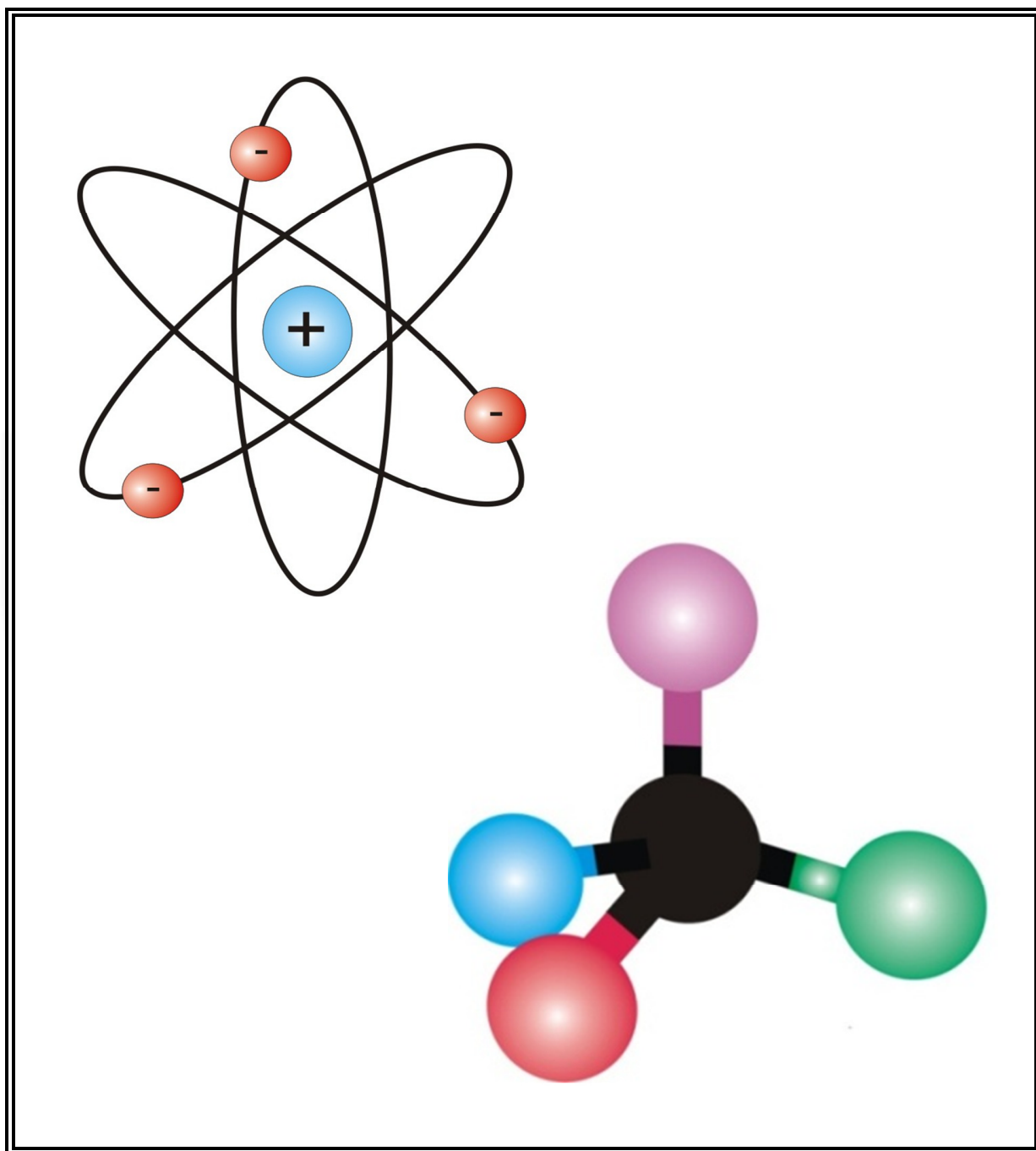


परमाणु संरचना, आबंधन,
सामान्य कार्बनिक रसायन
और ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन





इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय
विज्ञान विद्यापीठ

BCHCT-131
**परमाणु संरचना, आबंधन,
सामान्य कार्बनिक रसायन
और ऐलिफैटिक हाइड्रोकार्बन**

खंड

2

रासायनिक आबंधन और अणु संरचना

इकाई 6

आयनी आबंध

5

इकाई 7

सहसंयोजी आबंध

43

इकाई 8

संयोजकता आबंध सिद्धांत

68

इकाई 9

अणु कक्षक सिद्धांत

89

कार्यक्रम अभिकल्प समिति

प्रो. एच. बी. सिंह (सेवा निवृत्त)
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

प्रो. ए. के. बख्शी,
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

प्रो. आमिर आजम,
रसायन विभाग
जामिया मिलिया इस्लामिया,
नई दिल्ली

प्रो. तबरेज आलम
रसायन विभाग,
जामिया मिलिया इस्लामिया,
नई दिल्ली

प्रो. जे. एम. खुराना
रसायन विभाग,
दिल्ली विश्वविद्यालय,
दिल्ली

विज्ञान विद्यापीठ: इ.गा.रा.मु.वि.

प्रो. विजयश्री

प्रो. सुनीता मल्होत्रा

प्रो. जावेद ए. फारूकी

डॉ. ललिता एस. कुमार

खंड निर्माण दल

प्रो. सुनीता मल्होत्रा (इकाई 9)
विज्ञान विद्यापीठ, इ.गा.रा.मु.वि.

प्रो. भारत इन्द्र फौजदार (इकाई 6)
विज्ञान विद्यापीठ, इ.गा.रा.मु.वि.

प्रो. ललिता एस. कुमार (इकाई 7)
विज्ञान विद्यापीठ, इ.गा.रा.मु.वि.

प्रो. कमलिका बनर्जी (इकाई 8)
विज्ञान विद्यापीठ, इ.गा.रा.मु.वि.

प्रो. बी. एस. सारस्वत (सेवा निवृत्त) (संपादक)
विज्ञान विद्यापीठ, इ.गा.रा.मु.वि.

पाठ्यक्रम समन्वयकर्ता : प्रो. सुनीता मल्होत्रा और प्रो. जावेद ए. फारूकी

अनुवाद

प्रो. सुनीता मल्होत्रा
प्रो. भारत इन्द्र फौजदार

प्रो. ललिता एस. कुमार
प्रो. कमलिका बनर्जी

सामग्री निर्माण

श्री सुनील कुमार,
सहायक कुल सचिव (मुद्रण)

आभार : टंकण कार्य हेतु श्री दीपक कुमार और सरबजीत सिंह। सरबजीत सिंह सी.आर्.सी. के लिए।
परमाणु और अणु (CHE 01) पाठ्यक्रम की इकाईयों 3, 4, 5 और 6 कुछ सामग्री का उपयोग के लिए।
किया जाता है।

जुलाई, 2019

© इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय, 2019

ISBN: 978-93-88980-91-3

सर्वाधिकार सुरक्षित। इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय की लिखित अनुमति के बिना इस पुस्तक के किसी भी अंश को मिमियोग्राफ अथवा किसी अन्य साधन द्वारा पुनः प्रस्तुत करने की अनुमति नहीं है। इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय के पाठ्यक्रमों के विषय में अधिक जानकारी विश्वविद्यालय के मैदान गढ़ी, नई दिल्ली स्थित कार्यालय और इग्नू वेब साइट www.ignou.ac.in से प्राप्त की जा सकती है।

इंदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय की ओर से प्रो. एम. एस. नाथावत, निदेशक, विज्ञान विद्यापीठ द्वारा मुद्रित एवं प्रकाशित

मैसर्स : राज प्रिंटेर्स ए-9, सैक्टर बी-2, ट्रॉनिका सिटी, लोनी, गाजियाबाद (यूपी.)

