, PCl_3 भी NH_3 के समान आकृति रखते हैं।

7. जल अणु (Water molecule [H_2O])–

- जल में (H_2O) ऑक्सीजन का परमाणु क्रमांक 8 होता है और इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 2, 6 होता है। ऑक्सीजन परमाणु के संयोजी कोश में उपस्थित 6 इलेक्ट्रॉन्स में से दो हाइड्रोजन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन के साथ साझित युग्म बनाते हैं। जबकि शेष चार इलेक्ट्रॉन्स दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में रह जाते है।
- इस प्रकार ऑक्सीजन परमाणु दो साझित युग्मों तथा दो एकांकी इलेक्ट्रॉन्स युग्मों द्वारा घिरा रहता है। VSEPR सिद्धान्त के अनुसार इसकी संभावित ज्यामिति अनियमित होनी चाहिए।



ज्यामिति (अनियमित) **आकृति (कोणीय)**

चित्र 4.2 : H_2O अणु की ज्यामिति व आकृति

- इन चारों इलेक्ट्रॉन युग्मों में न्यूनतम प्रतिकर्षण बल रखने के लिए सम्भावित आकृति चतुष्फलकीय होनी चाहिए किन्तु दो एकाकी इलेक्ट्रॉन्स युग्मों की उपस्थिति अणु की ज्यामिति को विकृत कर देती है।
- वास्तव में *lp – lp* प्रतिकर्षण *lp – bp* प्रतिकर्षण से अधिक होता है। इसलिए दो O – H बन्ध अन्दर की ओर चले जाते है और यह तनाव NH_3 अणु की तुलना में अधिक होता है क्योकि NH_3 में केवल एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है।
- H_2O अणु की वास्तविक आकृति **कोणीय (Angular)** तथा बन्ध कोण 104.5° होता है। कुछ अणु जैसे F_2O, H_2S व SCl_2 भी H_2O अणु की समान ज्यामितियाँ रखते है।

नोट- *L.P. व B.P. समान होने पर बन्ध कोण को प्रभावित करने वाले कारक–*

(1) किसी अणु ABx में B की विद्युतऋणता बढ़ने पर B.P. (बंधित e^- युग्म) A से दूर हटते हैं जिससे B.P.–B.P प्रतिकर्षण कम हो जाता है। फलस्वरूप बंध कोण में कमी होती है।

उदा. H_2O B.P. = 2, L.P. = 2 OF_2 B.P. = 2, L.P. = 2

या

(2-1) (2-1) (4.0) (4.0)

बंध कोण = 104.5° बंध कोण = 102°.50'

(2) केन्द्रीय परमाणु के आंशिक पूरित कोश की अपेक्षा पूर्ण पूरित कोश युक्त में B.P – B.P प्रतिकर्षण अधिक होने से बंध कोण बढ़ता है।

S का आंशिक पूरित कोण O का पूर्ण पूरित कोण

B.P – B.P प्रतिकर्षण कम, बंध कोण = 92°5' B.P – B.P प्रतिकर्षण अधिक, बंध कोण = 104.5°

अभ्यास 4.4

प्र. BeX_2 (X = H, F, Cl, Br, I) पर निम्न प्रश्न पूछे जा सकते है–

(a) Be का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास निम्नतम अवस्था में क्या होगा?
(b) Be का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास उत्तेजित अवस्था में क्या होगा?
(c) Be का इलेक्ट्रॉनीय विन्यास संकरण के बाद क्या होगा?
(d) Be की संकरण अवस्था क्या होगी?
(e) BeX_2 यौगिकों में बन्ध कोण क्या होगा?
(f) BeH_2 यौगिकों में बन्ध कोण क्या होगा?
(g) BeX_2 अणु की आकृति क्या होगी?

(h) BeX_2 में σ बन्ध की संख्या होगी?
(i) π बन्ध की संख्या होगी?
(j) Be–H के मध्य σ बन्ध किन कक्षकों के अतिव्यापन से बनता है?
(k) Be–Cl या Be–F बन्ध में किन कक्षकों का अतिव्यापन होता है?
(l) BeX_2 (X = H, F, Cl, Br, I) कहलाते हैं?

उत्तर 4.4

(a)	$1s^2\ 2s^2$	(b)	$1s^2\ 2s^1\ 2p_x^1$
(c)	$1s^2\ 2sp^1\ 2sp^1$	(d)	sp
(e)	180°	(f)	180°
(g)	रेखीय	(h)	2
(i)	शून्य		
(j)	sp–s		
(k)	sp-p कक्षकों के मध्य		
(l)	इलेक्ट्रॉन न्यून यौगिक		

उदा.1. VSEPR सिद्धान्त के आधार पर निम्नलिखित अणुओं की आकृतियाँ बताइए:

(i) ClF_3 (ii) BrF_5 (iii) IF_7

हलः (i) ClF_3 अणु की आकृतिः क्लोरिन परमाणु में सात संयोजी इलेक्ट्रॉन्स होते है और तीन इलेक्ट्रॉन्स का योगदान तीन फ्लोरीन परमाणुओं द्वारा किया जाता है।

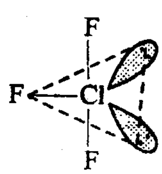
∴ केन्द्रीय Cl परमाणु के संयोजी कोश में इलेक्ट्रॉन युग्मों की

कुल संख्या $= \frac{7+3}{2} = 5$

साझित युग्मों की संख्या = 3

एकाकी युग्मों की संख्या = 2

अणु की आकृति = **T – आकृति**



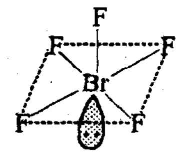
(ii) BrF_5 अणु की आकृतिः ब्रोमीन परमाणु में सात संयोजी इलेक्ट्रॉन्स होते है तथा पाँच इलेक्ट्रॉन्स का योगदान फ्लोरीन परमाणुओं द्वारा किया जाता है।

∴ केन्द्रीय परमाणु के संयोजी कोश में इलेक्ट्रॉन युग्मों की कुल संख्या $= \frac{7+5}{2} = 6$

साझित युग्मों की संख्या = 5

एकांकी युग्मों की संख्या = 1

अणु की आकृति = **वर्गाकार पिरामिडीय**



(iii) IF_7 अणु की आकृतिः आयोडीन परमाणु में सात संयोजी इलेक्ट्रॉन्स होते है तथा सात इलेक्ट्रॉन्स का योगदान सात फ्लोरीन परमाणुओं द्वारा किया जाता है।

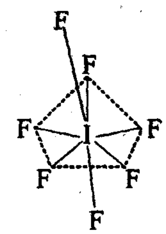
∴ केन्द्रीय परमाणु के संयोजी कोश में इलेक्ट्रॉन युग्मों की

कुल संख्या $= \frac{7+7}{2} = 7$

साझित युग्मों की संख्या = 7

एकाकी युग्मों की संख्या = शून्य

अणु की आकृति = **पंचभुजीय द्विपिरामिडीय**



उदा.2. निम्न यौगिको में सही बन्ध कोण बताइये।

(i)	**H_2O में**	**Ans.**	104.5°
(ii)	**BeF_2 में**	**Ans.**	180°
(iii)	**CH_4 में**	**Ans.**	109° 28¹
(iv)	**NH_3 में**	**Ans.**	107°
(v)	**BCl_3 में**	**Ans.**	120°
(vi)	**SF_6 में**	**Ans.**	90°
(vii)	**H_2O में**	**Ans.**	104.5°

उदा.3. CH_4, NH_3 व H_2O समान संकरण अवस्था में स्थित है लेकिन इनमें बन्ध कोण अलग-अलग है इन्हें आबन्ध कोण के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करे।

हलः आबन्ध कोण $\propto \frac{1}{\text{एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म}}$

$H_2O < NH_3 < CH_4$

उदा.4. क्या NH_3 व BF_3 की आकृति समान है

हलः इनकी आकृति समान नही है

NH_3 की आकृति पिरेमिड है।

BF_3 की आकृति त्रिकोणिय समतलीय है।

उदा.5. AF_5 अणु की संभावित आकृति क्या है।

हलः त्रिकोणिय द्विपिरिमिडीय

उदा.6. AF_6 अणु की संभावित आकृति क्या है।

हलः अष्टफलकीय

उदा.7. AB_4E अणु की संभावित आकृति क्या है।

हलः अनियमित चतुष्फलकीय

उदा.8. AB_3E_2 अणु की संभावित आकृति क्या है।

हलः T आकृति

उदा.9. AB_5E अणु की संभावित आकृति क्या है।

हलः वर्गाकार पिरिमिडीय

उदा.10. AB_4E_2 अणु की संभावित आकृति क्या है।

हलः वर्गाकार समतलीय

उदा.11. AB_2E_2 का एक उदाहरण दीजिये।

हलः H_2O

उदा.12. AB_4E का एक उदाहरण दीजिये।

हलः SF_4

उदा.13. AB_3E_2 का एक उदाहरण दीजिये।

हलः ClF_3

उदा.14. AB_5E का एक उदाहरण दीजिये।

हलः ClF_5

उदा.15. AB_4E_2 का एक उदाहरण दीजिये।

हलः XeF_4

उदा.16. Lp – lp इलेक्ट्रॉन युग्म के मध्य प्रतिकर्षण अधिकतम होता है। क्यों?

हलः Text book देखें

उदा.17. bp – bp इलेक्ट्रॉन युग्म के मध्य प्रतिकर्षण निम्नतम होता है। क्यों?

हलः Text book. देखें

उदा.18. VSEPR सिद्धान्त की धारणाये बताइये।

हलः Text book. देखें

उदा.19. VSEPR सिद्धान्त किन वैज्ञानिको से सम्बन्धित हैं।

हलः गिलिस्पि तथा नायहॉम।

4.11 संयोजकता आबन्ध सिद्धांत (Valence Based Theory)

- वैज्ञानिक लुइस के इलेक्ट्रॉन सिद्धांत के अनुसार दो परमाणुओं के बीच इलेक्ट्रॉन युग्म के सहयोजन से सहसंयोजक बन्ध बनता है
- लेकिन यह सिद्धांत निम्न बातों को नही समझा पाया

1. परमाणुओं के बीच बनने वाले बन्ध का आपेक्षित स्थायित्व
2. आबंध वियोजन ऊर्जा व आबंध लम्बाई तथा
3. बहु परमाणुक अणुओं की विभिन्न आकृतियों की व्याख्या

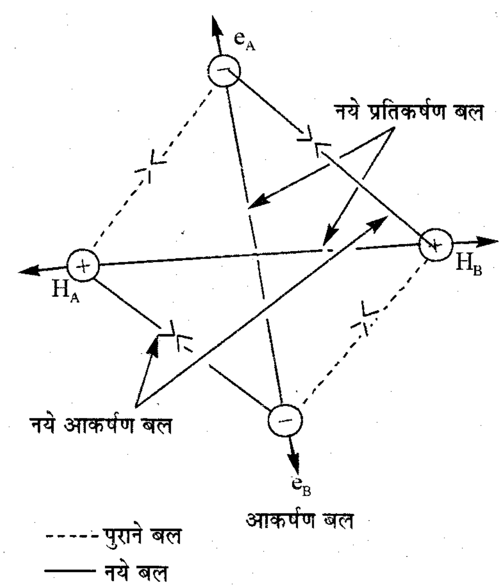
- इन कमियों को दूर करने के लिए दो महत्वपूर्ण सिद्धांतों का प्रतिपादन किया गया जो क्वांटम यांत्रिकी (quantum mechanics) पर आधारित है
- ये सिद्धांत संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT) तथा आणविक कक्षक सिद्धांत (MOT) है।
- **संयोजकता आबंध सिद्धांत** का प्रतिपादन सर्वप्रथम *हाइटलर* तथा लंदन ने सन् 1927 में किया। इसके बाद सन् 1930 में **स्लेटर व पॉलिंग** (Slater and Pauling) ने इस सिद्धांत में कुछ सुधार किये। इस प्रकार संयुक्त (Collectively) रूप में इस सिद्धांत को HLSP सिद्धांत भी कहा जाता है।
- सन् 1954 में पॉलिंग को रसायन विज्ञान के लिए नोबल पुरस्कार भी दिया गया।

4.11.1 संयोजकता कक्षक सिद्धांत के अभिग्रहित

1. न्यूनतम ऊर्जा अवधारणा

- इस अवधारणा के अनुसार परमाणु इसलिये आबंधित होते है क्योंकि इनकी ऊर्जा में कमी आती है तथा स्थायित्व में वृद्धि होती है।
- उदाहरण के लिए जब हाइड्रोजन के दो परमाणु H_A व H_B एक दूसरे से अत्यधिक दूरी पर होते हैं तब उनके बीच कोई अन्योन्य क्रिया नहीं होती है
- जैसे-जैसे दोनों परमाणु पास आते हैं, उनके बीच निम्न प्रकार से नये आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल उत्पन्न हो जाते हैं। (चित्र 4.5)

(a) H_A का नाभिक तथा H_B का इलेक्ट्रॉन के बीच आकर्षण बल
(b) H_B का नाभिक तथा H_A का इलेक्ट्रॉन के बीच आकर्षण बल
(c) दोनों परमाणु के नाभिकों के बीच प्रतिकर्षण
(d) दोनों परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन के बीच प्रतिकर्षण

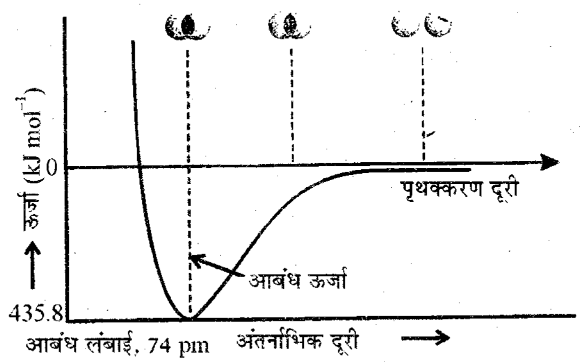


चित्र 4.5 H_2 अणु के निर्माण में नये आकर्षण व प्रतिकर्षण बल

- उपर्युक्त चित्र से एवं प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया कि आकर्षण

बलों का मान प्रतिकर्षण बलों से अधिक होता है इसके फलस्वरूप दोनों परमाणु करीब आते हैं तथा उनकी स्थितिज ऊर्जा कम हो जाती है। अंततः ऐसी स्थिति आती है जब आकर्षण बल प्रतिकर्षण बल के बराबर हो जाता है और निकाय न्यूनतम ऊर्जा स्पर पर पहुँच जाता है

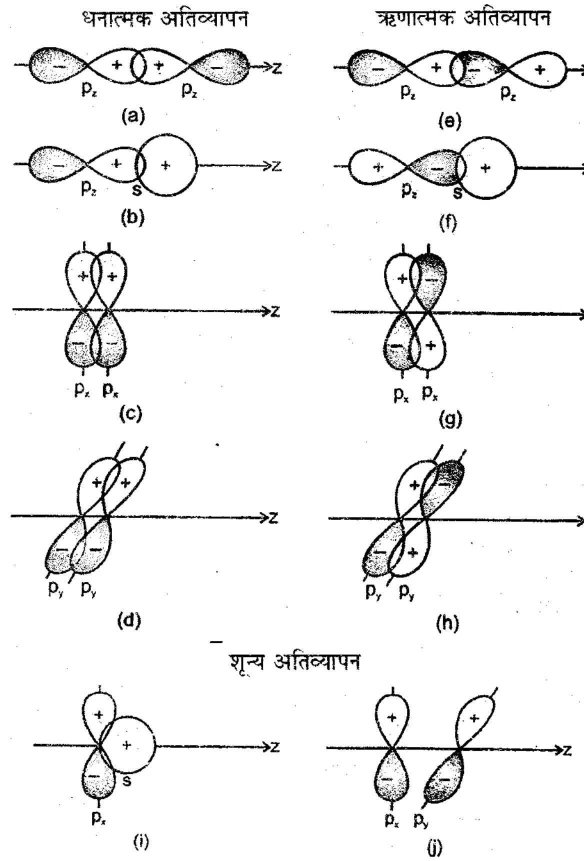
- इस अवस्था में हाइड्रोजन के परमाणु आबंधित कहलाते है, (चित्र 4.6) और एक स्थायी अणु (H_2) बनाते है।
- इस अवस्था में दो नाभिकों के बीच की न्यूनतम दूरी जो न्यूनतम ऊर्जा तथा अधिकतम स्थायित्व के संगत है आबंध लम्बाई कहलाती है तथा गैसीय अवस्था में दो विलगित परमाणुओं से अणु बनने में मुक्त हुई ऊर्जा आबंध कहलाती है।



चित्र 4.6 H_2 की न्यूनतम ऊर्जा आरेख

2. अणु में संयुक्त होने वाले परमाणु अपनी पहचान (Identities) बनाये रखते हैं।
3. जब दो परमाणु एक दूसरे के समीप आते हैं तथा उनकी स्थितिज ऊर्जा में अगर वृद्धि होती है तब कोई रासायनिक आबंध नहीं बनता है। उदाहरण – जब दो हीलियम परमाणु रासायनिक आबन्धन हेतु एक दूसरे के समीप आते हैं तब प्रतिकर्षण बल, आकर्षण बल की अपेक्षा अधिक होते है। जिसके फलस्वरूप निकाय की ऊर्जा में वृद्धि होती है और निकाय अस्थायी हो जाता है। अतः हीलियम अणु (He_2) का बनना असम्भव होता है।
4. **कक्षक अतिव्यापन अवधारणाः**– इस अवधारणा के अनुसार आबंध में भाग लेने वाले परमाणु जब एक दूसरे के निकट आते है तो उनके परमाणु कक्षकों के बीच अतिव्यापन होता है और ऊर्जा में कमी आती है जिसके परिणामस्वरूप सहसंयोजक आबंध का निर्माण होता है
   - केवल वे कक्षक ही अतिव्यापक करते हैं जो अपूर्ण अथवा अर्द्ध पूर्ण होते है अर्थात् जिनके पास अयुग्मित e होते है
   - अतिव्यापन के फलस्वरूप एक नया स्थानीकृत आबंध कक्षक (localized bond orbital) बनता है। जहाँ इलेक्ट्रॉनों के पाये जाने की संभावना अधिकतम होती है।
   - प्रभावी अतिव्यापन के लिए कक्षकों का विन्यास सही होना चाहिए तथा कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का चक्रण विपरीत होना चाहिए
   - आबंध सामर्थ्य अतिव्यापन की सीमा (extent) पर निर्भर करती है। जितना अधिक अतिव्यापन होगा आबंध सामर्थ्य भी उतना ही अधिक होगा।

- अतिव्यापन कक्षकों के गुणों के अनुसार धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य हो सकता है।



चित्र 4.7 परमाणवीय कक्षकों का अतिव्यापन

s तथा p परमाणु कक्षकों के धनात्मक, ऋणात्मक तथा शून्य अतिव्यापन

- अतिव्यापन की सीमा, अतिव्यापन में भाग लेने वाले कक्षकों की प्रकृति (संकरित या असंकरित) तथा अतिव्यापन की प्रकृति पर निर्भर करती है।

4.11.2 सहसंयोजक आबन्ध के दिशात्मक गुण

- सहसंयोजक आबन्ध के दिशात्मक गुणों को परमाणु कक्षकों के संकरण तथा अतिव्यापन की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

(a) सहसंयोजक बन्धों की कक्षकीय संकल्पना (Orbital Concept of Covalent Bond)

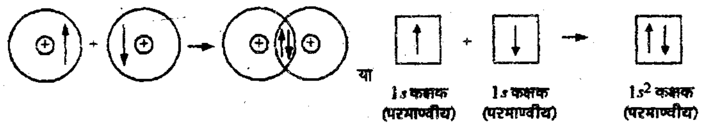
- सहसंयोजक बन्ध का निर्माण कक्षकों के अतिव्यापन के परिणामस्वरूप होता है और इसे निम्न रूप से परिभाषित किया जा सकता है–

  सहसंयोजक बन्ध दो परमाणुओं के कक्षकों, जिनमें विपरीत चक्रण के इलेक्ट्रॉन्स पाये जाते है, के अतिव्यापन के परिणामस्वरूप बनता है।
- परमाण्वीय कक्षकों के अतिव्यापन का अर्थ है इनका आंशिक रूप से मिलना, जिसके परिणामस्वरूप दोनो कक्षकों का कुछ क्षेत्र उभयनिष्ठ हो जाता है, जिसे अतिव्यापन क्षेत्र कहते है।

- नये निर्मित कक्षक को आणविक कक्षक (Molecular orbital) कहते है जो संयोग करने वाले दोनों परमाणुओं के नाभिकों के चारों ओर रहते है। यहाँ इलेक्ट्रॉन घनत्व के पाये जाने की प्रायिकता अधिकतम होती है।
- वास्तव में अतिव्यापन क्षेत्र में यह प्रायिकता अधिकतम होती है। हाइड्रोजन अणु का निर्माण नीचे दिखाये अनुसार दो हाइड्रोजन परमाणुओं के परमाण्वीय कक्षकों (*1s*) के अतिव्यापन के परिणामस्वरूप होता है।

चित्र हाइड्रोजन अणु में परमाण्वीय कक्षको का अतिव्यापन

- हम पाऊली अपवर्जन नियम में पढ़ चुकें है कि एक कक्षक में दो से अधिक इलेक्ट्रॉन्स नहीं हो सकते और ये इलेक्ट्रॉन्स प्रतिकर्षण बल को न्यूनतम करने के लिए विपरीत चक्रण के होने चाहिए और यह चित्र में दिखाया गया है।



चित्र इलेक्ट्रॉन चक्रण के रूप में H_2 अणु का निर्माण

कक्षकीय अतिव्यापन के लिए अनुकूल परिस्थितियाँ (Favourable conditions for orbital overlapping)

परमाण्वीय कक्षकों के अतिव्यापन के परिणामस्वरूप आण्विक कक्षक के निर्माण के लिए अनुकूल परिस्थितियाँ निम्न है–

(i) केवल एक इलेक्ट्रॉन वाला (अर्द्धपूरित) परमाण्वीय कक्षक अतिव्यापन में भाग ले सकता है।

(ii) अतिव्यापन के समय, संयोग करने वाले कक्षको मे इलेक्ट्रॉन का विपरीत चक्रण ही होना चाहिए।

(iii) अतिव्यापन जितना सम्भव हो उतना ही अधिक होना चाहिए।

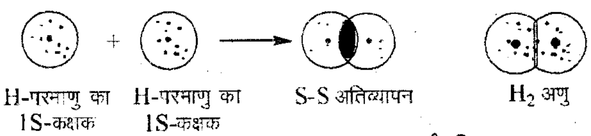
(b) अतिव्यापन के प्रकार तथा सहसंयोजी आबन्ध की प्रकृति

कक्षको के अतिव्यापन के प्रकार के आधार पर सहसंयोजी आबंध दो प्रकार के होते है–

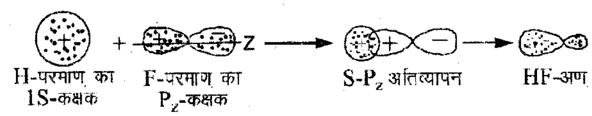
(i) सिग्मा (σ) आबंध तथा (ii) पाई (π) आबंध

(i) सिग्मा (σ) आबंध– इस प्रकार का सहसंयोजी आबंध, आबंधी कक्षकों के अंतर्नाभिकीय अक्ष पर सिरेवार (Head on) अतिव्यापन या अक्षीय (axial) अतिव्यापन से बनता है। इस प्रकार के आबंध, परमाणु कक्षकों के निम्नलिखित में से किसी एक प्रकार के संयोजन द्वारा प्राप्त किए जा सकते है–

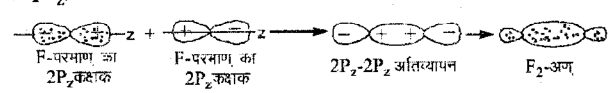
(1) s-s अतिव्यापन–s कक्षक का आकार गेंद के जैसा गोल (spherical) होता है जोकि x, y तथा z तीनों अक्षों पर समान होता है जब दो परमाणुओं की बाहय्तम ऊर्जा स्तर के अर्धपूरित s- कक्षक अतिव्यापन करते हैं तब सिग्मा (σ) आबंध बनता है। उदाहरण H परमाणु का 1s कक्षक, दूसरे H-परमाणु के 1s कक्षक से अतिव्यापन कर H_2 अणु बनाता है। अत: s-s अतिव्यापन में कक्षकों की दिशा का आबंध पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता।



2. s-p अतिव्यापन– जब एक परमाणु का अर्धपूरित 1s कक्षक दूसरे परमाणु के अर्धपूरित p कक्षक से अतिव्यापन करता है तो सिग्मा (σ) आबंध बनता है उदाहरण HF के अणु में H परमाणु का 1s कक्षक तथा F- परमाणु का 2p कक्षक अतिव्यापन करता है। s कक्षक के सममित गोलीय होने के कारण p कक्षक जिस अक्ष पर स्थित होगा उसी अक्ष पर s - p अतिव्यापन से सिग्मा (σ) आबंध बनेगा।

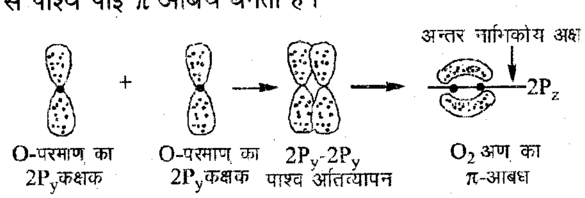


3. p - p अतिव्यापन (अक्षीय):– दो p - p कक्षकों में जो एक अक्ष पर स्थित है, अक्षीय अतिव्यापन द्वारा सिग्मा (σ) आबंध बनता है। उदाहरण – F_2 अणु में अर्द्धपूरित $2p_z - 2p_z$ कक्षकों का अतिव्यापन होता है। (F- परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^1$)



(ii) पाई (π आबंध) (p-p संपार्श्विक अतिव्यापन) पाई आबंध के बनने के आण्विक कक्षक इस प्रकार अतिव्यापन करते है कि उनके अक्ष एक दूसरे के समांतर तथा अंतर्नाभिकीय अक्ष से लंबवत होते हैं। इस प्रकार पार्श्व अतिव्यापन के फलस्वरूप निर्मित कक्षक में परमाणुओं के तल के ऊपर तथा नीचे दो प्लेटनुमा आवेशित अभ्र होते है।

4. p - p अतिव्यापन (पार्श्व)– दो p - p कक्षकों में जिनके अक्ष एक दूसरे के समांतर तथा अंतर्नाभिकीय अक्ष के लम्बवत् होते हैं, पार्श्व अतिव्यापन होता है, जिसके फलस्वरूप पाई (π) आबंध बनाते हैं। उदाहरण – O_2 अणु में प्रत्येक O- परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^1, 2p_z^1$ होता है। $2p_z - 2p_z$ अक्षीय अतिव्यापन से सिग्मा आबंध बनाता है जबकि $2p_y - 2p_y$ (अर्धपूरित) अतिव्यापन से पार्श्व पाई π आबंध बनता है।



सारणी 4.6 सिग्मा और पाई आबंधों में तुलना

सिग्मा (σ)	पाई (π)
1. अन्तर नाभिकीय अक्ष पर परमाणु कक्षकों के अक्षीय अतिव्यापन से बनता है	1. अन्तरनाभिकीय अक्ष के लम्बवत परमाणु कक्षकों के पार्श्व अतिव्यापन से बनता है।
2. अतिव्यापन की सीमा (extent) अधिक होने के कारण ये आबंध प्रबल होते है।	2. अतिव्यापन की सीमा कम होने के कारण ये आबंध दुर्बल होते है।
3. सिग्मा आबंध में अन्तर नाभिकीय अक्ष पर एक सममित इलेक्ट्रॉन अभ्र होता है तथा कोई भी नोडल तल नहीं पाया जाता है।	3. पाई आबंध में दो इलेक्ट्रॉन अभ्र, के ऊपर तथा दूसरा अक्ष के नीचे पाये जाते है। इस प्रकार इनमें एक नोडल तल पाया जाता है।
4. सिग्मा आबंध के चारों ओर परमाणुओं का मुक्त घूर्णन सम्भव होता है	4. पाई आबंध के चारों ओर परमाणुओं का मुक्त घूर्णन सम्भव नहीं होता है।
5. यह आबंध अकेला पाई आबंध की अनुपस्थिति में भी बन सकता है।	5. यह आबंध सदैव सिग्मा आबंध के साथ ही बनता है।

4.11.3 संकरण (Hybridisation)

यद्यपि संयोजकता आबंध सिद्धांत के द्वारा अनेक अणुओं का विरचन समझाया गया है। किन्तु कुछ अणुओं की ज्यामिति व आकृति को समझाने में यह सिद्धांत सफल नहीं रहा। $BeCl_2$ की रेखीय, BF_3 की समतलीय तथा CH_4 की चतुष्फलकीय आकृति क्यों होती है इसको समझाने के लिए पॉलिंग तथा स्लेटर ने संयोजकता आबंध सिद्धांत के साथ परमाणु कक्षकों के संकरण का सिद्धांत प्रस्तावित किया संकरण एक काल्पनिक परिकल्पना है। एक परमाणु के लगभग समान ऊर्जा वाले कक्षकों के आपस में मिलकर ऊर्जा के पुनर्वितरण द्वारा समान संख्या में समान ऊर्जा तथा समान आकर वाले कक्षकों को बनाने की प्रक्रिया को **संकरण** कहते हैं। संकरण में प्राप्त होने वाले कक्षकों को **संकरित कक्षक** कहते हैं।

संकरण की आवश्यक परिस्थितियाँ, लक्षण एवं नियम–

(i) समान ऊर्जाओं के कक्षक तथा समान परमाणु अथवा आयन के कक्षक ही संकरित होते हैं।

(ii) संकरण कक्षकों का मिश्रण है इलेक्ट्रॉनों का नहीं, अतः इसमें पूर्ण भरे कक्षक, अर्द्धपूर्ण भरे कक्षक तथा रिक्त कक्षक सभी भाग ले सकते हैं।

(iii) संकरण में समान ऊर्जा के कक्षक ही मिलकर उतने ही संख्या में चार नये संकरित कक्षक बनाते हैं।

(iv) संकरित कक्षक केवल σ बन्ध का निर्माण करते हैं। पाई बन्ध बनाने वाले p- कक्षक संकरण में भाग नहीं लेते, अतः पाई बन्ध की उपस्थिति ज्यामिति को प्रभावित नहीं करती है।

(v) संकर कक्षक स्थायी आबन्ध बनाने में शुद्ध कक्षकों (s, p व d) की तुलना में अधिक सक्षम होते हैं।

(vi) किसी अणु में संकरण के दौरान केन्द्रीय परमाणु की ऑक्सीकरण अवस्था, उसकी उत्तेजित अवस्था में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बराबर होती है।

(vii) संकर कक्षक स्थायी व्यवस्था पाने के लिए त्रिविम में विशिष्ट दिशाओं में निर्देशित होते हैं। इसके कारण अणु की निश्चित ज्यामिति होती है।

(viii) संकरण के लिए इलेक्ट्रॉन का उत्तेजन आवश्यक नहीं है। संकरित कक्षक अपनी ऊर्जा न्यून रखते हैं।

(ix) विभिन्न प्रकार के संकरित कक्षकों को विभेद करने के लिए उन्हें $sp, sp^2, sp^3\ dsp^2, dsp^3, sp^3d, sp^3d^2$ इत्यादि द्वारा प्रदर्शित करते हैं।

(x) एक परमाणु विभिन्न परिस्थितियों में भिन्न–भिन्न संकरण अवस्थायें प्रदर्शित करता है। जैसे– C अपने विभिन्न यौगिकों में sp, (त्रिबंध में) sp^2 (द्विबंध में) एवं sp^3 (एकल बंध में) संकरण अवस्थायें प्रदर्शित करता है।

(xi) संकरण एक काल्पनिक परिकल्पना है इससे विभिन्न तथ्यों को समझने में मदद मिलती है, जैसे

(i) किसी तत्व की अपने यौगिक में सभी संयोजकतायें समान होती है, क्यों?

(ii) यौगिक में उपस्थित बन्ध कोण को समझने के लिए।

(iii) यौगिक की आकृति को समझने के लिए।

(xii) संकरति कक्षकों में दिशात्मक गुण परमाणु कक्षकों की तुलना में अधिक होता है। अतः संकरित कक्षक प्रबल सिग्मा बन्ध I बनाते हैं, दिशात्मक गुण विभिन्न संकरित कक्षकों में निम्न क्रम में पाया जाता है।

$$sp < sp^2 < sp^3 < sp^3d < sp^3d^2 < sp^3d^3$$

(xiii) **संकरण ज्ञात करने की विधियाँ–**

सर्वप्रथम किसी दिये गये यौगिक या आयन में उपस्थित किसी परमाणु के लिये x का मान ज्ञात करते हैं।

यदि x =	2	3	4	5	6	7
संकरण अवस्था =	sp	sp^2	sp^3	sp^3d	sp^3d^2	sp^3d^3
			dsp^2	dsp^3	d^2sp^3	

यदि संकरण में बाहतम d कक्षक प्रयुक्त होता है तो संरकण sp^3d, sp^3d^2 व sp^3d^3 संकरण कहेगें। यदि आन्तरिक d-कक्षक प्रयुक्त हो तो $dsp^3, d^2sp^3\ dsp^2$ संकरण कहेगें।

संकरण ज्ञात करने की दो विधियां है।

(a) $x = A + B$

$A \rightarrow \sigma$ बन्धों की संख्या B = L.P. की संख्या

t Б&CH_4 में $A=4, B=0, x=A+B=4+0=4$, sp^3 संकरण

NH_3 में $A = 3, B = 1, x = A + B = 3 + 1 = 4$, sp^3 संकरण

(b) संकरित कक्षकों की कुल संख्या निम्न सूत्र से भी ज्ञात कर सकते है

$$H = \frac{1}{2}[V + X - C + A]$$

$H \rightarrow$ संकरित कक्षकों की संख्या

$V \rightarrow$ केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉन

$X \rightarrow$ केन्द्रीय परमाणु से जुडे एक संयोजी परमाणुओं की संख्या

C = धनात्मक पर आवेश

A = ऋणात्मक पर आवेश

उदा.4.3 (i) SO_2 अणु में S- परमाणु का संकरण

$V = 6, X = 0, C = 0, A = 0$

$H = 1/2[6 + 0 - 0 + 0] = 3$

संकरित कक्षकों की संख्या तीन है अत: sp^2 संकरण होगा

(ii) NH_4^+ आयन में N- परमाणु का संकरण–

$V = 5, X = 4, C = 1, A = 0$

$H = 1/2[5 + 4 - 1 + 0] = 4$

संकरित कक्षकों की संख्या चार है अत: sp^3 संकरण होगा

(iii) CO_3^{-2} आयन में कार्बन परमाणु का संकरण

$V = 4, X = 0, C = 0, A = 2$

$H = 1/2[4 + 0 - 0 + 2] = 3$

संकरित कक्षकों की संख्या 3 है अत: sp^2 संकरण होगा।

(xiv) संकरण के प्रकार–

(a) sp संकरण या रेखिय संकरण

(b) sp^2 संकरण या त्रिकोणीय संकरण या समतल त्रिभुजीय संकरण

(c) sp^3 संकरण या चुष्फलकीय संकरण

(d) dsp^2 संकरण या वर्ग समतलीय संकरण

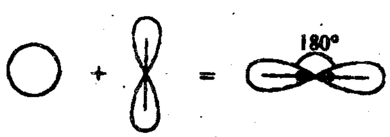
(e) sp^3d या dsp^3 संकरण या त्रिकोणीय–द्वि–पिरैमिडी संकरण

(f) sp^3d^2 या d^2sp^3 संकरण या अष्टफलकीय संकरण

(g) sp^3d^3 या पंचभुजीय–द्वि–पिरैमिडी संकरण

4.11.3.1 sp संकरण (sp Hybridisation)

इस संकरण में एक s– व एक p– कक्षक मिलकर दो नये sp संकरित कक्षक बनाते हैं जो ऊर्जा व आकार में एक दूसरे के समान होते है। ये दोनों नये sp संकरित कक्षक एक सीधी रेखा में 180° कोण पर स्थित होते हैं।



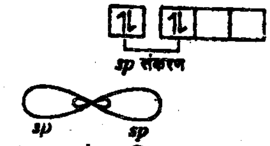
Be (मूल अवस्था) 2s [↑↓] 2p [| |]

Be* (उत्तेजित अवस्था) [↑] [↑ | |]

Be परमाणु दो इलेक्ट्रॉन

F से ग्रहण करके BeF_2 में

इसे निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है–



sp संकरति कक्षक

sp संकरण के महत्वपूर्ण लक्षण–

(1) sp संकरित कक्षकों के मध्य कोण 180° का होता है।

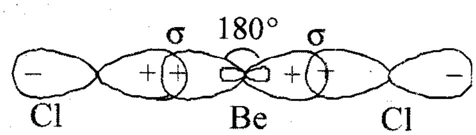
(2) प्राप्त संकरित कक्षकों से बनने वाले अणु की आकृति रेखीय होती है।

(3) sp संकरित कक्षक सममित तथा समान ऊर्जा वाले होते हैं।

(4) केवल एक s तथा एक p कक्षक की उपस्थिति के कारण इनमें 50% s गुण 50% p गुण पाये जाते हैं।

(5) sp संकरित त्रिआबंध से संयोजित एल्काइन आंशिक अम्लीय प्रकृति दर्शाती है।

(i) $BeCl_2$ अणु– तलस्थ अवस्था में Be का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ $2s^2$ होता है उत्तेजित अवस्था में 2s कक्षक से एक इलेक्ट्रॉन 2p खाली कक्षक में चला जाता है। एक 2s कक्षक तथा एक 2p कक्षक संकरित होकर दो नये sp संकरित कक्षक बनाते है जो 180^0 के कोण पर व्यवस्थित रहते हैं। प्रत्येक sp कक्षक क्लोरीन के 3p कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन कर दो Be-Cl सिग्मा (σ) आबंध बनाते है अणु की ज्यामिति रेखीय होती है।



$BeCl_2$ की आण्विक कक्षीय

(b) $HC \equiv CH$ ($H-C_A \equiv C_B-H$)

यहाँ दोनों C परमाणुओं को अलग–अलग बताने के लिए C_A व C_B द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

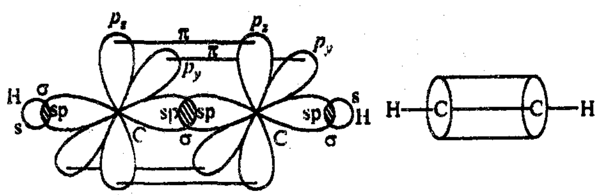
- C_2H_2 अणु में प्रत्येक कार्बन के पास दो संकरित कक्षक व दो असंकरित p कक्षक होते हैं–

	2s	2p
C (मूल अवस्था)	[↑↓]	[↑ ↑]
C (उत्तेजित अवस्था)	[↑]	[↑ ↑ ↑]
C परमाणु 4eH	[↑↓]	[↑↓ ↑↓ ↑↓]

sp संकरण

- प्रत्येक कार्बन का एक–एक sp संकरित कक्षक आपस में अतिव्यापन करके σ बन्ध बनाता है।
- प्रत्येक कार्बन पर शेष एक sp संकरित कक्षक हाइड्रोजन के 1s- कक्षक से अतिव्यापन करके σ बन्ध बनता है।

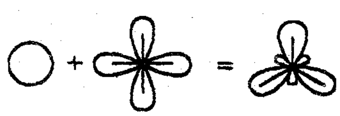
- दोनों कार्बनों के शेष बचे विशुद्ध (Pure) p_y व p_x कक्षक आपस में समपार्श्विक अतिव्यापन करके दो π बन्ध बनाते है।
- फलत: $H{-}C_A \equiv C_B - H$
  $C_A - C_B$ के मध्य σ बन्ध होता है sp-sp अतिव्यापन
  $C_A - H$ के मध्य σ बन्ध होता है sp-s अतिव्यापन
  $C_B - H$ के मध्य σ बन्ध होता है sp-s अतिव्यापन
  $C_A - C_B$ के मध्य दो π बन्ध होते हैं– $p_y - p_y$ अतिव्यापन, $P_x - P_x$ अतिव्यापन
- प्रत्येक C दो σ बन्ध बनाता है। पर C_2H_2 में कुल 3σ होते हैं।
- प्रत्येक C दो π बन्ध बनाता है। पर C_2H_2 में दो π बन्ध होते हैं।
- अत: ऐसीटिलीन में कुल बन्धों की संख्या होती है–
  3σ बन्ध + 2π बन्ध = 5 बन्ध
- अणु– रेखीय HC – C बन्ध कोण 180°
  H – C बन्ध लम्बाई 1.09Å
  C – C बन्ध लम्बाई 1.20Å



CH ≡ CH की संरचना

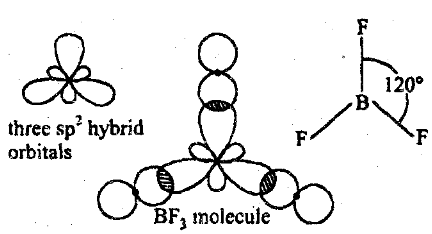
4.11.3.2 sp^2 संकरण (sp^2 Hybridisation)

- इस संकरण में एक s व दो p कक्षक मिलकर तीन नये sp^2 संकरित कक्षक बनाते है जो समान आकार व ऊर्जा वाले होते है।
- ये संकरित कक्षक 120° के कोण पर समतलीय त्रिभुजाकार आकृति में अभिविन्यासित होते है। जैसे $-BF_3$ में sp^2 संकरण होता है।



2s 2p
B (मूल अवस्था) [⇅] [↑][ ][ ]
B* (उत्तेजित अवस्था) [↑] [↑][↑][ ]
B परमाणु 3e F परमाणु [⇅] [⇅][⇅][ ]
sp^2 hybridisation

से ग्रहण करके BF_3
इन्हें निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है–



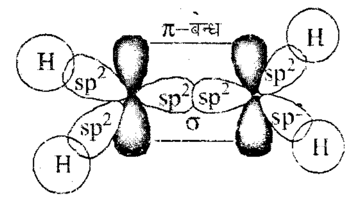
***sp*² संकरित कक्षक**

sp^2 संकरण के महत्वपूर्ण लक्षण–

1. अत: sp^2 संकरित कक्षकों के मध्य कोण 120° का होता है।
2. प्राप्त तीन sp^2 संकरित कक्षकों से बनने वाले अणुओं की आकृति त्रिकोणीय समतलीय (Trigonal Planar) होती है।
3. इसमें एक s कक्षक तथा दो p कक्षक उपस्थिति के कारण 33% s गुण तथा 67%p गुण पाये जाते हैं।

sp^2 संकरित महत्वपूर्ण यौगिक–

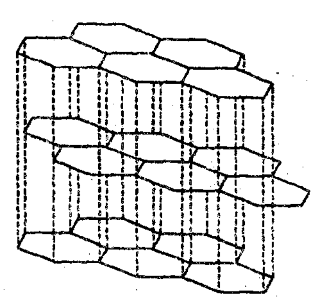
(i) एथीन (C_2H_4) अणु– एथीन अणु में दोनों कार्बन परमाणु sp^2 संकरित होते हैं। प्रत्येक C परमाणु के तीन sp^2 संकरित कक्षकों में से एक sp^2 कक्षक दूसरे C- परमाणु के sp^2 कक्षक से अतिव्यापन कर सिग्मा (σ) बन्ध बनता है। प्रत्येक C परमाणु के अन्य दो sp^2 कक्षक हाइड्रोजन के 1s के साथ अतिव्यापन कर सिग्मा (σ) बन्ध बनाते हैं। दोनों C परमाणु के असंकरित ($2p_z - 2p_z$) कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा पाई (π) बन्ध बनाते हैं। इसके परिणामस्वरूप एथीन sp^2 संकरित, समतली अणु बनता है। जिसमें C = C बन्ध लम्बाई 134 pm, C-H बन्ध लम्बाई 109 pm, H-C-H तथा C-C-H आबंध कोण क्रमश: 117.6° व 1Z0° का होता है।



$CH_2 = CH_2$ की आण्विक कक्षीय

(ii) ग्रेफाइट (Graphite)–

- ग्रेफाइट में उपस्थित प्रत्येक C पर संकरण अवस्था sp^2 होती है।
- प्रत्येक C पर तीन sp^2 संकरित कक्षक होते है। जो 120° पर स्थित होते है और अपने निकटतम C परमाणुओं के sp^2 संकरित कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर σ बन्ध बनाते हुए षटकोणीय वलय की कई सतह बनाते है।



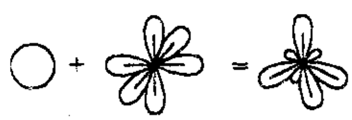
ग्रेफाइट की संरचना

- प्रत्येक कार्बन पर एक असंकरित p कक्षक होता है। जो sp^2 संकरित कक्षकों के लम्बवत् होता है।
- निचली सतह के ऊपरी p कक्षक व ऊपरी सतह के निचले p कक्षक आपस में पार्श्व अतिव्यापन कर π बन्ध बनाते है।

- इनमें बन्ध कोण 120° होता है।
- दो सतह की बन्ध दूरी 3.35Å होती है।
- C–C बन्ध लम्बाई 1.42Å होती है।
- एक परत के सभी C परमाणुओं के p कक्षक दूसरी परत के सभी C परमाणुओं के p कक्षकों के साथ π बन्ध नही बनाते अत: जो C परमाणु π बन्ध में भाग नहीं लेते, उन पर p electron मुक्त रहते हैं ये मुक्त electron ही वैद्युत धारा को एक स्थान से दूसरे स्थान पर ले जाने में सहायक है। इसलिए ग्रेफाइट विद्युत का चालक हैं।
- दो परतों के मध्य लम्बे दुर्बल बन्ध (π) होने के कारण कुछ दबाव पर ही टूट जाते है। इसलिए ग्रेफाइट मुलायम होता है। क्योंकि एक परत दूसरे पर खिसक जाती है।

4.11.3.3 sp^3 संकरण (sp^3-Hybridisation)

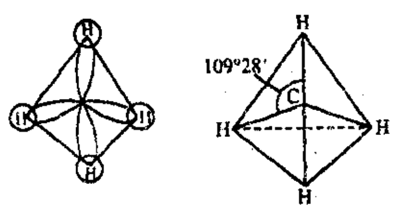
- इस संकरण में एक s व तीन p कक्षक मिलकर चार नये sp^3 संकरित कक्षक बनाते है जो समान आकार व ऊर्जा वाले होते है। ये संकरित कक्षक 109°28' के कोण पर चतुष्फलकीय आकार में अभिविन्यासित होते है। जैसे CH_4 में sp^3 संकरण होता है।



C (मूल अवस्था) 2s [⇅] 2p [↑][↑][ ]

C* (उत्तेजित अवस्था) [↑] [↑][↑][↑]