खंड 2 : रासायनिक आबंधन और अणु संरचना

खंड 1 की 1 से 5 इकाईयां, परमाणु संरचना के पुराने सिद्धांतों, तरंग यांत्रिकी के बुनियादी सिद्धांत और उसकी परमाणु संरचना में उपयोगिता के लिए समर्पित थीं। परमाणु संरचना का यह ज्ञान अब परमाणुओं के संयोजन से अणुओं के निर्माण की प्रक्रिया को समझने के लिए सहायक रहेगा। खंड 2 रासायनिक आबंधन और अणु संरचना की मौलिक अवधारणाओं पर केंद्रित है।

इस खंड की प्रथम इकाई, इकाई 6, अणुओं में आबंधन के बारे में कुछ बुनियादी विचारों से शुरू होती है। शेष भाग आयनी आबंध और आयनिक यौगिकों की विशेषताओं के लिए समर्पित है। इकाई 7 में हमने सहसंयोजक आबंध को समझने के लिए लूइस सिद्धांत का वर्णन किया है। इस इकाई में हमने संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत [(valence shell electron pair repulsion theory) (वी.एस.ई.पी.आर.)] का विस्तृत विवरण दिया है। साथ ही अणु संरचना को समझने में इसका उपयोग किया है। इकाई 8 में, अणुओं में सहसंयोजक आबंधों को समझने के लिए संयोजकता आबंध सिद्धांत (valence bond theory) की विस्तार से चर्चा की है। साथ ही हमने अणु के प्राचलों जैसे आबंध लंबाई तथा आबंध कोण के आधार पर अनुनाद (resonance) तथा संकरण (hybridisation) के मुख्य लक्षणों को विचार किया है। इकाई 9 में हमने सहसंयोजक आबंध को अणु कक्षक सिद्धांत (molecular orbital theory) के द्वारा समझाया है। खंडों 1 और 2 की पाठ्यक्रम सामग्री रासायनिक यौगिकों की संरचना तथा उनकी अभिक्रियाशीलता के पारस्परिक संबंध को समझने में विशेष रूप से उपयोगी सिद्ध होगी।

उद्देश्य

इस खंड का अध्ययन करने के बाद आप :

- आयनिक तथा सहसंयोजक आबंधन के प्रमुख लक्षणों की व्याख्या कर सकेंगे;
- संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत पर आधारित अणुओं और आयनों की संरचनाओं की व्याख्या कर सकेंगे;
- संयोजकता आबंध सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे और इसका अनुप्रयोग अणु संरचना ज्ञात करने के लिए कर सकेंगे;
- अनुनाद तथा संकरण के मुख्य लक्षणों का वर्णन कर सकेंगे; और
- अणु कक्षक सिद्धांत का उपयोग करके सरल अणुओं में आबंधन को समझा सकेंगे।

आयनी आबंध

इकाई की रूपरेखा

- | | |
|---|---|
| 6.1 प्रस्तावना
उद्देश्य | 6.5 ध्रुवण क्षमता और आयनों की
ध्रुवणता
फायान्स नियम |
| 6.2 रासायनिक आबंधन: मूल संकल्पनाएँ
प्रभावी नाभिकीय आवेश
आयनन ऊर्जा
इलेक्ट्रॉन बंधुता
विद्युत् ऋणात्मकता | 6.6 आबंधन सांतत्यक
6.7 आबंध ध्रुवणा
द्विध्रुव आघूर्ण
द्विध्रुव आघूर्ण का निर्धारण
द्विध्रुव आघूर्ण का अध्ययन के अनुप्रयोग |
| 6.3 आयनी आबंध
आयनी यौगिकों के गुणधर्म
आयनिक त्रिज्या
जालक ऊर्जा | 6.8 सारांश
6.9 अंत में कुछ प्रश्न
6.10 उत्तर |
| 6.4 विलेयता और विलायकयोजन ऊर्जा | |