C परमाणु 4 इलेक्ट्रॉन H [⇅] [⇅][⇅][⇅] (sp^3 संकरण) से ग्रहण करके CH_4 में



sp^3 संकरण के महत्वपूर्ण लक्षण

(i) sp^3 संकरण में सभी कक्षक समान तथा सममित है।

(ii) sp^3 संकरण में 25% s गुण तथा 75% p गुण उपस्थित है।

(iii) sp^3 संकरण में उपस्थित p कक्षकों की लम्बाई उनके वास्तविक लम्बाई से छोटी होती है तथा कुछ हद तक विवर्त होती है।

sp^3 के उदाहरणस्वरूप हम BF_4^-, NH_4^+, BeF_4^{-2}, NH_3, H_3O^+, CH_3^- H_2O व H_2S की संरचना की विवेचना करेंगे।

(i) NH_3 अणु

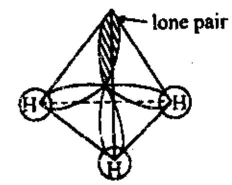
$_7N$ (मूल अवस्था) 2s [⇅] 2p [↑][↑][↑]

$_7N^*$ (उत्तेजित अवस्था) [⇅] [↑][↑][↑]

N परमाणु तीन इलेक्ट्रॉन H से ग्रहण करके NH_3 में

[⇅] [⇅][⇅][⇅] (sp^3 संकरण)

अत: N का एक पूर्ण भरा 2s कक्षक एवं तीन अर्ध पूर्ण p कक्षक परस्पर मिश्रित होकर चार नये sp^3 संकरित कक्षक बनाते हैं। इन चार sp^3 कक्षकों में से एक में 2 व अन्य तीन में एक–एक इलेक्ट्रॉन वितरित होते है। एक कक्षक के 2 इलेक्ट्रॉन तो एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lone pair) के रूप में रह जायेंगे व अन्य 3 अयुग्मित इलेक्ट्रॉन वाले कक्षक H के 1s कक्षकों से अतिव्यापन करके 3σ बन्ध बना लेंगे। इस प्रकार NH_3 एक पिरेमिडिय अणु बन जाता है।



NH_3 की संरचना

अत: NH_3 अणु में N sp^3 संकरण अवस्था में होता है। परन्तु अमोनिया की आकृति CH_4 की तरह चतुष्फलकीय नहीं बन पाती। तथा H–N–H बन्ध कोण 190°28' का नही हो पाता है। इसका कारण है–एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म व बन्ध इलेक्ट्रॉन युग्म के मध्य प्रतिकर्षण बल (l.p.–b.p. प्रतिकर्षण > b.p. – b.p. – प्रतिकर्षण) अत: H–N–H बन्ध कोण छोटा होकर 107° (लगभग) ही रह जाता है। तथा अमोनिया एक पिरैमिडीय अणु बन जाता है।

- NH_3 की भांति पिरेमिडीय आकृति वाले अन्य अणु व आयन निम्न है – NCl_3, NBr_3, NF_3, PF_3, PCl_3, PBr_3, AsX_3, SbX_3, CH_3^-, ClO_3^-, H_3O^+, आदि। इनमें भी sp^3 संकरण पाया जाता है और अणुओं की आकृति **पिरैमिडीय** हो जाती है।

(ii) H_2O अणु

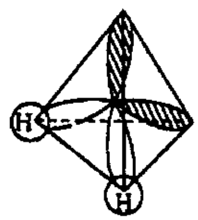
- O (मूल अवस्था) 2s [⇅] 2p [⇅][↑][↑]

  O परमाणु दो इलेक्ट्रॉन H [⇅] [⇅][⇅][⇅] (sp^3 संकरण) से ग्रहण करके H_2O मे

- यहाँ पर एक पूर्ण भरा s कक्षक व एक पूर्ण भरा p कक्षक व दो अर्धपूर्ण भरे p कक्षक मिश्रित होकर 4 नये sp^3 कक्षक बनाते हैं। जिनमें दो sp^3 कक्षकों के पास 2–2 इलेक्ट्रॉनों, दो एकांकी युग्म के रूप में रह जायेंगे। शेष दो sp^3 कक्षकों के

पास एक–एक इलेक्ट्रॉन रह जाता है। ये कक्षक हाइड्रोजन के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापन करके कोणीय संरचना V आकृति में जल का एक अणु बनाते हैं।

- अतः H_2O में O, sp^3 संकरण अवस्था में होता है। परन्तु यहाँ O परमाणु पर दो एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं, अतः दोनों परस्पर प्रतिकषर्ण करते हैं तथा साथ ही बन्ध इलेक्ट्रॉन युग्म का प्रतिकर्षित करते है। यह प्रतिकर्षण निम्न प्रकार होता है।
- *l*.p – *l*.p. > *l*.p. – b.p. > b.p. – b.p
- *l*.p. = lone pair या एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म
  b.p. = bond pair या बन्ध इलेक्ट्रॉन युग्म



H_2O की संरचना

- इसके फलस्वरूप बन्ध कोण 109°28' (*sp^3* संकरण में) से घटकर लगभग 104.5° ही रह जाता है। तथा
- H_2O की आकृति कोणीय या V होती है।
- H_2O की भाँति कोणीय आकृति वाले अन्य अणु निम्न है– H_2S, H_2Se, OF_2, Cl_2O, SCl_2 आदि। इनमें भी *sp^3* संकरण अवस्था पाई जाती है, जिनमें से दो कक्षकों में इलेक्ट्रॉन युग्म होता है और अणुओं की आकृति कोणीय हो जाती है।

(iii) CH_4, NH_3 व H_2O की आकृतियों का विवेचन

(a) उपरोक्त सभी अणुओं में हम देखते है। कि आकृतियां व बन्ध कोण तो भिन्न–भिन्न है परन्तु केन्द्रीय परमाणु C, N व O की संकरित अवस्था (*sp^3*) समान है। इसका कारण है, इनमें एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म की संख्या का भिन्न–भिन्न होना। CH_4, NH_3 व H_2O में क्रमशः 0, 1 व 2 एकांकी युग्म होते है।

(b) चूँकि विभिन्न इलेक्ट्रॉन युग्म में प्रतिकषर्ण का क्रम अलग–अलग है– (l.p.–l.p.>l.p.–b.p.>b.p.–b.p.) अतः जैसे–जैसे एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म की संख्या बढ़ती है, वैसे–वैसे प्रतिकषर्ण बढ़ता है। और बन्धित परमाणुओं के बीच बन्ध कोण घटता है।

(c) अतः H_2O में दो एकांकी युग्मों के कारण बन्ध कोण (H–O–H) 104.5° (लगभग), NH_3 में एक एकांकी युग्म होने के कारण N–H–H 107° (लगभग), व CH_4 में शून्य एकांकी युग्म होने के कारण 109° (लगभग) है।

प्र.1. sp^3d संकरण में विभित्र आकृतियाँ कौन–कौन सी है?

प्र.2. sp^3d^2 संकरण में विभित्र आकृतियाँ कौन–कौन सी है?

प्र.3. sp^3d के पाँच उदाहरण दीजिए।

प्र.4. dsp^2 संकरण पर एक उदाहरण दीजिए।

प्र.5. sp^3d^2 संकरण पर तीन उदाहरण दीजिए।

प्र.6. sp^3d^3 संकरण पर एक उदाहरण दीजिए।

प्र.7. sp^3d^3 में विभित्र आकृतियाँ कौन–कौन सी है?

प्र.8. d^2sp^3 पर दो उदाहरण दीजिए।

प्र.9. निम्न में संकरण अवस्था कौनसी है?

(i)	PF_5	(ii)	AlF_6^{3-}
(iii)	$Fe(CO)_5$	(iv)	ClF_3
(v)	IF_7	(vi)	SF_6
(vii)	$Ni(CO)_4$	(viii)	ICl_4^-
(ix)	ICl_5	(x)	PF_6^-
(xi)	SF_4	(xii)	IF_5
(xiii)	ICl_2^-	(xiv)	XeF_4
(xv)	$[FeF_6]^{4-}$	(xvi)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
(xvii)	$XeOF_4$	(xviii)	XeF_2
(xix)	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	(xx)	I_3^-

प्र.10. निम्न में आकृति बताइये–

(i)	PF_5	(ii)	AlF_6^{3-}
(iii)	$Fe(CO)_5$	(iv)	ClF_3
(v)	IF_7	(vi)	SF_6
(vii)	$Ni(CO)_4$	(viii)	ICl_4^-
(ix)	ICl_5	(x)	PF_6^-
(xi)	SF_4	(xii)	IF_5
(xiii)	ICl_2^-	(xiv)	XeF_4
(xv)	$[FeF_6]^{4-}$	(xvi)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$
(xvii)	$XeOF_4$	(xviii)	XeF_2
(xix)	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	(xx)	I_3^-

उत्तर 4.5

1. sp^3d में निम्न चार प्रकार की आकृतियाँ पाई जाती है–
   (i) त्रिकोणीय द्विपिरेमिड
   (ii) अनियमित चतुष्फलकीय
   (iii) T आकृति
   (iv) रेखीय आकृति
2. sp^3d^2 में निम्न तीन प्रकार की आकृतियाँ पाई जाती है–
   (i) अष्टफलकीय
   (ii) वर्गाकार पिरेमिड
   (iii) वर्गाकार समतलीय
3. PF_5, SF_4, $TeCl_4$, ClF_3, ICl_2^-
4. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ion
5. SF_6, AlF_6^{3-}, IF_5, ICl_4^-
6. IF_7

7. sp^3d^3 में दो प्रकार की आकृतियाँ पाई जाती है–
(i) पंचकोणीय द्विपिरेमिड (ii) अनियमित अष्टफलकीय

8. $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

9. (i) sp^3d
(ii) sp^3d^2 (iii) dsp^2
(iv) sp^3d (v) sp^3d^3
(vi) sp^3d^2 (vii) sp^3
(viii) sp^3d^2 (ix) sp^3d^2
(x) sp^3d^2 (xi) sp^3d
(xii) sp^3d^2 (xiii) sp^3d
(xiv) sp^3d^2 (xv) sp^3d^2
(xvi) dsp^2 (xvii) sp^3d^2
(xviii) sp^3d (xix) d^2sp^3
(xx) sp^3d

10. (i) त्रिकोणीय द्विपिरेमिड (ii) अष्टफलकीय
(iii) त्रिकोणीय द्विपिरेमिड (iv) T आकृति
(v) पंचकोणीय द्विपिरेमिड (vi) अष्टफलकीय
(vii) चतुष्फलकीय (viii) वर्गाकार समतलीय
(ix) वर्गाकार पिरेमिड (x) अष्टफलकीय
(xi) अनियमित अष्टफलकीय (xii) वर्गकार पिरेमिड
(xiii) रेखीय आकृति (xiv) वर्गाकार समतलीय
(xv) अष्टफलकीय (xvi) वर्गाकार समतलीय
(xvii) वर्गकार पिरेमिड (xviii) रेखीय
(xix) अष्टफलकीय (xx) रेखीय आकृति

4.12 आण्विक कक्षीय धारणा (MOT)

- सहसंयोजक बन्ध सिद्धान्त के दोषों को दूर करने के लिए हुण्ड तथा मुलिकन ने आण्विक कक्षक सिद्धान्त दिया।
- यह सिद्धान्त परमाण्वीय कक्षकों के अतिव्यापन पर आधारित है।
- इस सिद्धान्त के अनुसार जब परमाण्वीय कक्षक परस्पर अतिव्यापन करते है तो अणु कक्षक बनता है तथा परमाण्वीय कक्षक अपनी पहचान खो देते है।
- परमाण्वीय कक्षक में इलेक्ट्रॉन एक नाभिक से सम्बन्धित होता है जबकि अणु कक्षक में इलेक्ट्रॉन एक से अधिक नाभिकों से सम्बन्धित होता है अर्थात् यह बहुकेन्द्रीय होता है।
- इस सिद्धान्त के मुख्य बिन्दु निम्न है–

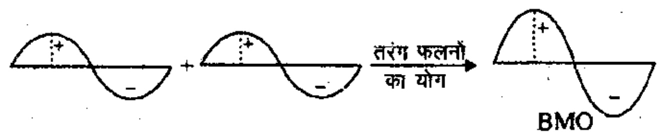
(i) परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोग–

- परमाणु कक्षकों की तरंग फलनों के रेखीय संयोग से अणु कक्षक का निर्माण होता है।
- अतिव्यापन के समय इन तरंग फलनों का योग (Addition) या घटाव (subtraction) हो सकता है।
- माना अतिव्यापन करने वाले दो परमाणुओं की तरंग फलन क्रमशः Ψ_A तथा Ψ_B है, इनके मध्य अतिव्यापन निम्न दो प्रकार से हो सकता है।

(A) तरंग फलनों का योग–

जब दोनों परमाणु कक्षकों की अतिव्यापन करने वाली तरंगे समान कला में होती है, तब इनका योग होता है
इस समय Ψ_A और Ψ_B के अतिव्यापन से नया तरंग फलन Ψ_{AB} प्राप्त होता है।

$$\Psi_{AB} = \Psi_A + \Psi_B \quad \ldots(1)$$

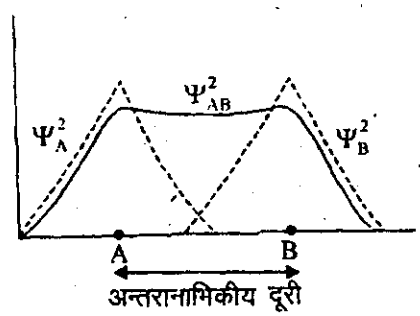


चित्र : तरंग फलनों का योग

- क्योंकि इलेक्ट्रॉन घनत्व के पाये जाने की प्रायिकता Ψ^2 से दी जाती है।

अतः $\Psi_{AB}^2 = (\psi_A + \psi_B)^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\Psi_A\Psi_B \quad \ldots(2)$
यहाँ Ψ_A^2 और Ψ_B^2 परमाण्वीय कक्षकों में इलेक्ट्रॉन घनत्व के पाये जाने की प्रायिकता है जबकि Ψ_{AB}^2 अणु कक्षक में इलेक्ट्रॉन घनत्व पाये जाने की प्रायिकता है।

- समीकरण (2) से स्पष्ट है कि Ψ_{AB}^2 का मान, $\Psi_A^2 + \Psi_B^2$ के मान से $2\Psi_A\Psi_B$ अधिक है, अतः दोनों परमाणु की नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व के पाये जाने की प्रायिकता अधिक है।
- इस प्रकार के अतिव्यापन से बने नये अणु कक्षक को बन्धी अणु कक्षक (BMO) कहते है। इसकी ऊर्जा, A व B के परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से कम होती है।
- निम्न चित्र में बन्धी अणु कक्षक (Ψ_{AB}^2) तथा परमाणु कक्षकों ($\Psi_A^2 + \Psi_B^2$) के इलेक्ट्रॉन घनत्व तथा अन्तरा नाभिकीय दूरी के मध्य आरेख प्रदर्शित किया गया है।

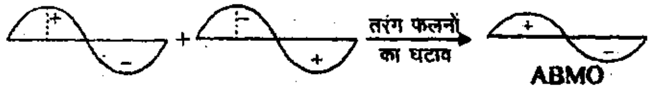


चित्र : बन्धी अणु कक्षक (Ψ_{AB}^2) तथा परमाणु कक्षकों ($\Psi_A^2 + \Psi_B^2$) के इलेक्ट्रॉन घनत्व तथा अन्तरा नाभिकीय दूरी के मध्य आरेख

(B) तरंग फलनों का घटाव (Subtraction of wave function)

- जब दोनों परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन करने वाली तरंगे विपरीत कला में होती हैं, तब इनका घटाव (subtraction) होता है।
- इस समय Ψ_A और Ψ_B के अतिव्यापन से नया तरंगफलन Ψ_{AB}^* प्राप्त होता है।

$$\Psi_{AB}^* = \Psi_A - \Psi_B \quad ...(3)$$

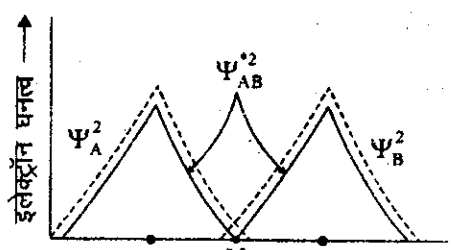


चित्र : तरंग फलनों का घटाव

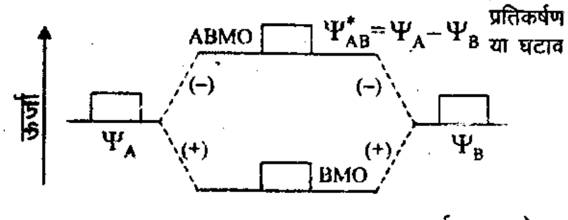
- क्योंकि इलेक्ट्रॉन घनत्व के पाये जाने की प्रायिकता Ψ^{*2} से दी जाती है। अतः

$$\Psi_{AB}^{*2} = (\Psi_A - \Psi_B)^2$$
$$= \Psi_A^2 + \Psi_B^2 - 2\Psi_A\Psi_B \quad ...(4)$$

- यहा Ψ_A^2 व Ψ_B^2 परमाण्वीय कक्षकों में इलेक्ट्रॉन घनत्व के पाये जाने की प्रायिकता है जबकि Ψ_{AB}^{*2} अणु कक्षक में इलेक्ट्रॉन घनत्व के पाये जाने की प्रायिकता है।
- समीकरण (4) से स्पष्ट है कि Ψ_{AB}^{*2} का मान $\Psi_A^2 + \Psi_B^2$ के मान से $2\Psi_A\Psi_B$ कम है।
- अतः दोनों परमाणु की नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व पाये जाने की प्रायिकता कम है। अतः दोनों नाभिकों के मध्य से इलेक्ट्रॉन घनत्व दूर हट जाता है तथा यह दोनों नाभिकों के चारों ओर केन्द्रित हो जाता है।
- इस प्रकार के अतिव्यापन से बने नये अणु कक्षक को विपरीत बन्धी अणु कक्षक (ABMO) कहते है तथा इसकी ऊर्जा A व B के परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से अधिक होती है।
- ABMO में इलेक्ट्रॉन आधा समय प्रत्येक परमाणु A और B के पास रहता है तथा इलेक्ट्रॉन के मध्य प्रतिकर्षण के कारण मध्य क्षेत्र में नहीं पाया जाता है।
- अग्र चित्र में ABMO (Ψ_{AB}^{*2}) तथा परमाणु कक्षकों (Ψ_A^2 व Ψ_B^2) के इलेक्ट्रॉन घनत्व तथा अन्तरानाभिकीय दूरी के मध्य आरेख प्रदर्शित किया गया है। ग्राफ में बिन्दु N को नोडल बिन्दु कहते है तथा इस बिन्दु पर इलेक्ट्रॉन घनत्व शून्य होता है।



अतः यह निष्कर्ष निकलता है कि जब दो परमाणु कक्षकों के मध्य अतिव्यापन होता है तो दो अणु कक्षकों का निर्माण होता है। जिसमें से एक बन्धी अणु कक्षक (BMO या Ψ_{MO}^2) और दूसरा विपरीत बन्धी अणु कक्षक (Ψ_{ABMO}^{*2}) कहलाता है।



नोट- *यहां (+) और (–) इलेक्ट्रॉन तरंग के क्रमशः शिखर (crests) और गर्त (troughs) को व्यक्त करते है। इनका इलेक्ट्रॉन आवेश से सम्बन्ध नही है।*

परमाणु और अणु कक्षक में अन्तर

परमाणु कक्षक	अणु कक्षक
•इसमें इलैक्ट्रॉन घनत्व केवल एक परमाणु की नाभिक के चारों ओर फैला होता है।	•इसमें इलैक्ट्रॉन घनत्व बन्धित अणु की दोनों नाभिकों के चारों ओर फैला होता है।
•यह एक केन्द्रिय है।	•यह बहुकेन्द्रिय है।
•इसमें केवल एक परमाणु के गुण है।	•इसमें संयुक्त परमाणुओं के गुण है।
•इसकी आकृति साधारण है।	•इसकी आकृति जटिल है।
•इन्हें *s, p, d* व *f* से व्यक्त करते हैं।	•इन्हें σ, σ^*, π और π^* से व्यक्त करते हैं

BMO और ABMO में अन्तर

	BMO	ABMO
1.	इनका निर्माण दो परमाणु कक्षकों के रेखीय संयोग से तब होता है, जब इनकी तरंग फलनों का योग होता है।	इसका निर्माण दो परमाणु कक्षकों के रेखीय संयोग से तब होता है, जब इनकी तरंग फलनों का घटाव होता है।
2.	यह तब बनता है, जब संयोग करने वाले दोनों कक्षक समान चिन्ह (+ और + या – और –) रखते है।	यह तब बनता है, जब संयोग करने वाले दोनों कक्षक विपरीत चिन्ह (+ और –) रखते है।
3.	इसमें इलैक्ट्रॉन घनत्व दोनों नाभिकों के मध्य बढ़ता है अर्थात् दोनों नाभिके रक्षित रहती है।	इसमें इलैक्ट्रॉन घनत्व दोनों नाभिकों के मध्य घटता है अर्थात् दोनों नाभिके अपरिरक्षित रहती है।
4.	यह अणु को स्थायित्व देता है।	यह अणु को अस्थायित्व देता है।
5.	इसे σ और π द्वारा व्यक्त करते है।	इसे $\sigma*$ और $\pi*$ द्वारा व्यक्त करते है।

अणु कक्षकों के प्रकार-

(1) बन्धी आण्विक कक्षक (BMO)–

- वे अणु कक्षक, जिनकी ऊर्जा अतिव्यापन में भाग लेने वाले परमाणु कक्षकों की कुल ऊर्जा से कम होती है, उन्हे **बन्धी आण्विक कक्षक (BMO)** कहते है।

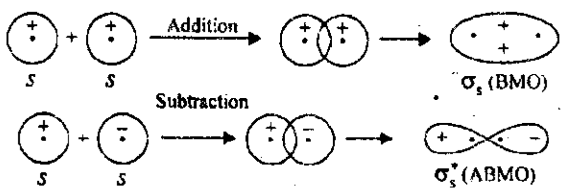
- इनमें इलैक्ट्रॉन घनत्व नाभिकों के मध्य अधिक होता है तथा यह दोनो नाभिकों द्वारा एक साथ आकर्षित होता है, जिससे इसकी स्थितिज ऊर्जा में कमी हो जाती है।
- इन कक्षकों मे इलैक्ट्रॉन घनत्व नाभिकों के चारों और समान रूप से वितरित होता है।

(2) विपरीत बन्धी आण्विक कक्षक (ABMO)

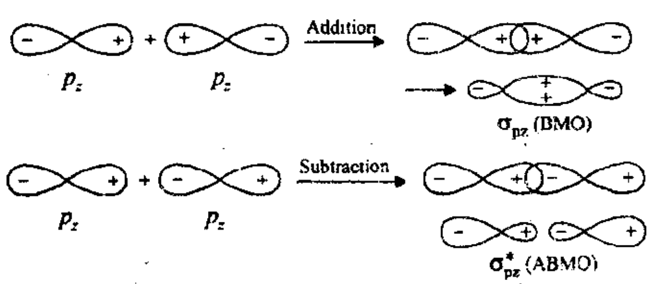
- वे अणु कक्षक, जिनकी ऊर्जा अतिव्यापन मे भाग लेने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से अधिक होती है, उन्हें **विपरीत बन्धी आण्विक कक्षक (ABMO)** कहते है।
- इन कक्षकों में इलैक्ट्रॉन घनत्व नाभिकों के मध्य कम तथा उनसे दूर होता है।
- इनमें इलैक्ट्रॉन घनत्व नाभिकों के चारो ओर असमान रूप से वितरित होता है। इनकी ऊर्जा अधिक होती है, अतः इनमें इलैक्ट्रॉन रखने के लिए ऊर्जा देनी पड़ती है।
- इनका आचरण, बन्धी आण्विक कक्षक (BMO) के आचरण से विपरीत होता है।