6.1 प्रस्तावना

इकाई 1 से 5 तक में परमाणु संरचना के बारे में विस्तार से चर्चा की गई थी। स्वाभाविक रूप से ये विचार आपको इस दिशा की ओर सोचने का संकेत देते हैं कि कुछ तत्वों के परमाणु आपस में या दूसरों तत्वों के परमाणुओं के साथ मिलकर क्यों एक स्थायी संरचना-अणु बनाते हैं। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन गैस में हाइड्रोजन के अणु होते हैं और प्रत्येक अणु हाइड्रोजन के दो परमाणुओं से मिलकर बना होता है। इसके विपरीत, हीलियम अणु, He_2 हीलियम के दो परमाणुओं से मिलकर नहीं बनता है। आप आकर्षण बल की प्रकृति जानना चाहेंगे, जिसे रासायनिक आबंध कहते हैं और जो एक स्थायी संरचना के लिए जिम्मेदार होता है। इस तरह के विश्लेषण अणुओं के भौतिक एवं रासायनिक गुणों का, उनमें उपस्थित आबंध से सह-संबंध स्थापित करने में सहायता कर सकते हैं।

अतीत में स्थायी अणुओं की संरचना की व्याख्या करने के बहुत प्रयास किए गए हैं। बर्जीलियस (Berzelius) ने सन् 1812 में विद्युत-अपघटन के प्रयोगों के आधार पर यह निष्कर्ष निकाला कि कुछ तत्वों में धन आवेश और कुछ में ऋण आवेश होता है और इन

विपरीत आवेशों के बीच का आकर्षण तत्वों को आपस में बांधे रखता है। यह द्वैत सिद्धांत (dualistic theory) इलेक्ट्रॉन और प्रोटॉन की खोज से पहले प्रस्तुत किया गया था। परन्तु सन् 1860 में केनिजारों (Cannizzaro) ने यह बताया कि कुछ तत्व द्वि-परमाणुक होते हैं जैसे ऑक्सीजन, हाइड्रोजन आदि। यह बात बर्जीलियस के द्वैत सिद्धांत द्वारा समझाई नहीं जा सकी। सन् 1852 में फ्रैंकलैंड (Frankland) ने एक सिद्धांत प्रस्तुत किया, जिसके अनुसार तत्वों में आपस में संयोग करने की एक सीमित क्षमता होती है। इसे ही बाद में संयोजकता (valency) का नाम दिया गया। सन् 1916 में कॉसेल (Kossel) और लुइस (Lewis) ने क्रमशः आयनी (विद्युत संयोजी (electrovalent)) और सहसंयोजक (covalent) यौगिकों का सिद्धांत प्रस्तुत किया।

इस इकाई और आगे की इकाई में हम कॉसेल एवं लूइस के सिद्धांतों के बारे में पढ़ेंगे। इस इकाई में आप आयनिक यौगिकों के गुण, क्रिस्टल ज्यामिति में आयनिक त्रिज्याओं का महत्व और जालक ऊर्जा की सार्थकता के बारे में भी चर्चा की जाएगी। हम आयनी यौगिकों के कुछ गुणों जैसे कि विलेयता, विलायकयोजन ऊर्जा, ध्रुवण क्षमता और आयनों की ध्रुवणीयता, फायान्स नियमों (Fajan's rules) के साथ समझाएंगे। अंत में आबंध ध्रुवणता और द्विध्रुव आघूर्ण के संबंध में चर्चा की जाएगी। हम सहसंयोजक आबंधन की चर्चा अगली इकाई में करेंगे।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप :

- ❖ प्रभावी नाभिकीय आवेश, आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन बंधुता, विद्युत् ऋणात्मकता का वर्णन कर सकेंगे और इनके आधार पर आबंध के लक्षणों का पूर्वानुमान लगा सकेंगे;
- ❖ आयनी आबंध और आयनी यौगिकों के गुणों का वर्णन कर सकेंगे;
- ❖ क्रिस्टल ज्यामिति का पता करने में आयनी त्रिज्या का महत्व जान सकेंगे;
- ❖ जालक ऊर्जा की गणना और क्रिस्टल की रससमीकरणमिति (स्ट्रॉइकियोमीट्री), स्थायित्व और विलेयता में इसके, महत्व को समझ सकेंगे;
- ❖ विलेयता और विलयकयोजन ऊर्जा की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ ध्रुवण क्षमता और आयनों की ध्रुवणीयता को समझा सकेंगे,
- ❖ फायान्स नियमों का उल्लेख कर सकेंगे; और
- ❖ आबंध ध्रुवणता और द्विध्रुव आघूर्ण में संबंध स्थापित कर सकेंगे।

6.2 रासायनिक आबंधन : मूल संकल्पनाएँ

परमाणु एक-दूसरे के साथ विभिन्न तरीकों से संयोग कर सकते हैं और अलग-अलग तरह के अणु बनाते हैं। सच पूछा जाए तो किसी अणु में परमाणुओं के मध्य के रासायनिक आबंध का वर्णन उसके परमाणुओं के नाभिकों के चारों ओर फैले इलेक्ट्रॉनों का वर्णन ही है। अणुओं में मुख्य रूप से तीन प्रकार के आबंध हो सकते हैं। इनमें

पहला है आयनी आबंध (ionic bond)। इसमें एक या एक से अधिक संयोजक इलेक्ट्रॉन एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरित हो जाते हैं और धनात्मक एवं ऋणात्मक आयन बनाते हैं।

दूसरे प्रकार की व्यवस्था, जो एक अणु के परमाणुओं को आपस में बांध कर रखता है, वह सहसंयोजी आबंध (covalent bond) है। यह आबंध उसी तत्व या विभिन्न तत्वों के परमाणुओं के बीच इलेक्ट्रॉन के सहभाजन (sharing) से बनता है। हाइड्रोजन अणु (H_2) का बनना सहसंयोजी आबंध का उदाहरण है। तीसरे प्रकार के आबंध को उपसहसंयोजकता आबंध (coordinate bond) कहते हैं। इसमें सहभाजन के दोनों इलेक्ट्रॉन एक ही परमाणु द्वारा दिए जाते हैं और इस परमाणु को दाता (donor) कहते हैं। उपसहसंयोजकता आबंध, सहसंयोजी आबंध से केवल बनने के तरीके में ही भिन्न है। यदि एक बार उपसहसंयोजकता आबंध बन जाए तो उसे किसी भी प्रकार से सहसंयोजी आबंध से भेद स्थापित नहीं कर सकते हैं। तीनों तरह के आबंधों के मुख्य गुण सारणी 6.1 में दिखाए गए हैं।

सारणी 6.1 : अणुओं में आबंधन

आबंध प्रकार	पारस्परिक इलेक्ट्रॉनिक क्रिया के प्रकार	उदाहरण
आयनी आबंध या वैद्युत संयोजक आबंध	एक परमाणु से दूसरे परमाणु को इलेक्ट्रॉन/इलेक्ट्रॉनों का स्थानांतरण	Na^+Cl^- , K^+Cl^- , Cs^+Cl^-
सहसंयोजी आबंध	दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉनों का बराबर का योगदान और सहभाजन	H_2 , F_2 , CH_4
उपसहसंयोजकता आबंध	एक परमाणु द्वारा ही इलेक्ट्रॉनों का योगदान, परंतु दोनों परमाणुओं द्वारा इन इलेक्ट्रॉनों का सहभाजन	$(CH_3)_3NO$, N_4^{+} , H

आप जानना चाहेंगे कि वह क्या कारण है जिसकी वजह से परमाणुओं में एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों के स्थानांतरण या सहभाजन की प्रवृत्ति होती है। इसके बहुत से कारण हैं जैसे प्रभावी नाभिकीय आवेश, आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन बंधुता और विद्युत ऋणात्मकता, जो परमाणु का उपर्युक्त प्रवृत्ति को बताती है। हम रासायनिक आबंधन के बारे में बताने से पहले इन कारणों के बारे में चर्चा करेंगे।

किसी परमाणु के बाह्यतम इलेक्ट्रॉन कोश को संयोजकता कोश तथा इस कोश के इलेक्ट्रॉनों को संयोजकता इलेक्ट्रॉन कहते हैं।