अणु कक्षको की आकृति

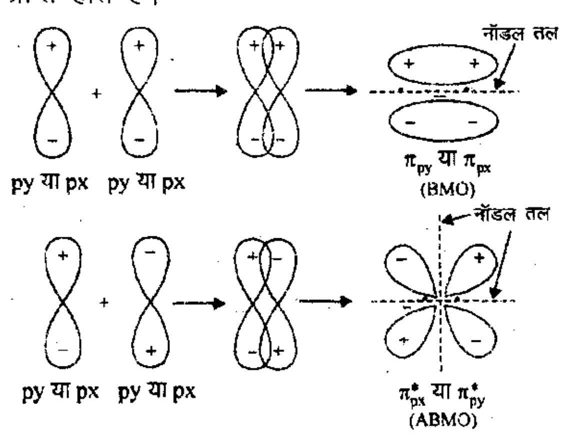
(1) दो *s*–कक्षकों का रेखीय संयोग– दो *s*–कक्षकों के मध्य रेखीय संयोग से निम्न दो अणु कक्षक प्राप्त होते है।



(2) दो p–कक्षकों का रेखीय (समाक्षीय) संयोग– दो *pz* कक्षकों के मध्य रेखीय संयोग से निम्न दो अणु कक्षक प्राप्त होते है।



(3) दो p–कक्षकों का समपार्श्विक संयोग– दो *py* (या *px*) कक्षकों के मध्य समपार्श्विक संयोग से निम्न दो अणु कक्षक प्राप्त होते है।



नोट-

- σ_{1s} आण्विक कक्षक में कोई नॉडल तल नही होता।
- σ^*_{1s} आण्विक कक्षक में एक नॉडल तल होता है।
- σ_{pz} आण्विक कक्षक में भी कोई नॉडल तल नही होता।
- π_{py} और π_{py} आण्विक कक्षक में एक नॉडल तल होता है।
- π^*_{px} अबन्धित π^*_{py} आण्विक कक्षक में दो नॉडल तल होते है।

σ-अणु कक्षक और π-अणु कक्षक में अन्तर

क्र. सं.	σ–अणु कक्षक	π–अणु कक्षक
1.	यह परमाणु कक्षकों के मध्य समान अक्ष पर संयोग से बनता है।	यह परमाणु कक्षकों के मध्य पार्श्व संयोग से बनता है।
2.	इसमें अतिव्यापन अधिक होता है।	इसमें अतिव्यापन बहुत कम होता है।
3.	इससे प्रबल बन्ध बनता है।	इससे दूर्बल बन्ध बनता है।
4.	इसमें केवल एक इलैक्ट्रॉन अभ्र होता है।	इसमें नाभिकों के ऊपर व नीचे दो इलैक्ट्रॉन अभ्र बनते है।
5.	इसमे इलैक्ट्रॉन अभ्र, नाभिकों के चारों ओर सममित होता है।	इसमे इलैक्ट्रॉन अभ्र नाभिको के चारो ओर सममित नहीं होता है।
6.	बन्ध अलग–अलग अतिव्यापन से बन सकता है। जैसे-s-s, s-p, p-p	π– बन्ध केवल एक ही अतिव्यापन से बनता है। p–p (पार्श्वीय)
7.	σ बन्ध का स्वतंत्र अस्तित्व सम्भव है।	π बन्ध से पहले σ बन्ध का होना आवश्यक है।
8.	σ बन्ध ज्यामिति को प्रभावित करता है।	π– बन्ध संकरण में भाग नहीं लेता अतः ज्यामिति को प्रभावित नहीं करता है।
9.	σ बन्ध के कारण अणु में परमाणुओं का मुक्त घूर्णन सम्भव है।	π– बन्ध के कारण अणु में मुक्त घूर्णन संभव नहीं हो पाता है। अतः यह ज्यामितीय समावयवता दर्शाता है।

परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन के लिए शर्ते

(1) स्थायी और प्रबल बंध बनाने के लिए परमाणु कक्षकों का अधिक से अधिक अतिव्यापन होना चाहिए।

(2) यदि समान ऊर्जा के परमाणु कक्षक अतिव्यापन करते है तो बन्ध में सहसंयोजक गुण अधिक होते है। यदि भिन्न–भिन्न ऊर्जा के परमाणु कक्षक अतिव्यापन करते है तो अणु कक्षक एक परमाणु के अधिक निकट तथा दूसरे से अधिक दूर होते है, जिससे बन्ध में आयनिक गुण उत्पन्न हो जाते है।

(3) अतिव्यापन में भाग लेने वाले परमाणु कक्षकों की सममिति समान होनी चाहिए तथा जिस भाग में अतिव्यापन हो, उसका तरंग फलन समान होना चाहिए।

अणु कक्षक सिद्धान्त की धारणाएँ–MOT की मुख्य धारणाएँ निम्न है–

(1) अणु कक्षक त्रिविम में वह क्षेत्र है, जहाँ संयोग में भाग लेने वाले परमाणुओं की नाभिको के चारों ओर इलैक्ट्रॉन घनत्व पाये जाने की सम्भावना अधिकतम होती है।

(2) समनाभिकिय अणु में संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा समान होती है जबकि विषमनाभिकीय अणु में संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा तुलकीय होती है।

(3) जितनें परमाणु कक्षक संयोग में भाग लेते है, उतनी ही संख्या में अणु कक्ष बनते है। जिनमें से आधे BMO और शेष आधे ABMO कहलाते है।

(4) BMO की ऊर्जा, ABMO से कम होती है। अतः BMO, ABMO से अधिक स्थायी होता है।

(5) अणु कक्षकों में इलैक्ट्रॉन भरने का क्रम **ऑफबो** सिद्धान्त के अनुसार होता है।

(6) अणु कक्षक, परमाणु कक्षकों के संयोग से बनते है, न कि इलैक्ट्रॉन द्वारा। अतः संयोग में रिक्त, अर्द्ध भरे और पूर्ण भरे कक्षक भाग ले सकते है।

(7) क्रियाकारक परमाणुओं के संयोजकता कोश के सभी परमाणु कक्षक युग्मों में संयोग में भाग लेते है।

(8) अणु कक्षकों में इलैक्ट्रॉन भरने में पावली और हुण्ड के नियम की पालना होती है।

(9) द्विपरमाणुक अणु में बन्धक्रम BMO इलैक्ट्रॉन और ABMO इलैक्ट्रॉन की संख्या के अन्तर के आधे के बराबर होता है।

बन्धक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2}$ N_b = BMO में e^- की संख्या

N_a = ABMO में e^- की संख्या

(i) यदि $N_b > N_a$ अणु स्थायी होगा

(ii) यदि $N_b = N_a$ या $N_b < N_a$ तो अणु अस्थायी होगा। बन्ध क्रम पुर्णाक या भिन्न हो सकता है तथा बन्ध क्रम में वृद्धि के साथ बन्ध लम्बाई में कमी होती है और बन्ध वियोजन ऊर्जा में वृद्धि होती है।

(10) समनाभिकीय द्विपरमाणु अणुओं में H_2 से N_2 तक विभिन्न अणु कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता हुआ क्रम निम्न होता है–

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$$

O_2 से Ne_2 तक के लिए विभिन्न अणु कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता हुआ क्रम निम्न होता है–

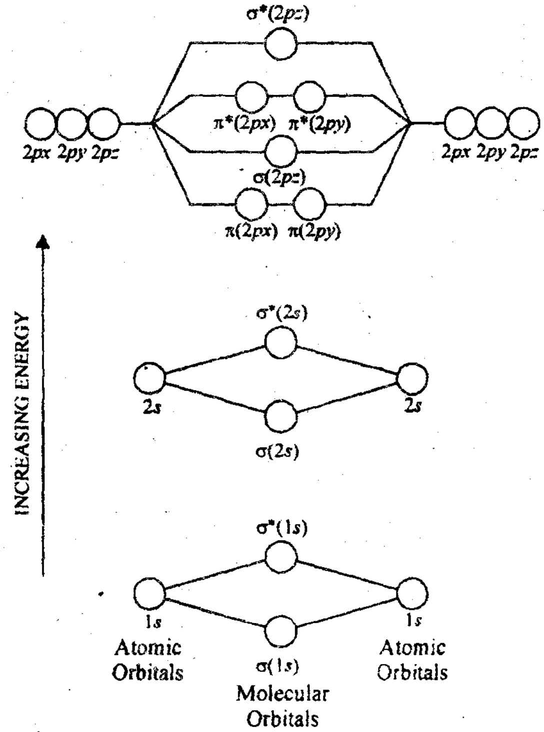
$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$$

अतः π_{2px} तथा π_{2py} समभ्रंश अणु कक्षक है। इसी प्रकार $\pi_{2px}*$ और $\pi_{2py}*$ समभ्रंश है। विभिन्न अणु कक्षकों में इलैक्ट्रॉन के भरने का क्रम उपर्युक्त होता है।

(11) π_{2px} और π_{2py} दोनों में हुण्ड के अनुसार एक–एक इलेक्ट्रॉन भरने के बाद युग्मन प्रारम्भ होता है। इसी प्रकार $\pi_{2px}*$ व $\pi_{2py}*$ में होता है क्योंकि ये समभ्रंश कक्षक है।

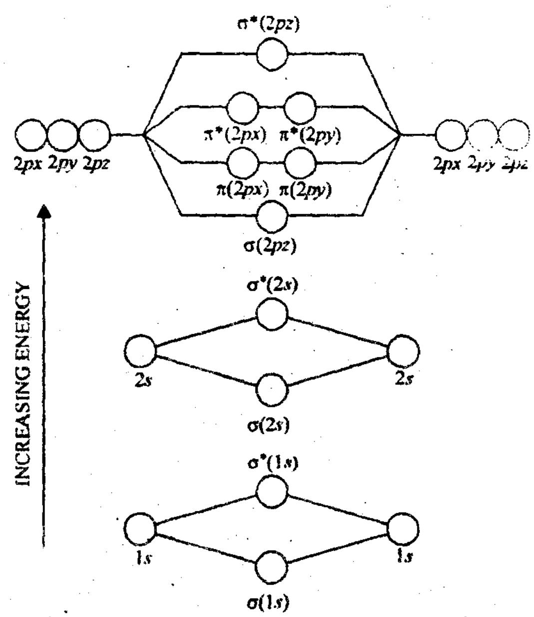
(12) किसी कक्षक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने पर अणु चुम्बकीय तथा सभी युग्मित इलैक्ट्रॉन होने पर अणु प्रतिचुम्बकीय होता है।

(a) H_2 से N_2 तक द्विपरमाणुक अणुओं लिए ऊर्जा स्तर आरेख-



H_2 से N_2 तक द्विपरमाणुक अणुओं लिए ऊर्जा स्तर आरेख

(b) O_2 से Ne_2 तक द्विपरमाणुक अणुओं लिए ऊर्जा स्तर आरेख-



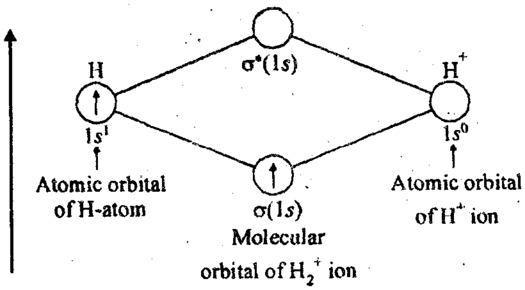
O_2 से Ne_2 तक द्विपरमाणुक अणुओं लिए ऊर्जा स्तर आरेख

सम नाभिकिय द्विपरमांणुक अणु व आयनों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

A. H_2^+, H_2 एवं H_2^- सदस्यों के लिये

(i) H_2^+ आयन के लिये-

- यह एक सामान्य स्पीशिज है, जिसमें एक e स्थित है।

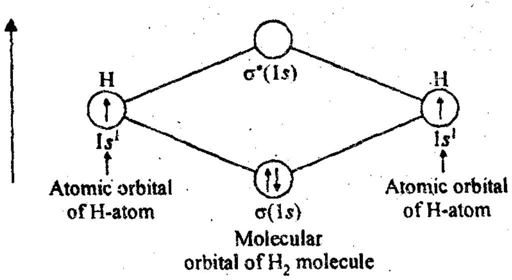


H_2^+ अणु का ऊर्जा तल चित्र

- H_2^+ में स्थित इलैक्ट्रॉन $\sigma(1s)$ आण्विक कक्षक में प्रवेश करता है, जिसकी ऊर्जा सबसे कम है।
- H_2^+ आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $\sigma(1s)^1$ है।
- N_b (बन्धित इलैक्ट्रॉन) इलैक्ट्रॉन की संख्या = 1
- N_a (अबन्धित) इलैक्ट्रॉन की कुल संख्या = 0
- बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[1-0] = \frac{1}{2}$
- बन्ध क्रम धनात्मक है, अतः H_2^+ आयन स्थाई है।
- एक अयुग्मित इलैक्ट्रॉन उपस्थित होने के कारण यह अनुचुम्बकीय है।

(ii) H_2 अणु के लिये–

- H_2 अणु में कुल दो इलैक्ट्रॉनस उपस्थित है।
- H_2 अणु में उपस्थित दो इलैक्ट्रॉन $\sigma(1s)$ आण्विक कक्षक में प्रवेश करते है। जिसकी ऊर्जा निम्नतम है।
- H_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है।
  $[\sigma(1s)]^2$

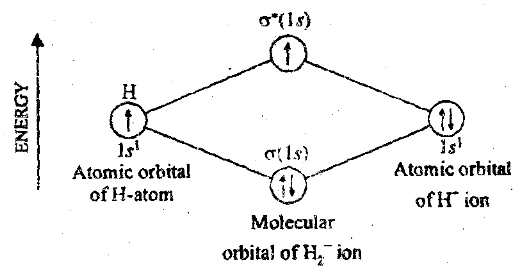


H_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र

- N_b इलैक्ट्रॉन्स की संख्या = 2
- N_a इलैक्ट्रॉन्स की संख्या = 0
- बन्ध युग्म $= \frac{1}{2}[2-0] = 1$
- बन्ध क्रम का मान धनात्मक होने के कारण H_2 अणु स्थाई है।
- बन्ध क्रम का मान 1 होने के कारण दोनों H परमाणु आपस में एक एकल बन्ध [H–H] द्वारा जुड़े है।
- H_2 अणु में सभी इलैक्ट्रॉन युग्मित होने के कारण H_2 अणु प्रति चुम्बकीय है।

(iii) H_2^- आयन के लिये–

- H_2^- आयन में इलैक्ट्रॉनस की कुल संख्या = 3 है।



H_2^- आयन का ऊर्जा तल

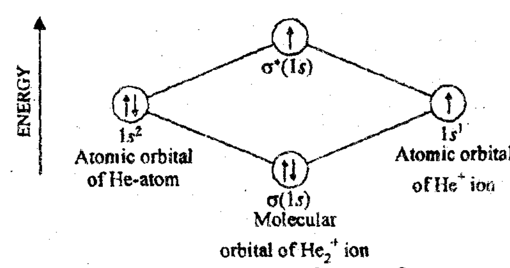
- तीन इलैक्ट्रॉनस में से दो इलैक्ट्रॉन $\sigma(1s)$ आण्विक कक्षक में जाते है और एक इलैक्ट्रॉन $\sigma^*(1s)$ में जाता है।
- H_2^- आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है–
  $\sigma(1s)^2, \sigma^*(1s)^1$
- बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[2-1] = \frac{1}{2}$
- बन्ध क्रम का धनात्मक का मान कम है अतः स्थायित्व कुछ कम है।
- एक अयुग्मित e की उपस्थिति के कारण H_2^- आयन अनुचुम्बकीय है।

> **नोट-** *H_2^+ व H_2^- दोनो आयनों के बन्ध क्रम समान $+\frac{1}{2}$ है। H_2^-, H_2^+ आयन से कुछ कम स्थाई है क्योंकि H_2^- आयन में e आबन्धित आण्विक कक्षक में स्थित है, जो प्रतिकर्षण बढ़ाता है, स्थायित्व घटाता है। जबकि H_2^+ आयन में अबन्धित आण्विक कक्षक में कोई इलैक्ट्रॉन नही है।*

- बन्ध प्रबलता $\propto$ बन्ध क्रम
  $H_2 > H_2^+ > H_2^-$
- बन्ध लम्बाई $\propto$ 1/बन्ध क्रम
  $H_2^- > H_2^+ > H_2$

B. He_2^+ & He_2, सदस्यों के लिये

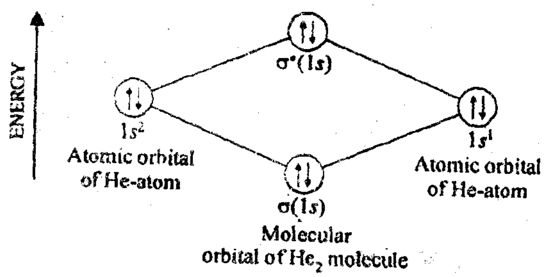
(i) He_2^+ आयन के लिये–



He_2^+ अणु का ऊर्जा तल चित्र

- He_2^+ आयन में इलैक्ट्रॉनस की संख्या 3 है।
- दो इलैक्ट्रॉनस $\sigma(1s)$ आण्विक कक्षक में जाते है।
- He_2^+ आयन का इलैक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है–
  $[\sigma(1s)]^2, [\sigma^*(1s)]^1$
- N_b में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 2
- N_a में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 1
- बन्ध क्रम = $\frac{1}{2}[2-1] = \frac{1}{2}$
- He_2^+ आयन का बन्ध क्रम H_2^+ व H_2^- आयनों की तरह है। अतः इनमें समान स्थायित्वता, समान बन्ध ऊर्जा, समान बन्ध लम्बाई एवं अनुचुम्बकीय गुण है।

(ii) He_2 अणु के लिये-

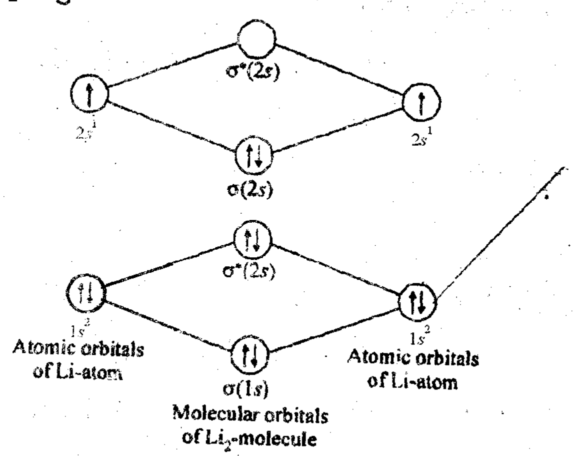


He_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र

- He_2 अणु में इलैक्ट्रॉनस की संख्या 4 है।
- दो इलैक्ट्रॉनस $\sigma 1s$ आण्विक कक्षक में व दो इलैक्ट्रॉनस σ^* $1s$ आण्विक कक्षक में जाते है।
- He_2 अणु का इलैक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है–
  $[\sigma(1s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2$
- N_b में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 2
- N_a में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 2
- बन्ध क्रम = $\frac{1}{2}[2-2] = 0$
- He_2 अणु का बन्ध क्रम शून्य है। अतः He_2 अणु सम्भव नहीं अर्थात् स्थाई नही।

C. Li_2, Be_2, B_2 एवं C_2 अणुओं के लिये

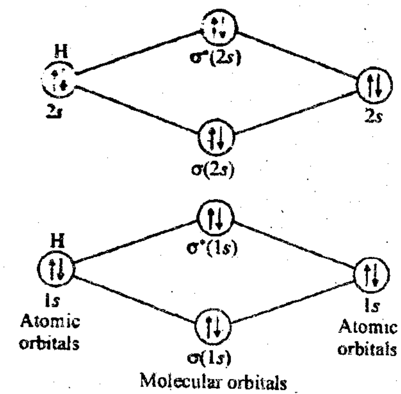
(i) Li_2 अणु के लिये-



Li_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र

- Li_2 अणु में इलैक्ट्रॉन्स की संख्या 6 है।
- Li_2 अणु में इलैक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है–
  $[\sigma(1s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2, \sigma(2s)^2$
- N_b में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 4
- N_a में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 2
- बन्ध क्रम = $\frac{1}{2}[4-2] = 1$
- बन्ध क्रम 1 है, अतः Li_2 अणु सम्भव है।
- अयुग्मित इलैक्ट्रॉन अनुपस्थित होने के कारण Li_2 अणु प्रतिचुम्बकीय है।

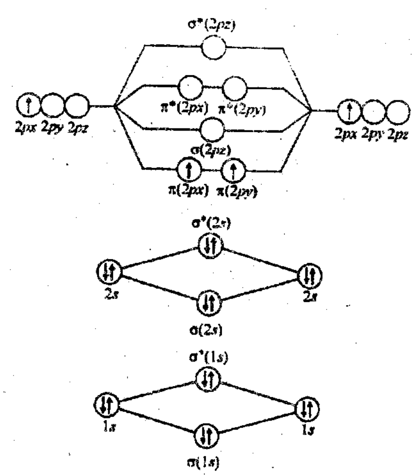
(ii) Be_2 अणु के लिये-



Be_2 अणु के लिये ऊर्जा तल

- Be_2 अणु में इलैक्ट्रॉनस की संख्या 8 है।
- Be_2 अणु में इलैक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है–
  $[\sigma(1s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)^2]\ [\sigma^*(2s)^2]$
- N_b में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 4
- N_a में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 4
- बन्ध क्रम = $\frac{1}{2}[4-4] = 0$
- बन्ध क्रम शून्य होने के कारण, Be_2 अणु का अस्तित्व सम्भव नही है।

(iii) B_2 अणु के लिये-

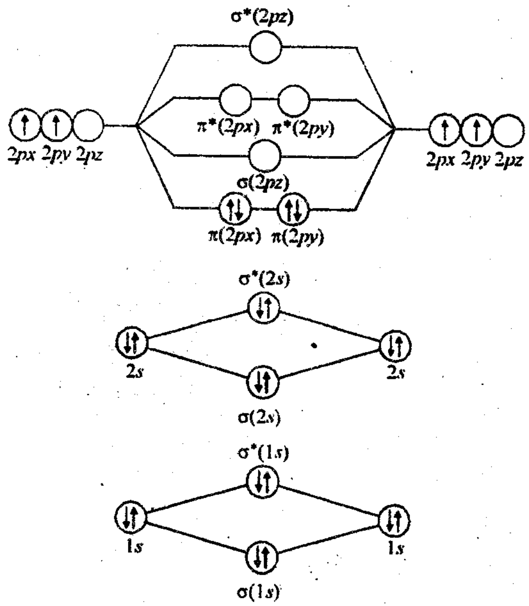


B_2 अणु के लिये ऊर्जा तल

- B_2 अणु में इलैक्ट्रॉनस की संख्या 10 है।
- B_2 अणु में इलैक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है–

  $[\sigma(1s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)^2] [\sigma^*(2s)^2], [\pi(2px)]^1, [\pi 2py]^1$
- N_b में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 6
- N_a में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 4
- बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[6-4] = 1$
- बन्ध क्रम का मान 1 है अतः B_2 अणु सम्भव है। अयुग्मित इलैक्ट्रॉनस उपस्थित होने के कारण B_2 अणु अनुचुम्बकीय है।