6.2.1 प्रभावी नाभिकीय आवेश

किसी विशेष स्तर के एक इलेक्ट्रॉन पर नाभिक का खिंचवा उसी स्तर या उसके निचले स्तर के दूसरे इलेक्ट्रॉनों द्वारा कम हो जाता है। परमाणु संख्या (Z) वाले एक परमाणु के विभिन्न कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों पर नाभिकीय आवेश का प्रभाव एक समान नहीं होता है। एक विशेष इलेक्ट्रॉन पर नाभिकीय आवेश दूसरे इलेक्ट्रॉनों द्वारा कितना कम होता है, यह आवरणांक (screening constant) S , द्वारा दर्शाया जाता है। अतः प्रभावी नाभिकीय आवेश (effective nuclear charge), Z^* , निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिखाया जा सकता है।

$$Z^* = Z - S \quad \dots(6.1)$$

Z और S के मान से Z^* की गणना की जा सकती है। यह देखा गया है कि एक आवर्त के तत्वों में Z^* का मान बाएं से दाएं क्रमशः बढ़ता जाता है। कुछ तत्वों के संयोजकता इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी नाभिकीय आवेश का मान सारणी 6.2 में दिया गया है।

किसी विशेष इलेक्ट्रॉन के आवरणांक से पता लगता है कि उस स्तर के और निचले स्तरों के इलेक्ट्रॉन, उस परमाणु के Z प्रोटॉनों द्वारा लगाए नाभिक आवेश को कितना कम करते हैं।

सारणी 6.2 : संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी नाभिकीय आवेश

H							He
1							1.7
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2	5.85
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2.2	2.85	3.5	4.15	4.8	5.45	6.1	6.75

इस इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी नाभिकीय आवेश का उच्च मान इस बात की ओर संकेत करता है कि नाभिक उस इलेक्ट्रॉन को अधिक आकर्षित करता है और इसलिए ऐसे इलेक्ट्रॉन को परमाणु से निकालने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होती है। सारणी 6.2 में प्रभावी नाभिकीय आवेश के मानों से आप यह निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि Na की अपेक्षा, Ar के संयोजकता कोश से इलेक्ट्रॉन का निकलना अधिक मुश्किल होता है; अर्थात् Na^+ का बनना, Ar^+ की अपेक्षा आसान है। फिर भी, केवल Z^* का मान ही धनायन या धनात्मक आवेशित आयन की संरचना के सामान्यीकरण के लिए पर्याप्त नहीं होता है। आप धनायन बनाने के दूसरे कारणों के बारे में उपभाग 6.2.2 में पढ़ेंगे। इससे पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश कीजिए।

बोध प्रश्न 1

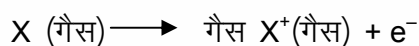
Li^+ आयन का बनना, Ne^+ आयन के बनाने से, अधिक आसान है। इस तथ्य की पुष्टि कीजिए।

6.2.2 आयनन ऊर्जा

आयनन ऊर्जा की हम इस तरह से व्याख्या कर सकते हैं : पृथक परमाणु से उसकी गैस अवस्था में अत्यधिक शिथिलबद्ध इलेक्ट्रॉन को हटाने के लिए जिस ऊर्जा की आवश्यकता होती है, उसे आयनन ऊर्जा (ionisation energy) कहते हैं। आयनन ऊर्जा का मात्रक kJ mol^{-1} (किलोजूल मोल⁻¹) है और इसे प्रदर्शित करने के लिए हम चिन्ह I का प्रयोग करते हैं।

आयनन ऊर्जा को इलेक्ट्रॉन वोल्ट (eV) में आयनन विभव कहते हैं। $1 \text{ eV} = 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ।

किसी तत्व X को एक धन आवेशित आयन में परिवर्तित करने को निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिखाया जा सकता है:



उपर्युक्त प्रक्रिया में जितनी ऊर्जा की आवश्यकता होती है, उसे X की प्रथम आयनन ऊर्जा $I(\text{X})$ कहते हैं।

बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में से एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉन हटाए जा सकते हैं अर्थात् इनमें द्वितीय, तृतीय और उच्चतर आयनन ऊर्जा संभव है।