(iv) C_2 अणु के लिये-



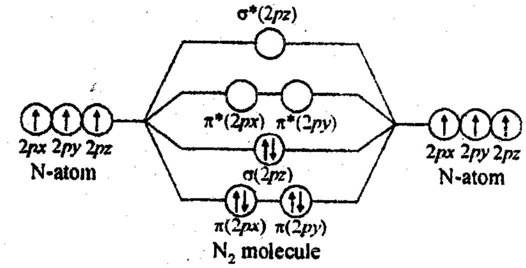
C_2 अणु के लिये ऊर्जा तल

- C_2 अणु में इलैक्ट्रॉनस की संख्या 12 है।
- C_2 अणु में इलैक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है–

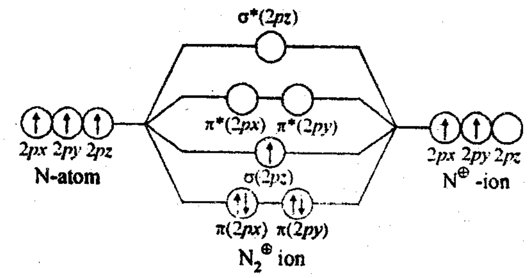
  $[\sigma(1s)]^2, [\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)^2] [\sigma^*(2s)^2], [\pi(2px)]^2 = [\pi 2py]^2$
- N_b में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 8
- N_a में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 4
- बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[8-4] = 2$
- बन्ध क्रम का मान 2 है, अतः C_2 अणु सम्भव है।
- C_2 अणु में अयुग्मित इलैक्ट्रॉनस अनुपस्थित है, अतः यह प्रतिचुम्बकीय है।

D. N_2, N_2^-, N_2^{-2}, एवं N_2^+ सदस्यों के लिये

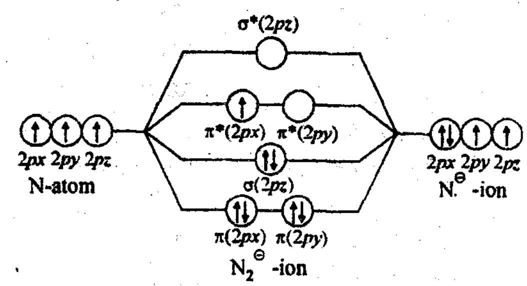
N_2 अणु के लिये



$N_2^{\ominus}$ आयन के लिये



N_2^- अणु के लिये



- N_2 अणु में इलैक्ट्रॉनस की कुल संख्या = 14
- N_2^- आयन में इलैक्ट्रॉनस की कुल संख्या = 15
- N_2^{2-} आयन में इलैक्ट्रॉनस की कुल संख्या = 16
- N_2^+ आयन में इलैक्ट्रॉनस की कुल संख्या = 13
- इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है–

  N_2 में $[\sigma(1s)^2, (\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)]^2 [\sigma^*(2s)]^2 [\pi(2px)]^2$

  $= [\pi 2py]^2 [\sigma(2pz)]^2$

  N_2^- में $[\sigma(1s)^2, (\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)]^2 [\sigma^*(2s)]^2 [\pi(2px)]^2$

  $= [\sigma(2pz)]^2 [\pi^*(2px)]^1$

  N_2^{2-} में $[\sigma(1s)^2, (\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)]^2 [\sigma^*(2s)]^2 [\pi(2px)]^2$

  $= [\sigma(2pz)]^2 [\pi^*(2px)]^1 = [\pi^*(2py)]^1$

  N_2^+ में $[\sigma(1s)^2, (\sigma^*(1s)]^2, [\sigma(2s)]^2 [\sigma^*(2s)]^2 [\pi(2px)]^2$

  $= [\pi 2py]^2 = \sigma(2pz)^1$

- बन्ध क्रम निम्न है–

N_2 में बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[10-4] = 3$

N^-_2 में बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[10-5] = 2.5$

N_2^{-2} में बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[10-6] = 2.0$

N_2^+ में बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[9-4] = 2.5$

- अयुग्मित इलेक्ट्रॉनस की संख्या
  N_2 में $\rightarrow$ शून्य, अतः प्रतिचुम्बकीय
  N^-_2 में $\rightarrow$ एक, अतः अनुचुम्बकीय
  N_2^{2-} में $\rightarrow$ दो, अतः अनुचुम्बकीय
  N^+_2 में $\rightarrow$ एक, अतः अनुचुम्बकीय
- N_2, N_2^-, N_2^{2-} एवं N_2^+ आयनों की बन्ध ऊर्जा का क्रम व स्थायित्व निम्न है–

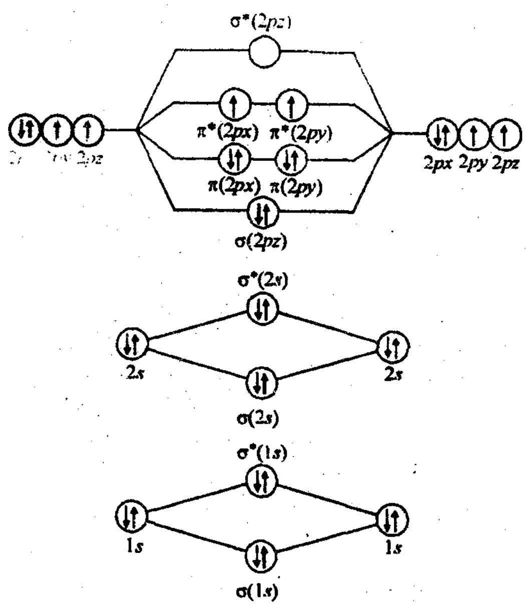
$N_2 > N_2^+ = N_2^- > N_2^{2-}$

- N_2, N_2^-, N_2^{2-} एवं N_2^+ की बन्ध लम्बाई का क्रम निम्न है–

$N_2^{2-} > N_2^- = N_2^+ > N_2$

E. O_2, O_2^+, O_2^- & O_2^{2-} सदस्यों के लिये

- O_2 अणु के लिये



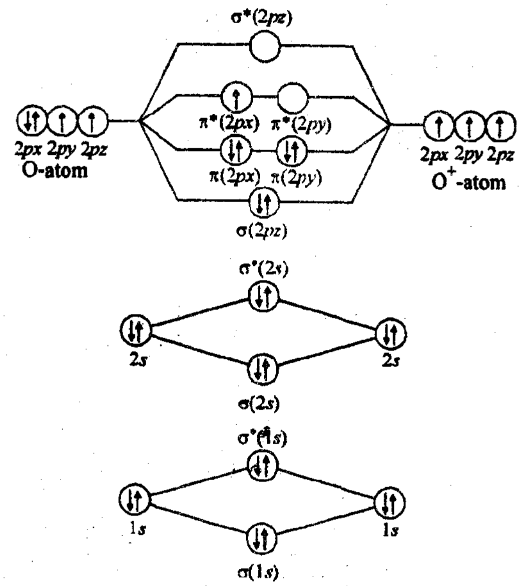
O_2 अणु के लिये ऊर्जा तल

- O_2 अणु में इलेक्ट्रॉनस की संख्या = 16 है।
- O_2 अणु का इलेक्ट्रोनिक विन्यास निम्न है–

$\sigma(1s)^2, \sigma^*_{(1s)}{}^2, \sigma(2s)^2, \sigma^*_{(2s)}{}^2, \sigma(2pz)^2\, \pi(2px)^2$

$= \pi(2py)^2, \pi^*_{(2px)}{}^1 = \pi^*_{(2py)}{}^1$

- N_b में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 10
- N_a में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 6
- बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[10-6] = 2$
- बन्ध क्रम का धनात्मक मान (2) होने के कारण O_2 अणु स्थाई है।
- O_2 में दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने के कारण, O_2 अणु अनुचुम्बकीय है।
- **O_2^+ आयन के लिये–**



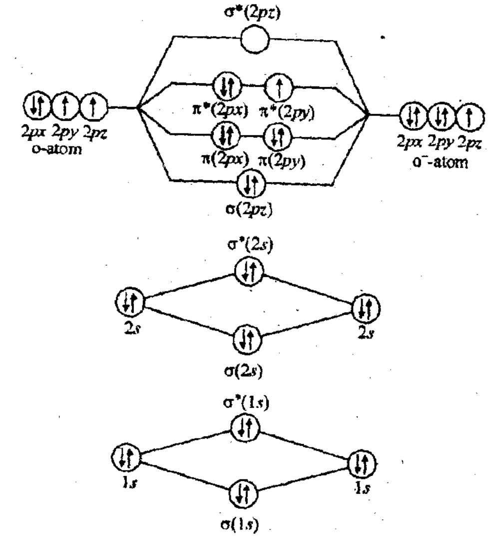
O_2^+ अणु के लिये ऊर्जा तल

- O_2^+ आयन में इलेक्ट्रॉनस की संख्या = 15 है।
- O_2^+ आयन में इलेक्ट्रॉनस विन्यास निम्न है–

$\sigma(1s)^2, \sigma^*_{(1s)}{}^2, \sigma(2s)^2, \sigma^*_{(2s)}{}^2, \pi(2px)^2$

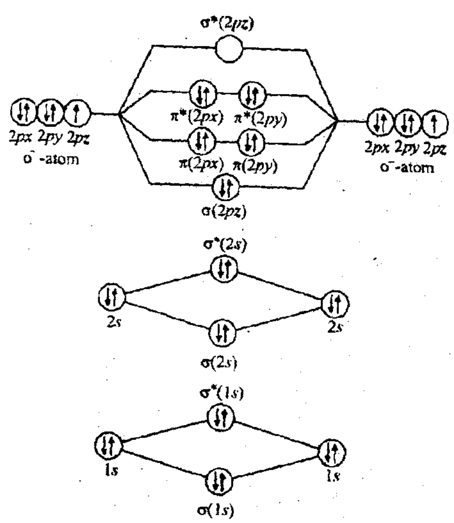
$= \pi(2py)^2, \pi^*_{(2px)}{}^2$

- N_b में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 10
- N_a में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 5
- बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[10-5] = 2\frac{1}{2}$
- बन्ध क्रम का धनात्मक मान होने के कारण O_2^+ आयन स्थायी है।
- O_2^+ आयन में एक e अयुग्मित है, अतः यह अनुचुम्बकीय है।
- **O_2^- आयन के लिये–**
- O_2^- अणु में इलेक्ट्रॉनस की संख्या = 17 है।



O_2^- अणु के लिये ऊर्जा तल

- O_2^- आयन में इलेक्ट्रोनिक विन्यास निम्न है–
  $\sigma_{(1s)^2} \cdot \sigma^*_{(1s)^2} \cdot \sigma_{(2s)^2} \cdot \sigma^*_{(2s)^2} \cdot \sigma_{(2pz)^2} \cdot \pi_{(2px)^2} = \pi^*_{(2py)^2}$
  $= \pi^*_{(2px)^2} = \pi^*_{(2py)^1}$
- N_b में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 10
- N_a में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 7
- बन्ध क्रम = $\frac{1}{2}[10-7] = 1\frac{1}{2}$
- बन्ध क्रम का धनात्मक मान होने के कारण O_2^- आयन स्थाई है।
- O_2^- आयन में एक अयुग्मित e उपस्थित होने के कारण, अनुचुम्बकीय है।
- **O_2^{2-} आयन के लिये–**
- O_2^{2-} आयन में इलेक्ट्रॉनस की संख्या = 18 है।
- O_2^{2-} आयन में इलेक्ट्रोनिक विन्यास निम्न है–
  $\sigma(1s)^2 \cdot \sigma^*_{(1s)^2} \cdot \sigma(2s)^2 \cdot \sigma^*_{(2s)^2} \cdot \sigma(2pz)^2, \pi(2px)^2 = \pi(2py)^2,$
  $= \pi^*_{(2px)^2} = \pi^*_{(2py)}{}^2$
- N_b में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 10
- N_a में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 8

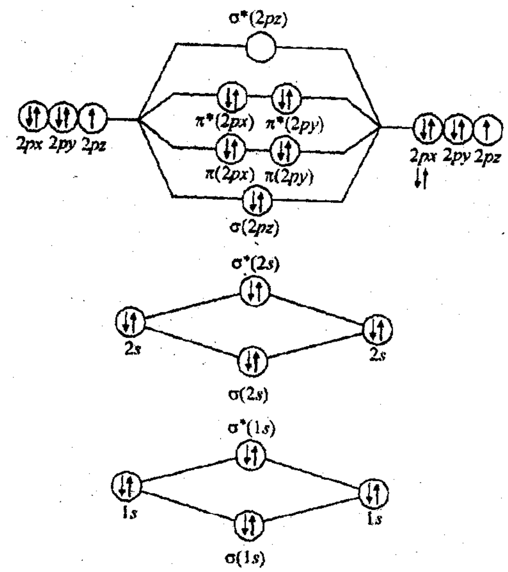


O_2^{-2} अणु के लिये ऊर्जा तल

- बन्ध क्रम = $\frac{1}{2}[10-8] = 1$
- बन्ध क्रम का धनात्मक होने के कारण O_2^{-2} आयन सम्भव है।
- O_2^{2-} आयन में अयुग्मित इलैक्ट्रॉन अनुपस्थित होने के कारण O_2^{2-} प्रतिचुम्बकीय है।
- O_2, O_2^+, O_2^- एवं O_2^{2-} के स्थायित्व का क्रम
  $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$
- O_2, O_2^+, O_2^- एवं O_2^{2-} की बन्ध ऊर्जा का क्रम
  $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$
- O_2, O_2^+, O_2^- एवं O_2^{2-} की बन्ध लम्बाई का क्रम
  $O_2^{2-} > O_2 > O_2^- > O_2^+$

F. फ्लोरीन अणु (F_2) के लिये

- F_2 अणु में इलैक्ट्रॉनस की संख्या = 18 है।



F_2 अणु के लिये ऊर्जा तल

- F_2 अणु में इलैक्ट्रॉनस विन्यास निम्न है–
  $\sigma_{(1s)^2}, \sigma^*_{(1s)^2}, \sigma_{(2s)^2}, \sigma^*_{(2s)^2}, \sigma_{(2pz)^2}, \pi_{(2px)^2} = \pi_{(2py)^2}, \pi^*_{(2px)^2}$
  $= \pi^*_{(2py)}{}^2$
- N_b में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 10
- N_a में इलेक्ट्रोनस की संख्या = 8
- बन्ध क्रम = $\frac{1}{2}[10-8] = 1$
- बन्ध क्रम धनात्मक होने के कारण यह स्थाई है।
- अयुग्मित इलैक्ट्रॉनस अनुपस्थित होने के कारण, F_2 अणु प्रतिचुम्बकीय है।

अभ्यास 4.6

प्र.1. तरंग फलनों का योग समझाइये।

प्र.2. तरंग फलनों का घटाव समझाइये।

प्र.3. परमाणु कक्षक व अणु कक्षक में अन्तर स्पष्ट कीजिये।

प्र.4. बन्धी आण्विक कक्षक व विपरीत बन्धी आण्विक कक्षक में अन्तर स्पष्ट कीजिए।

प्र.5. दो s-कक्षकों के रेखीय संयोग को चित्र द्वारा प्रदर्शित कीजिये।

प्र.6. दो p-कक्षकों के रेखीय (समाक्षीय) संयोग को चित्र द्वारा प्रदर्शित कीजिये।

प्र.7. दो p-कक्षकों का समपार्श्विक संयोग को चित्र द्वारा प्रदर्शित कीजिये।

प्र.8. σ^*1s आण्विक कक्षक में नोडल तल कितने होंगे?

प्र.9. π_{2py} आण्विक कक्षक में नोडल तल कितने होंगे?

प्र.10. π^*_{2py} अबन्धित आण्विक कक्षक में नोडल तल कितने होंगे?

प्र.11. σ अणु कक्षक व π अणु कक्षक में अन्तर स्पष्ट करे।

प्र.12. अणु कक्षक सिद्धान्त की धारणायें बताइये।

प्र.13. बन्ध क्रम ज्ञात करने का सूत्र दीजिये।

प्र.14. समनाभिकीय द्विपरमाणु अणुओं में H_2 से N_2 तक विभिन्न अणु कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता क्रम दीजिये।

प्र.15. समनाभिकीय द्विपरमाणु अणुओं में O_2 से Ne_2 तक विभिन्न अणु कक्षकें की ऊर्जा का बढ़ता क्रम दीजिये।

प्र.16. H_2^+ आयन का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.17. H_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.18. H_2^- आयन का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.19. He_2^+ आयन का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.20. Li_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.21. Be_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.22. B_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.23. C_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.24. N_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.25. N^-_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.26. N^+_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.27. O_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.28. O^-_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.29. F_2 अणु का ऊर्जा तल चित्र दीजिये।

प्र.30. H_2 अणु में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.31. H_2^+ आयन में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.32. He_2^+ आयन में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.33. Li_2 अणु में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.34. Be_2 अणु में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.35. C_2 अणु में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.36. N_2^- आयन में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.37. O_2^- आयन में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.38. O_2^{2-} आयन में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.39. O_2^+ आयन में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.40. F_2 अणु में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.41. N_2 अणु में बन्ध क्रम ज्ञात कीजिये।

प्र.42. H_2^+, H_2 व H_2^- सदस्यों को स्थायित्व के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

प्र.43. N_2, N_2^-, N_2^{2-} व N_2^+ सदस्यों को स्थायित्व के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

प्र.44. O_2, O_2^+, O_2^- व O_2^{2-} सदस्यों को स्थायित्व के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

उत्तर 4.6

1. पृष्ठ संख्या 4.32 पर देखे

2. पृष्ठ संख्या 4.33 पर देखें।

3. पृष्ठ संख्या 4.33 पर देखें।

4. पृष्ठ संख्या 4.33 पर देखें।

5. पृष्ठ संख्या 4.34 पर देखें।

6. पृष्ठ संख्या 4.34 पर देखें।

7. पृष्ठ संख्या 4.34 पर देखें।

8. 1

9. 1

10. 2

11. पृष्ठ संख्या 4.34 पर देखें।

12. पृष्ठ संख्या 4.35 पर देखें।

13. बन्ध क्रम $= \dfrac{N_b - N_a}{2}$

14. $\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$

15. $\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$

16. H_2^+ $\sigma 1s^1$

17. H_2 $\sigma 1s^2$

18. H_2^- $\sigma 1s^2 \sigma^* 1s^1$

19. He_2^+ $\sigma 1s^2 \sigma^* 1s^1$

20. Li_2 $\sigma 1s^2 \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2$

21. Be_2 $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2$

22. B_2 $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2, \pi 2px'_2 \cdot \pi 2py^1$

23. C_2 $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2, 2px^2 \cdot \pi 2py^2$

24. N_2 $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2, \pi 2px^2 \cdot \pi 2py^2 \cdot \sigma 2pz^2$

25. N_2^- $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2, \pi 2px^2 \cdot \pi 2py^2 \cdot \sigma 2pz^2 \cdot \pi^* 2px^1$

26. N_2^+ $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2, \pi 2px^2 \cdot \pi 2py^2 \cdot \sigma 2pz^1$

27. O_2 $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2\ \sigma 2pz^2, \pi 2py^2\ \pi 2py^2, \pi^* 2py^2 \cdot \pi^* 2py^1$

28. O_2^- $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2\ \sigma 2pz^2, \pi 2px^2\ \pi 2py^2\ \pi^* 2px^2 \pi^* 2py^1$

29. F_2 $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2 \sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2\ \sigma 2pz^2, \pi 2px^2\ \pi 2py^2\ \pi^* 2px^2 \pi^* 2py^2$

30. H_2 में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[2-1] = 1$

31. H_2^+ में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[1-0] = \frac{1}{2}$

32. He_2^+ में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[2-1] = \frac{1}{2}$

33. Li_2 में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[4-2] = 1$

34. Be_2 में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[4-4] = \text{zero}$

35. C_2 में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[6-4] = 1$

36. N_2^- में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[10-5] = 2.5$

37. O_2^- में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[10-7] = 1.5$

38. O_2^{2-} में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[10-8] = 1.0$

39. O_2^+ में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[10-6] = 3.0$

40. F_2 में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[10-8] = 1$

41. N_2 में बंधक्रम $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{1}{2}[10-4] = 3$

42. $H_2 > H_2^+ > H_2^-$

43. $N_2 > N_2^+ > N_2^- > N_2^{2-}$

44. $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$

4.13 हाइड्रोजन बन्ध

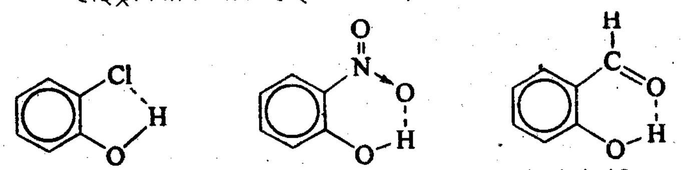
- इस बन्ध को वैज्ञानिक लेटिमर व रोडबुश ने दिया था। जब हाइड्रोजन परमाणु दो प्रबल विद्युतऋणीय तत्वों [F, O व N] के मध्य स्थित होता है तो वह एक अतिरिक्त बन्ध बनाता है जिसे हाइड्रोजन बन्ध कहते है।

```
H — O···H — O···H — O
    |       |       |
    H       H       H
```

जल में H-बन्ध

- हाइड्रोजन बन्ध बनने पर लगभग 6 से 10 K.cal/मोल ऊर्जा प्राप्त होती है।
- हाइड्रोजन बन्ध की प्रबलता $\propto$ तत्व की विद्युतऋणता।
- वे यौगिक जिनमें प्रबल विद्युतऋणीय तत्व F, O, N उपस्थित हो व हाइड्रोजन से सीधा जुड़ा हो, में H बन्ध पाये जाते है। जैसे–
  R–OH, RNH_2, RCOOH, HF, HCl, H_2O, $RCONH_2$, में H बन्ध पाये जाते है।
- Alkane, Alkene, Alkyne, Halides, Ethers, Ketones, Aldehyde में H बन्ध नहीं पाये जाते।
- हाइड्रोजन बन्ध निम्न दो प्रकार के होते है–

(1) अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्ध– इसमें हाइड्रोजन परमाणु उसी एक ही अणु में उपस्थित किसी अन्य अधिक विद्युतऋणी परमाणु के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनाता है। इसे **अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्ध** कहते है। उदा. आर्थो द्विप्रतिस्थापित ऐरोमैटिक यौगिकों जैसे–o–क्लोरोफिनोल, o–नाइट्रोफिनोल, o–हाइड्रोक्सीबेन्जेल्डिहाइड आदि।



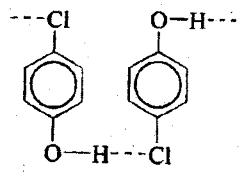
o-क्लोरोफिनोल   o-नाइट्रोफिनोल   o-हाइड्रोक्सी बेन्जैल्डिहाइड (सैलिसिल्डिहाइड)

(2) अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध– इसमें एक अणु का H–परमाणु किसी दुसरे अणु के अधिक विद्युतऋणी परमाणु के साथ हाइड्रोजन बन्ध बनाता है। इसे **अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध** कहते है।

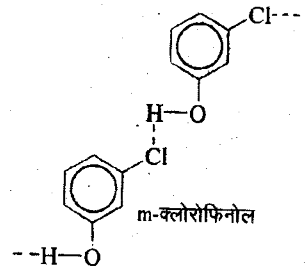
इस प्रकार अनेकों अणु परस्पर जुड़ जाते है, जिसे आण्विक संगुणन कहते है। इस कारण ऐसे यौगिकों के गलनांक व क्वथनांक बढ़ जाते है। उदा.–m व p–क्लोरोफिनोल, H_2O, ROH, NH_3, कार्बोक्सिलिक अम्ल, HF आदि।

```
    H         H         H
    |         |         |
····O—H····O—H····O—H····
```

जल में H-बन्ध



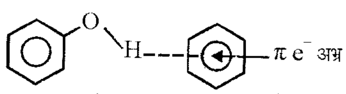
p-क्लोरोफिनोल



m-क्लोरोफिनोल

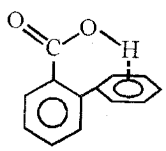
(3) **π-हाइड्रोजन बंध**–जब H परमाणु एक प्रबल विद्युतऋणीय तत्व [FON आदि] तथा विस्थानीकृत π-कक्षक तल के मध्य स्थित हो तो बनने वाला H-आबंध, π-हाइड्रोजन बंध कहलाता है।

उदा.(i) अन्तराअणुक π-H बंध–



फीनॉल + बेंजीन

(ii) अन्तःअणुक π-H बंध–O–फेनिल बेंजोइक अम्ल



भौतिक गुणों पर हाइड्रोजन बन्ध का प्रभाव-

हाइड्रोजन बन्ध की उपस्थिति के कारण पदार्थो के निम्नलिखित भौतिक गुणों में परिवर्तन होता है।

यौगिकों के गलनांक एवं क्वथनांकों में अन्तर

- हाइड्रोजन बन्ध की उपस्थिति के कारण HF, H_2O एवं NH_3 के गलनांक एवं क्वथनांक उनके समूहों के अन्य हाइड्राइडो के गलनांक एवं क्वथनांकों से अधिक होते है। जैसे–

(1) वर्ग 14 के हाइड्राइडो में H बन्ध अनुपस्थित होने के कारण, इनके क्वथनांक अणुभार के समानुपाती होते है। अतः इनके क्वथनांक का क्रम निम्न है–

$CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$

(2) वर्ग 15 के हाइड्राइडो में उपस्थित NH_3 में H बन्ध उपस्थित होता है अतः इस वर्ग के हाइड्राइडों के क्वथनांक निम्न क्रम में होंगे–

$NH_3 >> PH_3 < AsH_3 < SbH_3$

(3) वर्ग 16 के हाइड्राइडों के क्वथनांक का क्रम निम्न है–

$H_2O >> H_2S < H_2Se < H_2Te$

- एल्कोंहॉल का क्वथनांक, Alkane, Alkane, Alkyne, Ether (समान अणुभार) से उच्च होता है क्योकि alcohol में अतिरिक्त H बन्ध उपस्थित होता है।

नोट- *आर्थो व्युत्पन्नो में दोनो समूह निकट–निकट होते है, अतः इनमें अन्तःअणुक हाइड्रोजन बन्ध बन जाते है। परन्तु m और p–व्युत्पन्नो में दोनों समूह दूर–दूर होते है। अतः इनमें अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्ध नही बन सकते है। इसलिए इनमें अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध बनते है। इस कारण m और p–व्युत्पन्नो के गलनांक व क्वथनांक, आर्थो व्युत्पन्नो से अधिक होते है।*

प्र.1 NH_3 का क्वथनांक, PH_3 से अधिक है। क्यों ?

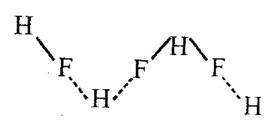
उत्तर– NH_3 के अणुओं के मध्य अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध उपस्थित होते है, जिन्हें तोडने के लिए अतिरिक्त ऊर्जा खर्च करनी पड़ती है। इस कारण NH_3 का क्वथनांक अधिक होता है। परन्तु PH_3 में हाइड्रोजन बन्ध उपस्थित नही होते है हम कारण PH_3 का क्वथनांक, NH_3 से कम होता है।

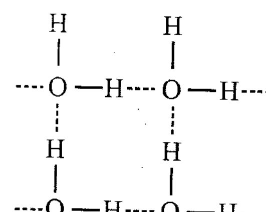
प्र.2 H_2O द्रव है और H_2S गैस है। क्यों?

उत्तर: H_2O के अणुओं के मध्य अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध होने से, इसमे आण्विक संगुणन हो जाता है। इस कारण जल के अणु एक–दूसरे के निकट–निकट आ जाते है इस कारण H_2O द्रव है। परन्तु H_2S के अणुओं के मध्य हाइड्रोजन बन्ध उपस्थित नही होते है। अतः इसके अणु दुर–दुर रहते है। इस कारण यह गैस है।

प्र.3 H_2O की तुलना में HF में हाइड्रोजन बन्ध अधिक प्रबल होते है परन्तु फिर भी H_2O का क्वथनांक (100°C), HF (19.5°C) से अधिक होता है। क्यों?

उत्तर: HF में प्रत्येक F–परमाणु, दो H परमाणुओं के साथ जुड़ा होता है जिनमें से इस प्रकार HF की टेढ़ी–मेढ़ी रेखीय संरचना होती है। H_2O में प्रत्येक O परमाणु चार H परमाणुओं से जुड़ा होता है, जिनमें से दो के साथ हाइड्रोजन बन्ध और शेष दोनो के साथ सहसंयोजक बन्ध बनाता है। अतः H_2O के अणुओं में हाइड्रोजन

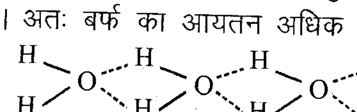




बन्ध अधिक संख्या में बनते है। अतः H_2O में आण्विक संगुणन HF से अधिक होता है। इस कारण H_2O का क्वथनांक, HF से अधिक हो जाता है।

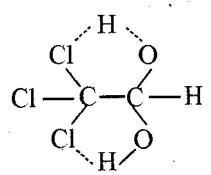
प्र.4 बर्फ का घनत्व जल से कम है। क्यों?

उत्तर– बर्फ ठोस है, अतः इसकी एक निश्चित क्रिस्टल संरचना होती है। इसमें प्रत्येक O परमाणु, चार H परमाणुओं के साथ चतुष्फलकीय ज्यामिति में बन्धित होता है। जिनमें से दो के साथ सहसंयोजक बन्ध और शेष दोनो के साथ हाइड्रोजन बन्ध बने होते है। इस प्रकार बर्फ की खुली रन्ध्रमय संरचना होती है। अतः बर्फ का आयतन अधिक होता है।



बर्फ के पिघलने पर ये हाइड्रोजन बन्ध हट जाते है। जिससे जल के अणु एक–दूसरे से अधिक निकट आ जाते है। इस कारण जल का आयतन घट जाता है। इस कारण बर्फ का घनत्व कम और जल का घनत्व अधिक है।

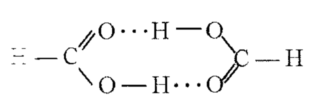
नोट- *(1) ऐसे कार्बनिक यौगिक अस्थायी होते है, जिनमे एक कार्बन के साथ दो OH समूह जुड़े होते है तथा ये H_2O अणु त्याग देते है। परन्तु क्लोरल हाइड्रेट स्थायी होता है। क्योकि इसमे अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्ध उपस्थित होते है।*



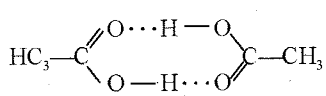
(क्लोरल हाइड्रेट) $CCl_3CHO.H_2O$

(2) कार्बनिक यौगिक प्रायः जल में अघुलनशील होते हैं, परन्तु कुछ कार्बनिक यौगिक जैसे– एल्कोहल ऐमीन, कार्बोक्सिलिक अम्ल, शर्करा आदि जल में घुलनशील होते हैं क्योंकि इनके अणु जल के अणुओं के साथ हाइड्रोजन बन्ध बना लेते हैं।

(3) HCOOH और CH_3COOH के अणुभार क्रमशः 46 और 60 है परन्तु वाष्प घनत्व विधि से इनका अणुभार क्रमशः 92 और 120 आते है क्योंकि इनके दो–दो अणु परस्पर अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध से जुड़कर चक्रीय द्विलक बना लेते है, जिससे इनका अणुभार दुगना हो जाता है।



(फार्मिक अम्ल का द्विलक)



(एसीटिक अम्ल का द्विलक)

अभ्यास 4.7

प्र.1. हाइड्रोजन बन्ध किसे कहते हैं?
प्र.2. हाइड्रोजन बन्ध के बनने में लगभग कितनी ऊर्जा प्राप्त होती है?
प्र.3. हाइड्रोजन बन्ध की प्रबलता किस पर निर्भर करती है?
प्र.4. हाइड्रोजन बन्ध किन यौगिकों में पाये जाते हैं?
प्र.5. हाइड्रोजन बन्ध कितने प्रकार के होते हैं?
प्र.6. अन्तः अणुक हाइड्रोजन बन्ध के बारे में बताइये।
प्र.7. अन्तराअणुक हाइड्रोजन बन्ध के बारे में बताइये।
प्र.8. NH_3 का क्वथनांक PH_3 से अधिक है, क्यो?
प्र.9. H_2O द्रव है, जबकि H_2S गैस है?
प्र.10. H_2O का क्वथनांक HF से अधिक होता है, क्यों?
प्र.11. बर्फ का घनत्व जल से कम है, क्यो?
प्र.12. CH_3COOH का अणुभार 120 होता है, क्यों?
प्र.13. HCOOH अम्ल के द्विलक की संरचना बताइये।
प्र.14. वर्ग 14 के तत्वों के हाइड्राइड्स को उनके क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।
प्र.15. वर्ग 15 के तत्वों के हाइड्राइड्स को उनके क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।
प्र.16. वर्ग 16 के तत्वों के हाइड्राइड्स को उनके क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए।

उत्तर 4.7

1. जब हाइड्रोजन तत्व दो प्रबल विद्युतऋणीय तत्वों [F, O, N] के मध्य स्थिति होता है तो वह एक अतिरिक्त बन्ध का निर्माण करता है जिसे **H-बन्ध** कहते हैं।
2. 6 से 10 Kcal/ मोल ऊर्जा प्राप्त होती है।
3. तत्व की विद्युतऋणता के समानुपाती होती है।
4. वे यौगिक जिनमें प्रबल विद्युतऋणीय तत्व F, O, N व H उपस्थित हो, वह एक–दूसरे से सीधे जुड़े हों, H-बन्ध पाये जाते है। जैसे– R–OH, NH_3, RCOOH, C_6H_5OH, H_2O, HF, HCl, $RCONH_2$
5. दो प्रकार के होते हैं।
6. पृष्ठ संख्या 4.53 पर देखें।
7. पृष्ठ संख्या 4.53 पर देखें।
8. पृष्ठ संख्या 4.54 पर प्र. 1 का उत्तर देखें।
9. पृष्ठ संख्या 4.54 पर प्र. 2 का उत्तर देखें।
10. पृष्ठ संख्या 4.54 पर प्र. 3 का उत्तर देखें।
11. पृष्ठ संख्या 4.54 पर प्र. 4 का उत्तर देखें।
12. पृष्ठ संख्या 4.54 पर (13) देखें।
13. पृष्ठ संख्या 4.54 पर देखें।
14. $CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$
15. $NH_3 >> PH_3 < AsH_3 < SbH_3$
16. $H_2O >> H_2S < H_2Se < H_2Te$

4.14 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न व उत्तर

वस्तुनिष्ठ प्रश्न

1. PCl_5 का अस्तित्व है किन्तु NCl_5 का नहीं क्योंकि–
(अ) नाइट्रोजन में रिक्त d-कक्षक नहीं होते हैं
(ब) नाइट्रोजन की आयनन ऊर्जा बहुत अधिक होती है।
(स) नाइट्रोजन का परमाणु क्लोरीन के समान नहीं होता है।
(द) उपरोक्त में से कोई नहीं।

उत्तर–(अ)

2. निम्न में से किसका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है–
(अ) ClF (ब) PCl_3
(स) SiF_4 (द) $CFCl_3$

उत्तर–(स)

3. N_2 अणु की आबंध कोटि है–
(अ) 3 (ब) 2
(स) 1 (द) 1

उत्तर–(अ)

4. निम्न में से किस अणु में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पाया जाता है–
(अ) NO (ब) CO
(स) NH_3 (द) O_2

उत्तर–(ब)

5. निम्न में से कौनसा अणु/आयन sp^2 संकरण दिखाता है-

(अ) BF_3 और NH_2^- (ब) NO_2^- और NH_2

(स) BF_3 और NO_2^- (द) NH_2^- और H_2O

उत्तर-(स)

अतिलघूत्तरात्मक प्रश्न

प्रश्न 6. निम्नलिखित परमाणुओं तथा आयनों के लुइस बिन्दु प्रतीक लिखिऐ।

S, S^{2-}, Ar, Al^{3+}

उत्तर- (i) S का लुइस बिन्दु प्रतीक :S̈:

(ii) S^{2-} का लुइस बिन्दु प्रतीक :S̤̈:

(iii) Ar का लुइस बिन्दु प्रतीक :Är:

(iv) Al^{3+} का लुइस बिन्दु प्रतीक :Äl:

प्रश्न 7. Li_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखिये।

उत्तर- $Li\cdot + Li\cdot \rightarrow Li:Li$

प्रश्न 8. आबन्ध सामर्थ्य को आबन्ध कोटि के रूप में आप किस प्रकार व्यक्त करेंगे।

उत्तर- आबन्ध सामर्थ्य, बन्धक्रम के समानुपाती होता है। अत: बन्ध क्रम बढ़ने पर बन्ध सामर्थ्य बढ़ती है।

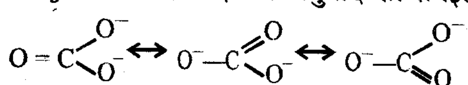
$$A-A < A=A < A\equiv A$$

प्रश्न 9. $N_2, O_2, Cl_2\ F_2$ को बढ़ती आबन्ध ऊर्जा के क्रम में व्यवस्थित कीजिये।

उत्तर- $F_2 < Cl_2 < O_2 < N_2$ आबन्ध ऊर्जा के बढ़ते क्रम में

प्रश्न 10. CO_3^{2-} आयन के संदर्भ में अनुनाद को समझाइये।

उत्तर-

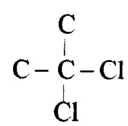


CO_3^{2-} आयन में अनुनाद के कारण सभी C–O बन्ध समतुल्य हो जाते हैं।

प्रश्न 11. निम्नलिखित अणुओं में केन्द्रीय परमाणु का संकरण अवस्था बताइऐ।

$CCl_4, H_2O, SO_2\ CO_2$

उत्तर- (i) CCl_4 में संकरण अवस्था sp^3 है



संकरित कक्षकों की संख्या = σ बन्ध + LPe
= 4 + 0 = 4
= sp^3

(ii) H_2O में संकरण अवस्था sp^3 है

H – O – H

संकरित कक्षकों की संख्या = σ बन्ध + LPe
= 2 + 2 = 4
= sp^3

(iii) SO_2 में संकरण अवस्था sp^2 है

O ← S = O

संकरित कक्षकों की संख्या = σ बन्ध + LPe
= 2 + 1 = 3
= sp^2

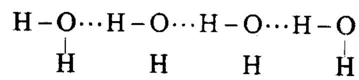
(iv) CO_2 में संकरण अवस्था sp है

O = C = O

संकरित कक्षकों की संख्या = σ बन्ध + LPe
= 2 + 0 = 2
= sp

प्रश्न 12. कमरे के ताप पर H_2O द्रव है, क्यों ?

उत्तर- जल में H-बंधन उपस्थित होने के कारण जल के अणुओं में प्रभावी संकरण हो जाता है अत: जल के अणु करीब आकर द्रव अवस्था में मिलते है



जल के अणुओं में H-बंधन

प्रश्न 13. आयनिक यौगिकों के क्वथनांक व गलनांक उच्च होता है, क्यों ?

उत्तर- आयनिक यौगिकों में आयनों के मध्य प्रबल स्थिर वैद्युत आकर्षण बल होता है जिसके कारण क्रिस्टल जल को तोड़ने के लिये अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है अत: इनके गलनांक एवं क्वथनांक उच्च होते हैं।

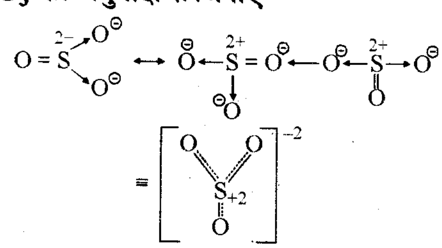
प्रश्न 14. $AlCl_3$ का अणु सहसंयोजक होता है जबकि $AlCl_3$ का अणु आयनिक होता है, क्यों ?

उत्तर- उपर्युक्त प्रश्न में हम फाजान्स नियम के आधार पर समझा सकते है। किसी यौगिक में सहसंयोजक गुण ∝ ऋणायन का ध्रुवीकरण $AlCl_3$ धनात्मक का Cl^- आयन पर ध्रुवीकरण अधिकतम (Cl^- आयन का आकार बड़ा होने के कारण) होने के कारण $AlCl_3$ एक सहसंयोजक अणु है।

Al^{3+} धनात्मक का F^- आयन का ध्रुवीकरण निम्नतम होने के कारण (F^- आयन का आकार अत्यधिक छोटा होने के कारण) LiF एक अत्यधिक अणु है।

प्रश्न 15. SO_3 व NO_2 अणु की अनुनादी संरचनाऐं लिखिऐं ?

उत्तर- **SO_3 की अनुनादी संरचनाऐं**



NO_2 की अनुनादी संरचनाऐं

प्रश्न 16. X-अक्ष को अन्तर्नाभिकीय अक्ष मानते हुए बताइये कि निम्नलिखित में कौनसे कक्षक सिग्मा बंध नहीं बनाएंगें ?

(अ) 1s – 1s (ब) 1s – $2P_x$

(स) $2P_y - 2P_y$ (द) 1s – 2s

उत्तर- (द) 1s – 2s

प्रश्न 17. निम्न में से किसकी ध्रुवण शक्ति उच्चतम होगी ?

Na^+, K^+, Li^+, Cs^+

उत्तर- किसी धनायन में निश्चित ऋणायन को ध्रुवीय करने की क्षमता, धनायन के आकार के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

यदि धनायन का आकार छोटा होगा तो उसमें ऋणायन को ध्रुवीकृत करने की प्रवृत्ति अधिकतम होगी।

अत: Li^+ का आकार सबसे छोटा होता है अत: Li^+ में ध्रुवक शक्ति अधिकतम होगी।

प्रश्न 18. सिल्वर हैलाइड की जल में विलेयता को बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए ?

उत्तर- AgI < AgBr < AgCl < AgF

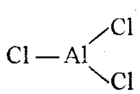
प्रश्न 19. NaCl एक आयनिक यौगिक है जबकि CuCl एक सहसंयोजक यौगिक है ? कारण समझाइये।

उत्तर- NaCl में उपस्थित Na^+ में अष्टक पूर्ण होने के कारण, Na^+, Cl^- को ध्रुविकृत नहीं करता अत: NaCl एक आयनिक यौगिक है। CuCl में उपस्थित Cu^+ में $[18e^-]$ होते हैं जो Cl^- आयन को अधिक ध्रुवीकृत करता है अत: CuCl एक सहसंयोजक यौगिक है।

प्रश्न 20. निम्नलिखित अभिक्रिया में Al परमाणु की संकरण अवस्था में परिवर्तन को समझाइये ?

$$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$$

उत्तर- **$AlCl_3$ की संरचना**

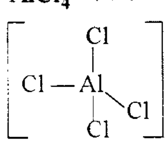


σ बंधों की संख्या = 3

एकांकी e युग्म की संख्या = 0

संकरण अवस्था = sp^2 है।

$AlCl_4^-$ की संरचना



σ बंधों की संख्या = 4

एकांकी e युग्म की संख्या = 0

संकरण अवस्था = sp^3 है।

अत: संकरण अवस्था sp^2 से sp^3 में परिवर्तित होती है।

लघूत्तरात्मक प्रश्न

प्रश्न 21. अष्टक नियम को परिभाषित कीजिये तथा इस नियम के महत्त्व और सीमाओं को लिखिये।

उत्तर- परमाणुओं का संयोजन, संयोजक इलेक्ट्रॉनों के एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानान्तरण के द्वारा अथवा संयोजक इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन के द्वारा अपने संयोजकता कोष में 8 इलेक्ट्रॉन प्राप्त करना, अष्टक नियम कहलाता है।

नियम का महत्व व सीमाओं के लिए बिन्दू 4.3.1 व 4.3.2 देखें।

प्रश्न 22. निम्न युग्मों में से कौन अधिक सहसंयोजक है और क्यों ?

(अ) CuO व CuS **(ब) AgCl व AgI**

(स) $PbCl_2$ व $PbCl_4$ **(द) NaCl व CuCl**

उत्तर- (अ) CuO व CuS में CuS में सहसंयोजक गुण अधिक है। क्योंकि S^{2-} आयन का आकार O^{2-} आयन से बड़ा है अत: Cu^{2+} आयन, S^{2-} आयन का ध्रुवीकरण अधिक करने के कारण।

(ब) AgCl व AgI में AgI में सहसंयोजक गुण अधिक है क्योंकि I^- आयन का आकार Cl^- आयन से अधिक है। अत: Ag^+, I^- आयन को ध्रुवीकरण अधिक करता है।

(स) $PbCl_2$ व $PbCl_4$ में $PbCl_4$ में सहसंयोजक गुण अधिक है। क्योंकि $PbCl_4$ में Pb^{4+} आयन का आकार $PbCl_2$ में उपस्थित Pb^{2+} आयन से बहुत छोटा है अत: Pb^{4+} आयन Cl^- आयन का ध्रुवीकरण अधिक करने के कारण।

(द) NaCl व CuCl में CuCl अधिक आयनिक है। कारण के लिये *प्रश्न संख्या 19 का उत्तर देखें।*

प्रश्न 23. NH_3 व NF_3 में से किस अणु का द्विध्रुव आघूर्ण अधिक है व क्यों ?

उत्तर- पेज संख्या 4.21 पर स्थित प्रश्न 1 देखें।

प्रश्न 24. सिग्मा एवं π बंध में अन्तर स्पष्ट कीजिये।

उत्तर- पेज संख्या 4.32 पर देखें।

प्रश्न 25. परमाणु कक्षको के रेखीय संयोग से आण्विक कक्षक बनने के लिये कौन-कौन सी आवश्यक शर्तें है बताइये ?

उत्तर- **परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोग–**

- परमाणु कक्षकों की तरंग फलनों के रेखीय संयोग से अणु कक्षक का निर्माण होता है।
- अतिव्यापन के समय इन तरंग फलनों का योग (Addition) या घटाव (subtraction) हो सकता है।
- माना अतिव्यापन करने वाले दो परमाणुओं की तरंग फलन क्रमशः Ψ_A तथा Ψ_B है, इनके मध्य अतिव्यापन निम्न दो प्रकार से हो सकता है।

प्रश्न 26. He_2^+ आयन He_2 अणु की तुलना में अधिक स्थायी है क्यों ?

उत्तर- He_2^+ आयन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[z = 3]\ \sigma 1s^2\ \sigma^* 1s^1$ है।

He_2^+ आयन का बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[2-1] = \frac{1}{2}$ है।

He_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[z = 4]\ \sigma 1s^2, \sigma^* 1s^1$ है।

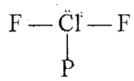
He_2 अणु का बन्ध क्रम $= \frac{1}{2}[2-2] =$ शून्य

अत: He_2 अणु का बंध क्रम शुन्य होने के कारण He_2 अणु असंभव है लेकिन He_2^+ आयन का बंधक्रम 5 होने के कारण He_2^+ आयन स्थायी है।

प्रश्न 27. HCl, H_2O तथा NH_3 में से किस का क्वथनांक सर्वाधिक होता है, और क्यों ?

उत्तर- H_2O का क्वथनांक उच्चतम है क्योंकि H_2O में स्थित ऑक्सीजन तत्व की विद्युतऋणता Cl व N से अधिक है। अत: जल में H-बंधन अधिक प्रबल होने के कारण जल का क्वथनांक उच्चतम है।

प्रश्न 28. ClF_3 अणु की आकृति को VSEPR सिद्धांत के आधार पर समझाइए ?

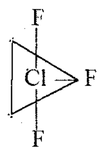
उत्तर- 

σ बंधों की संख्या = 3

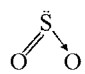
एकांकी e युग्म की संख्या = 2

संकरण अवस्था = sp^3d

ClF_3 की की आकृति T-होती है, दो एकांकी e युग्मों की उपस्थिति के कारण



प्रश्न 29. CO_2 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य जबकि SO_2 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण होता है समझाइए ?

उत्तर- O = C = O (sp)  sp^2 -संकरण

CO_2 में स्थित C पर संकरण अवस्था sp है अत: CO_2 अणु रेखीय होने के कारण इसका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है।

SO_2 में संकरण अवस्था sp^2 है एवं एकांकी e युग्म उपस्थित होने के कारण, इसकी आकृति कोणीय हो जाती है अत: SO_2 की कोणीय आकृति के कारण इसमें द्विध्रुव आघूर्ण होता है।

प्रश्न 30. $BaSO_4$ आयनिक यौगिक है फिर भी जल में अविलेय है, क्यों ?

उत्तर- किसी आयनिक यौगिक की जल में विलेयता, जालक ऊर्जा एवं जल योजन ऊर्जा पर निर्भर करती है।

जल योजन ऊर्जा > जालक ऊर्जा के पदार्थ में विलेय होगा।

जल योजन ऊर्जा < जालक ऊर्जा पदार्थ अविलेय है।

अत: हम कह सकते हैं कि $BaSO_4$ की जल योजन ऊर्जा का मान, इसकी जालक ऊर्जा से कम होने के कारण $BaSO_4$ जल में अविलेय है।

प्रश्न 31. आयनिक यौगिकों की विलेयता को प्रभावित करने वाले किन्हीं चार कारकों का उल्लेख कीजिये।

उत्तर- बिन्दू 4.4.3.1 देखें।

प्रश्न 32. ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध से आप क्या समझते हैं ? उदाहरण सहित व्याख्या कीजिये।

उत्तर- बिन्दू 4.9 देखें।

प्रश्न 33. निम्न में से किस यौगिक में क्रमश: दुर्बलतम ओर प्रबलतम H-आबंध है ?

NH_3, PH_3, $H_2O.H_2S$

उत्तर- PH_3 में H-आबंध दुर्बलतम

H_2O में H-आबंध प्रबलतम

प्रश्न 34. आबंध लम्बाई को प्रभावित करने वाले कारकों को समझाइये ?

उत्तर- बिन्दू 4.7.1 देखें।

प्रश्न 35. C_2H_2 अणु में C–C परमाणुओं के बीच त्रि-आबन्ध के निर्माण को चित्र सहित स्पष्ट कीजिये ?

उत्तर- पेज संख्या 4.34 पर देखें।

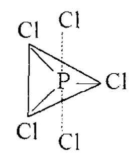
निबंधात्मक प्रश्न

प्रश्न 36. संयोजकता आबंध सिद्धान्त के आधार पर H_2 अणु के विरचन की व्याख्या कीजिये ?

उत्तर- बिन्दू 4.11.1 देखें।

प्रश्न 37. PCl_5 अणु में संकरण अवस्था का वर्णन कीजिये ? इसमें अक्षीय आबंध विषुवतीय आबंधों की अपेक्षा लम्बे तथा दुर्बल होते है।

उत्तर- PCl_5 में संकरण अवस्था sp^3d पायी जाती है।



PCl_5 में अणु के तीन P–Cl आबंध जो एक तल में स्थित है (त्रिभुज के तीनों कोणों पर) उन्हें विषुवतीय आबंध (Equatorial bond) तथा दो P–Cl बंध तल के लम्बवत् जिन्हें, अक्षीय बंध (Axial bond) कहते हैं।

अक्षीय आबंध कक्षक व विषुवतीय उपबंध कक्षकों के मध्य कोण 90° होने के कारण इनके बीच की दूरी कम होने के कारण प्रतिकर्षण अधिक होता है। जिसके कारण दो अक्षीय आबंध लम्बाई बढ़ जाती है।

प्रश्न 38. परमाणु कक्षकों के संकरण से आप क्या समझते हैं ? sp, sp^2, sp^3 संकरण को उदाहरण सहित समझाइये।

उत्तर- बिन्दू 4.11.3, 4.11.3.1, 4.11.3.2, 4.11.3.3 देखें।

प्रश्न 39. अणु कक्षक सिद्धान्त क्या है ? समनाभिकीय द्विपरमाणु के अणुओं के आण्विक कक्षकों का ऊर्जा स्तर समझाते हुये निम्नलिखित श्रेणी के बढ़ते स्थायित्व को समझाइये।

$O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$

उत्तर- आणविक कक्षक सिद्धान्त का प्रतिपादन सन् 1932 में हुण्ड तथा मुलिकन (Hund and Mulliken) द्वारा किया गया। इस सिद्धान्त के अनुसार-

- परमाणु कक्षक आपस में अतिव्यापन करके अपनी पहचान खो देते हैं तथा नये आण्विक कक्षक बनाते हैं।
- अणुओं में इलेक्ट्रॉन नये कक्षकों (आणविक कक्षक) में उपस्थित रहते हैं तथा सभी नाभिकों (अणु में परमाणुओं की संख्या) से प्रभावित रहते हैं। इस कारण आणविक कक्षक बहुकेन्द्रीय होता है।
- आणविक कक्षक त्रिविम में दो या दो से अधिक नाभिकों के

चारों ओर वह स्थान है जहाँ इलेक्ट्रॉनों के पाये जाने की संभावना अधिकतम होती है।

- आणविक कक्षक लगभग समान ऊर्जा वाले परमाणु कक्षकों के रेखीय संयोग से बनते हैं।
- आणविक कक्षकों की संख्या हमेशा संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर होती है। जब दो परमाणु कक्षक संयोग करते हैं तो दो आणविक कक्षक बनते हैं। इनमें से एक आबंधन आणविक कक्षक (Bonding Molecular Orbital) तथा दूसरा प्रतिआबंधन आणविक कक्षक (Antibonding Molecular orbital) कहलाता है।
- आबंधन आणविक कक्षक की ऊर्जा संयोग करने वाले परमाणु कक्षक की ऊर्जा से जितनी मात्रा में कम होती है उससे अधिक मात्रा में प्रति आबंधन आणविक कक्षक की ऊर्जा संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से अधिक होती है। इस प्रकार दोनों आणविक कक्षकों की कुल ऊर्जा वही रहती है जो दो मूल परमाणु कक्षकों की होती है।
- आणविक कक्षकों की आकृति संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की आकृति पर निर्भर करती है।
- आणविक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का भराव ऑफबाउ, पॉउली सिद्धान्त तथा हुण्ड के नियम के अनुसार होता है।

अणु कक्षक सिद्धान्त की धारणाएँ–MOT की मुख्य धारणाएँ निम्न है–

(1) अणु कक्षक त्रिविम में वह क्षेत्र है, जहाँ संयोग में भाग लेने वाले परमाणुओं की नाभिको के चारों ओर इलैक्ट्रॉन घनत्व पाये जाने की सम्भावना अधिकतम होती है।

(2) समनाभिकिय अणु में संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा समान होती है जबकि विषमनाभिकीय अणु में संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा तुलकीय होती है।

(3) जितनें परमाणु कक्षक संयोग में भाग लेते है, उतनी ही संख्या में अणु कक्ष बनते है। जिनमें से आधे BMO और शेष आधे ABMO कहलाते है।

(4) BMO की ऊर्जा, ABMO से कम होती है। अतः BMO, ABMO से अधिक स्थायी होता है।

(5) अणु कक्षकों में इलैक्ट्रॉन भरने का क्रम **ऑफबो** सिद्धान्त के अनुसार होता है।

(6) अणु कक्षक, परमाणु कक्षकों के संयोग से बनते है, न कि इलैक्ट्रॉन द्वारा। अतः संयोग में रिक्त, अर्द्ध भरे और पूर्ण भरे कक्षक भाग ले सकते है।

(7) क्रियाकारक परमाणुओं के संयोजकता कोश के सभी परमाणु कक्षक युग्मों में संयोग में भाग लेते है।

(8) अणु कक्षकों में इलैक्ट्रॉन भरने में पावली और हुण्ड के नियम की पालना होती है।

(9) द्विपरमाणुक अणु में बन्धक्रम BMO इलैक्ट्रॉन और ABMO इलैक्ट्रॉन की संख्या के अन्तर के आधे के बराबर होता है।

बन्धक्रम $= \dfrac{N_b - N_a}{2}$ N_b = BMO में e^- की संख्या

N_a = ABMO में e^- की संख्या

(i) यदि $N_b > N_a$ अणु स्थायी होगा

(ii) यदि $N_b = N_a$ या $N_b < N_a$ तो अणु अस्थायी होगा। बन्ध क्रम पुर्णाक या भिन्न हो सकता है तथा बन्ध क्रम में वृद्धि के साथ बन्ध लम्बाई में कमी होती है और बन्ध वियोजन ऊर्जा में वृद्धि होती है।

(10) समनाभिकीय द्विपरमाणु अणुओं में H_2 से N_2 तक विभिन्न अणु कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता हुआ क्रम निम्न होता है–

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi^*_{2px}$$
$$= \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$$

O_2 से Ne_2 तक के लिए विभिन्न अणु कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता हुआ क्रम निम्न होता है–

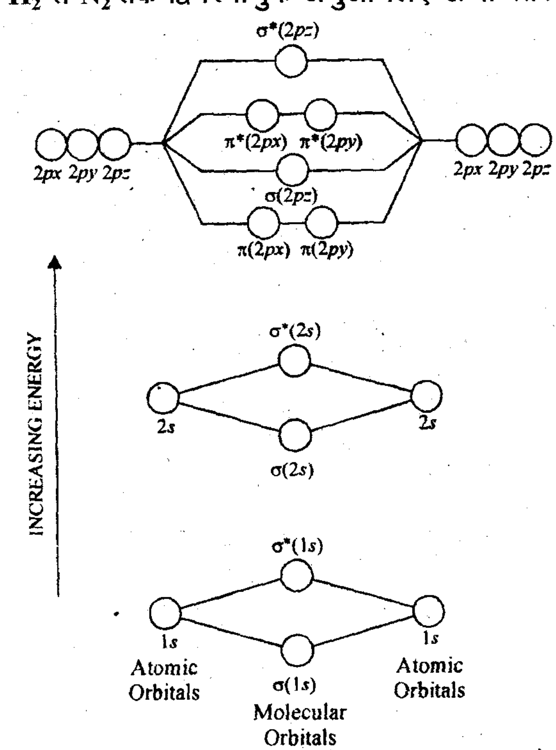
$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px}$$
$$= \pi_{2py} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$$

अतः π_{2px} तथा π_{2py} समभ्रंश अणु कक्षक है। इसी प्रकार π_{2px}* और π_{2py}* समभ्रंश है। विभिन्न अणु कक्षकों में इलेक्ट्रॉन के भरने का क्रम उपर्युक्त होता है।

(11) π_{2px} और π_{2py} दोनों में हुण्ड के अनुसार एक–एक इलेक्ट्रॉन भरने के बाद युग्मन प्रारम्भ होता है। इसी प्रकार π_{2px}* व π_{2py}* में होता है क्योंकि ये समभ्रंश कक्षक है।

(12) किसी कक्षक में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने पर अणु चुम्बकीय तथा सभी युग्मित इलेक्ट्रॉन होने पर अणु प्रतिचुम्बकीय होता है।

(a) H_2 से N_2 तक द्विपरमांणुक अणुओं लिए ऊर्जा स्तर आरेख-



H_2 से N_2 तक द्विपरमाणुक अणुओं लिए ऊर्जा स्तर आरेख

प्रश्न 40. आबंध कोटि से आप क्या समझते है ? निम्नलिखित में आंबंध

कोटि का परिकलन कीजिये ?

उत्तर- द्विपरमाणु अणु के बंधक्रम/बंध कोटि बंधी आण्विक कक्षकों (BMO) व विपरीत बंधी आण्विक कक्षकों (ABMO) में स्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या का अन्तर होता है।

$$\text{बंधक्रम} = \frac{1}{2}[N_b - N_a]$$

N_b-BMO में e^- की संख्या

N_b-ABMO में e^- की संख्या

N_2 में बंधक्रम: N_2[es = 14]

$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \pi 2p_x^2 = \pi 2p_y^2, \sigma 2p_z^2$

$$\text{बंधक्रम} = \frac{1}{2}[N_b - N_a] = \frac{1}{2}[0 - 4] = 3$$

C_2 में बंधक्रम: N_2[es$^-$ की संख्या 12]

$\sigma 1s^2 \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2\ \sigma^* 2s^2\ \pi 2p_x^2 = \pi 2p_y^2$

$$\text{बंधक्रम} = \frac{1}{2}[N_b - N_a] = \frac{1}{2}[8 - 4] = 2$$

H_2^- में बंधक्रम: N_2[es = 3]

$\sigma 1s^2\ \sigma^* 1s^1$

$$\text{बंधक्रम} = \frac{1}{2}[N_b - N_a] = \frac{1}{2}[2 - 1] = \frac{1}{2}$$

N_2^- में बंधक्रम: N_2[es की संख्या 15]

$1s^2\ \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2\ \sigma^* 2s^2\ \pi 2p_x^2 = \pi 2p_y^2\ \sigma 2p_z^2, \pi^* 2p_x^1$

$$\text{बंधक्रम} = \frac{1}{2}[N_b - N_a] = \frac{1}{2}[10 - 5] = 2.5$$

4.15 अन्य महत्त्वपूर्ण प्रश्न व उत्तर

प्र.1. निम्नलिखित तत्वों के लुइस डॉट (बिन्दु) प्रतीकों को लिखिए: Be, Na, B, O, N, Br.

उत्तर: कृपया याद रखें केवल संयोजी इलेक्ट्रॉन्स को ही तत्व के परमाणुओं की लुइस डॉट प्रतीकों के रूप में दर्शाया जाता है।

Ḃe. Ṅa, ·Ḃ: ·Ö: ·N̈: ·B̈r:

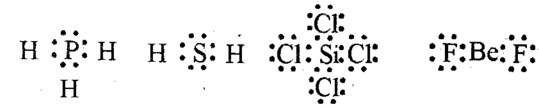
प्र.2. निम्नलिखित परमाणुओं और आयनों के लिए लुइस डॉट (बिन्दु) प्रतीक लिखिए:
S और S^{2-} ; P और P^{3-} ; Na और Na^+ ; Al और Al^{3+} ; H और H^-

उत्तर: ·S̈· और $[:\ddot{S}:]^{2-}$; ·P̈· और $[:\ddot{P}:]^{3-}$

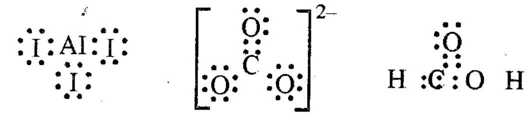
Ṅa और $[Na]^+$; ·Ȧl· और $[Al]^{3+}$; Ḣ और $[\cdot H]^-$

प्र.3. निम्नलिखित अणुओं और आयन्स की लुइस संरचनाएं खीचिए: PH_3, H_2S, $SiCl_4$, BeF_2, AlI_3, CO_3^{2-}, HCOOH

उत्तर:



(PH_3) (H_2S) ($SiCl_4$) (BeF_2)



(AlI_3) (CO_3^{2-}) (HCOOH)

प्र.4. अष्टक नियम की परिभाषा दीजिए। इसका महत्व एवं सीमाएं लिखिए।

उत्तर: बिन्दु 4.11 देखें। [पेज संख्या 4.6]

महत्व: अष्टक नियम अर्थात् किसी तत्व के परमाणुओं का अपने संयोजी कोश में आठ इलेक्ट्रॉन्स प्राप्त करने की प्रवृति रासायनिक बन्धो के निर्माण का आधार होती है। यह आयनिक और सहसयोजक दोनो बन्धो के लिए लागू होती है।

सीमाएं: अष्टक नियम की मुख्य सीमा कुछ अणुओं में यह है कि केन्द्रीय परमाणुओं में या तो अपूर्ण या फिर विस्तारित अष्टक हो सकता है। परन्तु ये काफी स्थायी होते है।

प्र.5. आयनिक बन्ध के निर्माण हेतु अनुकूल दशाएं लिखिए।

उत्तर: आयनिक बन्ध के निर्माण हेतु अनुकूल दशाएं है:

(i) धनायन बनानें में तत्व की अल्प आयनन एन्थैल्पी

(ii) ऋणायन बनानें हेतु तत्व की उच्च इलेक्ट्रॉन ग्रहण एन्थैल्पी

(iii) जालक ऊर्जा या जालक एन्थैल्पी का उच्च परिमाण।

प्र.6. V.S.E.P.R. प्रारूप को प्रयुक्त करने हुए निम्नलिखित अणुओं के आकार बताओं:
$BeCl_2$, $SiCl_4$, AsF_5, H_2S, PH_3

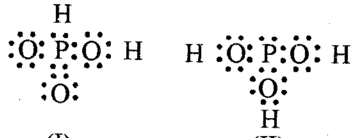
उत्तर: $BeCl_2$ (रेखीय), $SiCl_4$ (चतुष्फलकीय), AsF_5 (त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय), H_2S (विरक्त चतुष्फलकीय), PH_3 (पिरामिडीय)|

प्र.7. यद्यपि NH_3 और H_2O अणुओं की ज्यामितियाँ विकृत चतुष्फलक होती है परन्तु जल में उपस्थित बंध कोण अमोनिया से कम होता है। विवेचना कीजिए।

उत्तर: N̈H_3 और H_2Ö: अणुओं के केन्द्रीय परमाणु चार इलेक्ट्रॉन युग्मों द्वारा घिरा रहता है। इन अणुओं की ज्यामिति चतुष्फलकीय मानी जाती है। किन्तु ये एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्मों की उपस्थिति में विकृत हो जाती है। तुलना करने पर NH_3 में बन्ध कोण (107°) H_2O (104.5°) से अधिक होता है। यह निम्नलिखित एकाकी युग्मों के बल के अत्यधिक परिमाण के आधार पर होता है। H_2O अणु में एकाकी प्रतिकर्षण, NH_3 अणु में साझित युग्म प्रतिकर्षण।

प्र.8. H_3PO_3 को नीचे दर्शायी गयी संरचनाओं 1 और 2 के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है। क्या ये संरचनायें H_3PO_3

को प्रदर्शित करते हुए अनुनाद संकर के अनुनादीय रूपों में ली जा सकती ? यदि नहीं तो उचित कारण दीजिए।

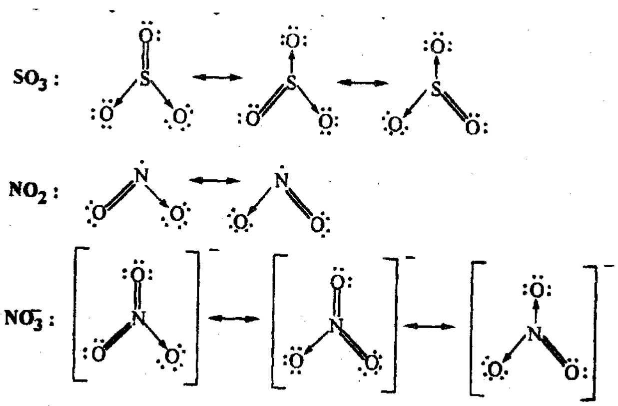


(I) (II)

उत्तर: अनुनाद के लिए सामान्य आवश्यकताएँ है कि अनुनादी संरचनाओ में इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था में भिन्नता होनी चाहिए न कि परमाणुओं की। संरचनाएँ (1) और (2) अनुनादी संरचनाएँ नही है क्योकि संरचना (1) फास्फोरस परमाणु H (P–H बन्ध) से जुड़ा होता है। जबकि अन्य (2) में यह OH समूह (P–OH बन्ध) से जुड़ा होता है।

प्र.9. SO_3, NO_2 और NO_3^- के लिए अनुनादी संरचनाएं लिखिए।

उत्तर:



नोट: कृपया ध्यान दें कि बहुत–सी स्थितियों में उपसहसंयोजक बन्ध को साधारणतः सहसंयोजक बन्ध के रूप में दर्शाया जाता है।

प्र.10. लुइस बिन्दु प्रतीकों को प्रयुक्त करते हुए, धनायन और ऋणायनों को बनाने के लिए निम्नलिखित परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन परिवर्तित दिखाइए:

(a) Na और Cl

(b) K और S

(c) Ca और O

(d) Al और N.

उत्तर: (a) $\dot{Na} + :\ddot{Cl}: \xrightarrow[\text{परिवर्तित होता है}]{\text{एक इलेक्ट्रोन}} Na^+[:\ddot{Cl}:]^-$

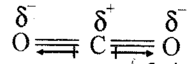
(b) $2\dot{K} + \cdot\ddot{S}\cdot \xrightarrow[\text{परिवर्तित होते है}]{\text{दो इलेक्ट्रोन}} 2K^+\ [:\ddot{S}:]^{2-}$

(c) $\dot{Ca} + \cdot\ddot{O}\cdot \xrightarrow[\text{परिवर्तित होते है}]{\text{दो इलेक्ट्रोन}} Ca^{2+}\ [:\ddot{O}:]^{2-}$

(d) $\cdot\dot{Al}\cdot + \cdot\dot{N}\cdot \xrightarrow[\text{परिवर्तित होते है}]{\text{तीन इलेक्ट्रोन}} Al^{3+}[:\ddot{N}:]^{3-}$

प्र.11. यद्यपि CO_2 और H_2O त्रिपरमाणुक अणु है किन्तु H_2O अणु की आकृति मुड़ी होती है। जबकि CO_2 की आकृति रेखीय है। इसे द्विध्रुव आघूर्ण के आधार पर समझाइए।

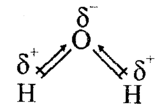
उत्तर: **CO_2 के लिए:** द्विध्रुव आघूर्ण $(\mu) = 0$ (शून्य)



इसका तात्पर्य है कि अणु रेखीय (बंध कोण 180°) है अतः द

$C = O$ बन्धों के द्विध्रुव आघूर्ण परस्पर निरस्त हो जाते है।

H_2O के लिए: द्विध्रुव आघूर्ण $(\mu) = 1.84$ D)



इसका तात्पर्य है कि अणु CO_2 की तरह रेखीय नहीं हो सकता। यह एक टेढ़ा अणु है जिसमें दो O–H बन्धों के द्विध्रुव आघूर्ण निरस्त नहीं होते है।

प्र.12. ध्रुवीय सहसंयोजक बंध क्या है? ध्रुवीय संहसंयोजक बंध वाले यौगिकों के दो उदाहरण दीजिए।

उत्तर: जब सहसंयोजक बन्ध दो भिन्न विद्युत ऋणीय तत्वों के मध्य स्थित होता है तो उसे **ध्रुवीय सहसंयोजक बन्ध** कहते हैं।

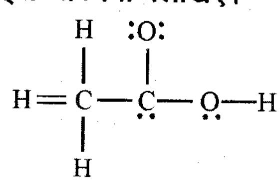
$H \rightarrow Cl,\ H \rightarrow Br,\ H \rightarrow I$

प्र.13. बन्धों को अणुओं में बढ़ते हुए आयनिक अभिलक्षण के क्रम में व्यवस्थित कीजिए:

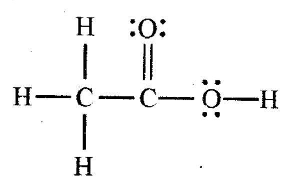
LiF, K_2O, N_2, SO_2 और ClF_3

उत्तर: $N_2 < SO_2 < ClF_3 < K_2O < LiF$.

प्र.14. नीचे दर्शायी गयी CH_3COOH की ढाँचा संरचना सही है परन्तु कुछ बन्ध गलत दिखाए गए है? ऐसीटिक अम्ल की सही लुइस संरचना लिखिए।

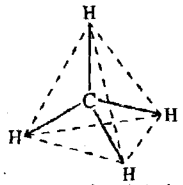


उत्तर: उपरोक्त संरचना में केवल परमाणुओं की ढाँचा संरचना सही है, परन्तु यह लुइस संकल्पना के साथ–साथ कार्बन की चतुसंयोजी प्रकृति के अनुसार नही है। ऐसीटिक अम्ल की सही संरचना है।

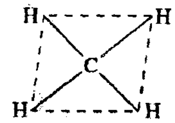


प्र.15. मेथेन (CH_4) के लिए चतुष्फलकीय ज्यामिति से अलग अन्य दूसरी ज्यामिति वर्ग समतलीय होती है जिसमें वर्ग के कोनों पर चार 'H' परमाणु होते है तथा केन्द्र में 'C' परमाणु रहता है। व्याख्या कीजिए CH_4 वर्ग समतलीय क्यों नहीं है?

उत्तर: CH_4 की चतुष्फलकीय और वर्ग समतलीय संरचनाएँ दर्शायी गयी है:



चतुष्फलकीय ज्यामिती
(साझित इलेक्ट्रॉन युग्मों में निम्न प्रतिकर्षण)



वर्ग समतलीय ज्यामिती
(साझित इलेक्ट्रॉन युग्मों में अधिक प्रतिकर्षण)

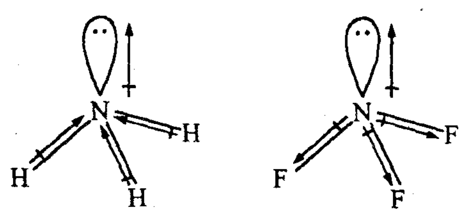
VSERP सिद्धान्त के अनुसार, सहसंयोजी अणु में केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर साझित इलेक्ट्रॉन युग्मों को अन्तरिक्ष में व्यवस्थित किया जाता हैं। कि उनमें प्रतिकर्षण का बल न्यूनतम हो जाये। अब, वर्ग समतलीय ज्यामिति में, बंध कोण 90° होता है चतुष्फलकीय ज्यामिति में 109°–28' होता है। यह स्पष्ट दर्शाया है कि चतुष्फलकीय ज्यामिति में इलेक्ट्रॉन प्रतिकर्षण वर्ग समतलीय ज्यामिति की अपेक्षा कम होते है। अतः मेथेन को वर्ग समतलीय संरचना द्वारा प्रदर्शित नही किया जा सकता है।

प्र.16. BeH_2 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य क्यों होता है यद्यपि Be–H बन्ध ध्रुवीय होते है। व्याख्या कीजिए।

उत्तर: BeH_2 बंधकोण 180° युक्त एक रेखीय अणु (H–Be–H) होता है। यद्यपि Be–H बन्ध Be और H परमाणुओं के मध्य विद्युत ऋणात्मकता अन्तर के आधार पर ध्रुवीय होते है, परन्तु बन्ध ध्रुवीयताएँ एक–दुसरे को नष्ट कर देती है। अतः अणु का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है।

प्र.17. NH_3 और NF_3 में से किसका द्विध्रुव आघूर्ण अधिक होगा और क्यो?

उत्तर: NH_3 और NF_3 दोनों में पिरामिडीय ज्यामितीय होती है और NH_3 (3.0–2.1 = 0.9) और NF_3 (4.0–3.0 = 1.0) दोनों में बन्धी परमाणुओं का विद्युत् ऋणात्मकता अन्तर भी लगभग समान होता है। परन्तु NH_3 (1.46 D) का द्विध्रुव आघूर्ण NF_3 (0.24 D) से अधिक होता है। इसे द्विध्रुव आघूर्णो की दिशाओं में अन्तर के आधार पर समझाया जाता है। NF_3 में तीन N–H बन्धों के द्विध्रुव आघूर्ण एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म की ही समान दिशा में होते है। परन्तु NF_3 में, तीन N–F बन्धों के द्विध्रुव आघूर्ण एकाकी युग्म की विपरीत दिशा में होते है। अतः NH_3 मे परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण NF_3 से अधिक होता है।



प्र.18. परमाणविक कक्षकों के संकरण से आपका क्या तात्पर्य है? *sp*, sp^2 और sp^3 संकरित कक्षकों की आकृतियाँ वर्णित कीजिए।

उत्तर: उत्तर हेतु, पाठ्य भाग देखें।

प्र.19. परमाणविक कक्षकों के संकरण से क्या तात्पर्य है? निम्न अभिक्रिया में Al परमाणु के संकरण (यदि कोई हो) में परिवर्तन क्या है।

$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$.

उत्तर: परमाण्विक कक्षकों के संकरण के लिये पाठ्य भाग देखें। $AlCl_3$ में, केन्द्रीय Al परमाणु sp^2 संकरित होता है जबकि $[AlCl_4]^-$ आयन में यह sp^3 संकरित होता है।

$AlCl_3$ $\qquad$ $[AlCl_4]^-$

H = 1/2 [3 + 3] = 3 (sp^2)H = 1/2 [3 + 4 –0 + 1] = 4 (sp^3)

प्र.20. क्या B और N परमाणुओं के संकरण में कोई परिवर्तन निम्नलिखित अभिक्रिया के परिणामस्वरूप होता है?

$BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B.NH_3$

उत्तर: BF_3 मे, B परमाणु sp^2 संकरित होता है। जबकि NH_3 में N परमाणु sp^3 संकरित होता है जब इनसे योगात्मक यौगिक बनाता है। ऐसा करने में यह NH_3 से एक इलेक्ट्रॉन युग्म ग्रहण कर लेता है। यह सूचित करता है कि B परमाणु संकरण को sp^2 से sp^3 में परिवर्तन कर देते है। इस तरह N परमाणु के संकरण में कोई परिवर्तन नही होता है।

प्र.21. आणविक कक्षक सिद्धान्त का प्रयोग करके समझाइए कि Be_2 अणु अस्तिव में क्यों नहीं रहता है?

उत्तर: Be का परमाणु क्रमांक (Z) 4 है। इसका अर्थ है कि Be_2 के आणविक कक्षक में 8 इलेक्ट्रॉन्स भरे जाते है। विन्यास है:

$$[\sigma_{1s}]^2\ [\sigma^*_{1s}]^2\ [\sigma_{2s}]^2\ [\sigma^*_{2s}]^2$$

$$\text{B.O.} = \frac{1}{2}[N_b - N_a] = \frac{1}{2}[4-4] = 0$$

चूंकि बन्ध कोटि शून्य निकली है इसलिए Be_2 का अणु अस्तित्व में नहीं रहता।

प्र.22. निम्नलिखित स्पीशीज के सापेक्षिक स्थायित्व की तुलना कीजिए और इनके चुम्बकीय गुणों को इंगित कीजिए: O_2, O_2^+, O_2^- (सुपरऑक्साइड), O_2^{2-} (परॉक्साइड)

उत्तर: विभिन्न स्पीशीज के बन्ध क्रम है

O_2 (2.0), O_2^+ (2.5), O_2^- (1.5), O_2^{2-} (1.0)

सापेक्षिक स्थायित्वः $O_2^+ > O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$

चुम्बकीय गुणों हेतु, पाठ्य भाग देखें।

प्र.23. H_2 अणु का अस्तित्व होता है जबकि He_2 का नहीं। व्याख्या करो?

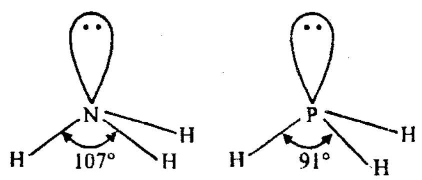
उत्तर: हाइड्रोजन परमाणु (Z = 1) के *s*–कक्षक में ($1s^1$) केवल एक इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है। दो अर्द्धपूरित परमाण्वीय कक्षकों के संयोग करने एक आणविक कक्षक बनता है जिनमें ये दोनों इलेक्ट्रॉन्स होते है। लेकिन हीलियम (Z = 2) में पहले से ही पूर्णपूरित कक्षक ($1s^2$) होते है इसलिए हीलियम परमाणु संयोग नहीं करते। इस प्रकार H_2 अणु का अस्तित्व होता है जबकि He_2 का नहीं।

प्र.24. NaCl विलयन $AgNO_3$ विलयन के साथ श्वेत अवक्षेप देता है लेकिन CCl_4 नहीं। क्यों?

उत्तर: NaCl व $AgNO_3$ दोनों आयनिक ठोस है और विलयन में शीघ्रता से वियोजित होकर आयन्स बनाते है। Ag^+ आयन्स Cl^- आयन्स के साथ संयोग कर AgCl का श्वेत अवक्षेप देते है। लेकिन CCl_4 एक सहसंयोजक यौगिक है और विलयन में Cl^- आयन्स नहीं देता है, इसलिए CCl_4 और $AgNO_3$ मे मध्य कोई क्रिया सम्भव नहीं है।

प्र.25. NH_3 में बन्ध कोण PH_3 से अधिक होता है। व्याख्या करो।

उत्तर: NH_3 व PH_3 दोनो, वर्ग 15 में उपस्थित नाइट्रोजन तथा फॉस्फोरस के हाइड्राइड है। नाइट्रोजन (3.0), फॉस्फोरस (2.1) की तुलना में NH_3 अधिक विद्युत ऋणात्मक होता है। परिणामस्वरूप साझित इलेक्ट्रॉन युग्म PH_3 में फॉस्फोरस की तुलना में अधिक नजदीक होता है। नाइट्रोजन परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व फॉस्फोरस परमाणु की तुलना में अधिक होता है। इसके परिणामस्वरूप नाइट्रोजन परमाणु के चारों इलेक्ट्रॉन युग्म में प्रतिकर्षण फॉस्फोरस के परमाणु के चारों ओर की तुलना में अधिक होगा। इसलिए NH_3 में बन्ध कोण PH_3 से अधिक होता है।



प्र.26. HCl गैसीय अवस्था में प्रभावी रूप से सहसंयोजक होता है किन्तु जलीय विलयन में आयनिक। क्यो?

उत्तर: HCl में, Cl तथा H परमाणु में विद्युत् ऋणात्मकता अन्तर $(3.0-2.1) = 0.9$ है। इसलिए यह गैसीय अवस्था में प्रभावी रूप से सहसंयोजक होता है। जब यह जल में घुलता है, जो कि ध्रुवीय प्रकृति का होता है, तो अम्ल के परमाणु व ध्रुवीय H_2O अणुओं में आकर्षण होता है। आकर्षण के दौरान ऊर्जा मुक्त होती है। यह अम्ल के आयनीकरण में मदद करती है। इसलिए HCl का जलीय विलयन आयनिक होता है।

प्र.27. क्या एक अध्रुवीय अणु, ध्रुवीय सहसंयोजक यौगिक होता है?

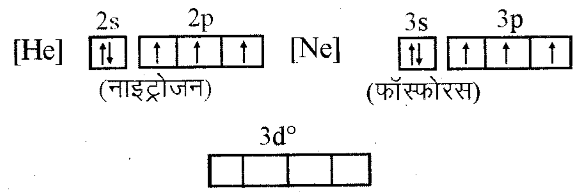
उत्तर: हाँ, यह रेखीय व सममित आकृति वाले अणुओं में सम्भव है। इनमें , बन्ध ध्रुवीय तो होते है लेकिन इनकी ध्रुवीयता बन्धों के द्वारा निरस्त कर दी जाती है। उदाहरण के लिए, CO_2 (O = C = O) में दोनों बन्ध ध्रुवीय होते है। लेकिन रेखीय बन्धों की ध्रुवीयता निरस्त कर दी जाती है। और अणु अध्रुवीय प्रकृति के हो जाता है।

प्र.28. सिग्मा बन्ध पाई बन्ध से प्रबल होता है। व्याख्या करो।

उत्तर: सहसंयोजक बन्ध की प्रबलता अतिव्यापन के विस्तार पर निर्भर करती है। अतिव्यापन अधिक होने पर, बन्ध उतना ही प्रबल होगा। सिग्मा बन्ध कक्षकों के अक्षीय अतिव्यापन के परिणामस्वरूप बनता है जबकि पाई बन्ध इनके समपार्श्विक अतिव्यापन से बनता है। चूँकि अक्षीय अतिव्यापन संपार्श्विक अतिव्यापन से अधिक प्रभावी होता है। इसलिए अक्षीय अतिव्यापन में समपार्श्विक अतिव्यापन की तुलना में अधिक ऊर्जा मुक्त होती है। इसलिए सिग्मा बन्ध पाई बन्ध से प्रबल होता है।

प्र.28. PCl_5 अणु का अस्तित्व होता है जबकि NCl_5 का नहीं। क्यों?

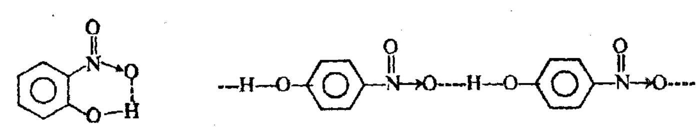
उत्तर: N व P दोनों के संयोजी कोश का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास निम्न है:



चूँकि नाइट्रोजन परमाणु में रिक्त $2d$ कक्षक नहीं होते है इसलिए यह अपनी सहसंयोजकता को पांच तक विस्तारित नही कर सकता। इसलिए NCl_5 अणु का अस्तित्व नही होता है। जबकि फॉस्फोरस में इलेक्ट्रोन को 3s भरे हुए कक्षक से 3d रिक्त कक्षक में प्रमोन्नत किया जा सकता है इसलिए P अपनी सहसंयोजकता 5 तक विस्तारित कर सकता है। इस प्रकार PCl_5 अणु का अस्तित्व होता है।

प्र.30. *o*–नाइट्रोफिनॉल भाप वाष्पशील है जबकि *p*– नाइट्रोफिनॉल नहीं। क्यो?

उत्तर: *o*– नाइट्रोफिनॉल में अन्तः आण्विक हाइड्रोजन बन्ध (Intramolecular hydrogen bonding) उपस्थित होते है जबकि *p*– नाइट्रोफिनॉल के अणुओं में अन्तराण्विक हाइड्रोजन बन्ध (Ibter molecular hydrogen bonding) उपस्थित होते है। *p*– नाइट्रोफिनॉल के अणुओं के बीच आकर्षण बलों को कम करने हेतु ऊर्जा की आवश्यकता होती है किन्तु *o*– नाइट्राफिनॉल के अणुओं में इस प्रकार की ऊर्जा की आवश्यकता नहीं होती है। इसका तात्पर्य है कि *o*– नाइट्राफिनॉल का गलनांक कम तथा *p*– नाइट्रोफिनॉल का गलनांक अधिक होता है।



o – नाइट्रोफिनॉल   *p*– नाइट्रोफिनॉल

प्र.31. KHF_2 का अस्तित्व है जबकि $KHCl_2$ का नहीं। क्यो?

उत्तरः HF अणु मे हाइड्रोजन बन्ध H–F...H–F...H–F... पाया जाता है। अतः ये वियोजित होकर HF_2^- आयन्स का निर्माण करते है जो कि K^+ आयन के साथ अस्तित्व मे रहते है $K^+(HF_2)^-$। परन्तु H–Cl अणु में कोई भी हाइड्रोजन बन्ध नहीं पाया जाता है, अतः HCl_2^- आयन्स तथा $KHCl_2$ का अस्तित्व नहीं होता है।

प्र.32. पाँच उदासीन परमाणुओं A, B, C, D, तथा E के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास दिए गए हैः

$A - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2; B - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1; C - 1s^2 2s^2 2p^1;$

$D - 1s^2 2s^2 2p^5; E - 1s^2 2s^2 2p^6$

निम्नलिखित पदार्थो के मूलानुपाती सूत्र लिखिए, जिनमें निम्न तत्व हों:

(i) A तथा D
(ii) B तथा D
(iii) केवल D
(iv) केवल D

उत्तरः (i) यौगिक जिसमें A तथा D है, का मूलानुपाती सूत्र AD_2 होगा। क्योकि A परमाणु में 2 संयोजी इलेक्ट्रॉन्स है जबकि D में 7 संयोजी इलेक्ट्रॉन्स है। इसलिए A, दो D परमाणुओं को दो इलेक्ट्रॉन्स दान करता है तथा बने यौगिक का मूलानुपाती सूत्र AD_2 होगा।

(ii) यौगिक का मूलानुपाती सूत्र BD है क्योकि B एक इलेक्ट्रॉन का दान करता है जबकि D इस इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करता है।

(iii) D के दो परमाणु एक–एक इलेक्ट्रॉन का साझा करके अपना अष्टक पूर्ण करते है। इसलिए इस यौगिक का मूलानुपाती D_2 सूत्र होगा।

(iv) चूँकि E का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास उत्कृष्ट गैस (Ne) के जैसा है अतः यह एक एकपरमाण्वीय होता है तथा इसका E के रूप में अस्तित्व होता है।

प्र.33. आयनिक बन्ध कुछ सहसंयोजक लक्षण प्राप्त कर लेता है। समझाइए।

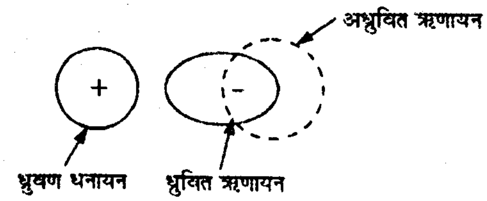
उत्तरः आयनिक बन्ध (AB) मे धनायन का इलेक्ट्रॉन अभ्र ऋणायन के इलेक्ट्रॉन अभ्र को अपनी ओर आकर्षित करने के लिए प्रवृत होता है। परिणामस्वरूप ऋणायन का इलेक्ट्रॉन अभ्र थोड़ा सा विकृत हो जाता है जैसा कि चित्र में दर्शाया गया है। धनायन द्वारा ऋणायन के इलेक्ट्रॉन अभ्र का विकृत होना ध्रुवण (Polarisation) कहलाता है। इससे दो विपरीत आवेशित आयन अधिक करीब आ जाते है और इनके आवेश आंशिक रूप से उदासीन हो जाते है। अतः आयनिक बन्ध कुछ सहसंयोजी लक्षण प्राप्त कर लेता है। सामान्यतया धनायन की ध्रुवण शक्ति और ऋणायन की ध्रुवणता को फाजान के नियमों द्वारा निर्देशन किया जाता है।

इनके नियमों के अनुसार,

(i) **धनायन का आकार जितना छोटा हो**, इसकी ध्रुवण शक्ति उतनी ही अधिक हो जाती है।

(ii) **ऋणायन का आकार जितना बड़ा हो**, इसकी ध्रुवीयता उतनी ही अधिक हो जाती है।

(iii) **आयनों पर उपस्थित आवेश के बढ़ने से सहसंयोजक लक्षण बढ़ते है।**



प्र.34. निम्नलिखित यौगिकों में से कौन सा यौगिक अधिक सहसंयोजक है और क्यो?

(a) CuO या CuS
(b) AgCl या AgI
(c) $PbCl_2$ या $PbCl_4$
(d) $BeCl_2$ या $MgCl_2$

उत्तरः इसे फजान के नियमों की सहायता से समझाया जाता है–

(a) CuS अधिक सहसंयोजक है क्योकि S^{2-} आयन बड़े आकार के कारण O^{2-} आयन की अपेक्षा अधिक ध्रुवित हो जाता है।

(b) AgCl की अपेक्षा AgI अधिक सहसंयोजक होता है क्योंकि I^- आयन बड़े आकार के कारण Cl^- आयन की अपेक्षा अधिक ध्रुवित हो जाता है।

(c) $PbCl_2$ की अपेक्षा $PbCl_4$ अधिक सहसंयोजन होता है क्योकि Pb^{4+} आयन छोटे आकार और धनावेश के अधिक परिमाण के कारण Pb^{2-} आयन की अपेक्षा अधिक ध्रुवीय होता है।

(d) $MgCl_2$ की अपेक्षा $BeCl_2$ अधिक सहसंयोजक है क्योकि Be^{2+} आयन अधिक छोटे आकार के कारण Mg^{2-} आयन की अपेक्षा अधिक ध्रुवीय होता है।

प्र.35. NH_4^+ और CH_4 में बन्ध कोण समान होते है परन्तु NH_3 में भिन्न बन्ध कोण होता है। क्यो?

उत्तरः NH_4^+ आयन एवं CH_4 में केन्द्रीय परमाणु के पास इलेक्ट्रॉन्स के चार साझित युग्म होते है। अतः इन दोनों में लगभग समान बन्ध कोण (109° 28') होता है। परन्तु NH_3 अणु में तीन साझित युग्म और एक एकाकी युग्म की उपस्थिति के कारण इसकी ज्यामिति विकृत हो जाती है। फलस्वरूप इसका बन्ध कोण 107° है।

प्र.36. बताइए निम्न में से कौन सी स्पीशीज समतलीय है।

(i) NH_4^+
(ii) CH_3^+
(iii) SF_4

(iv) OF_2
(v) H_2O

उत्तरः स्पीशीज समतलीय होगी यदि केन्द्रीय परमाणु sp^2 संकरित हों। अब इनके संकरण की गणना करते है।

(i) NH_4^+ : H = 1/2 [5 + 4 –1 + 0] = 4 (sp^3 – असमतलीय)

(ii) CH_3^+ : H = 1/2 [4 + 3 –1 + 0] = 6/2 = 3 (sp^2 – समतलीय)

(iii) SF_4 : H = 1/2 [6 + 4 – 0 + 0] = 10/2 = 5 (sp^3 – असमतलीय)

(iv) OF_2^+ : H = 1/2 [6 + 2 – 0 + 0] = 8/2 = 4 (sp^3 – असमतलीय)

(ii) H_2O : H = 1/2 [4 + 3 –1 + 0] = 8/2 = 4 (sp^3 – असमतलीय)

प्र.37. $MgCl_2$ अणु रेखीय क्यों होता है जबकि $SnCl_2$ अणु कोणीय आकृति रखता है।

उत्तरः हम इन दोनो अणुओं में केन्द्रीय परमाणु का संकरण ज्ञात करते है।

$MgCl_2$ में, Mg का संकरण = 1/2 [2 + 2 – 0 + 0] = 4/2 = 2 (sp)

$SnCl_2$ में, Sn का संकरण = 1/2 [4 + 2 – 0 + 0] = 6/2 = 3 (sp^2)

अतः $MgCl_2$ रेखीय है जबकि $SnCl_2$ को समतलीय ज्यामिति वाला माना जाता है। परन्तु Sn परमाणु पर इलेक्ट्रॉन्स के एकाकी युग्म की उपस्थिति इसे कोणीय बनाती है।

प्र.38. जल और डाइएथिल ईथर अणु दोनों में ऑक्सीजन का संकरण समान होता है परन्तु ये अपने बन्ध कोणों में भिन्न होते है। समझाइए।

उत्तरः दोनों ही अणुओं में ऑक्सीजन परमाणु sp^3 संकरित होता है और इनका बन्ध कोण 109° 28' होता है। किन्तु, दो एकाकी युग्मों की उपस्थिति से इन दोनों अणुओं की ज्यामिति विकृत हो जाती है। डाइएथिल अणु में बन्ध कोण जल के अणु से अधिक हो जाता है। क्योंकि दो C_2H_5 समूहों में प्रतिकर्षण जल के अणु में H परमाणुओं की अपेक्षा अधिक हो जाता है।