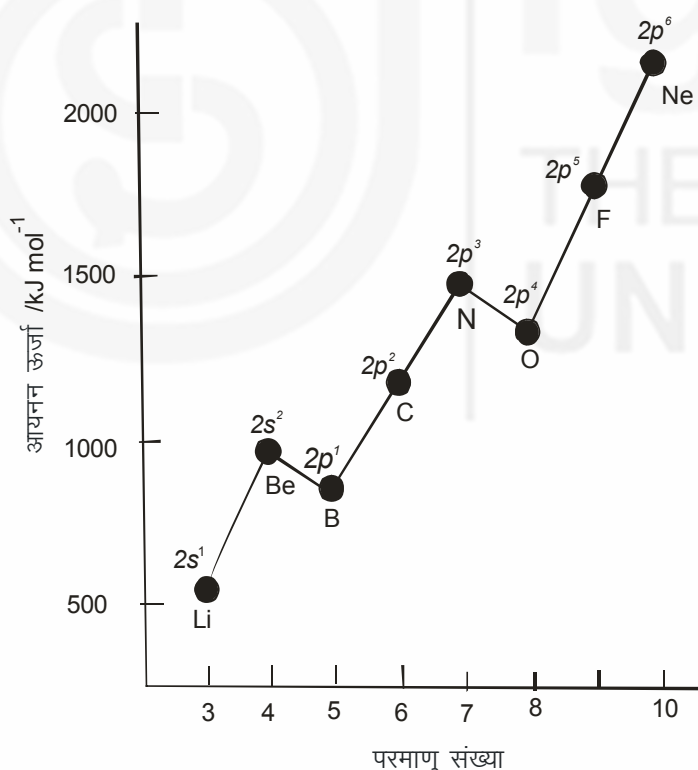
यह भी देखा गया है कि द्वितीय आयनन ऊर्जा का मान प्रथम आयनन ऊर्जा से अधिक होता है क्योंकि दूसरे आयनन में इलेक्ट्रॉन को धन आवेशित आयन से आकर्षण बल के विपरीत हटाया जाता है। साधारणतः अंकित आयनन ऊर्जा का अर्थ प्रथम आयनन ऊर्जा ही होता है। सारणी 6.3 में कुछ तत्वों की आयनन ऊर्जा के मान दिए हैं। जिन मानों में * चिन्ह है, वे द्वितीय आयनन ऊर्जाएं हैं।

गैसीय अवस्था में द्वि-धन आयन बनाने के लिए जितनी ऊर्जा की आवश्यकता होती है, वह प्रथम व द्वितीय आयनन ऊर्जाओं के योग के बराबर होती है।

सारणी 6.3 : आयनन ऊर्जा के मान kJ mol^{-1} में।

H 1312							He 2372
Li 520	Be 900	B 800	C 1086	N 1403	O 1314	F 1681	Ne 2081
	1757*						
Na 495	Mg 738	Al 577	Si 787	P 1060	S 1000	Cl 1255	Ar 1520
	1450*						
K 418						Br 1142	Kr 1350
Rb 403						I 1007	Xe 1170
Cs 374							Rn 1037

पिछले भाग में सारणी 6.2 में हमने पढ़ा कि एक आवर्त के तत्वों में प्रभावी नाभिकीय आवेश का मान बाएं से दाएं बढ़ता है। हम अनुमान लगा सकते हैं कि इसके अनुसार आयनन ऊर्जा का मान भी बढ़ेगा। परन्तु दूसरे आवर्त के तत्वों की प्रथम आयनन ऊर्जाओं की छान-बीन से यह पता लगता है कि ये मान लीथियम से बेरिलियम तक बढ़ते हैं, बोरॉन के लिए मान कम होते हैं, नाइट्रोजन तक फिर बढ़ते हैं, फिर ऑक्सीजन में कम होकर अंत में निऑन तक बढ़ते हैं (चित्र 6.1)। प्रारंभ में यह समझना मुश्किल लगेगा परन्तु आप आयनन ऊर्जा की इलेक्ट्रॉन विन्यास पर निर्भरता का सहसंबंध स्थापित कर सकते हैं, जैसा कि आगे वर्णन करेंगे।



आवर्त में तत्वों के आयनन ऊर्जा में परिवर्तन को समझने के लिए हम निम्नलिखित कारकों में से एक और अधिक की प्रमुखता पर गौर करते हैं

- आवर्त में प्रभावी नाभिकीय आवेश का तत्वों में एक सिरे से दूसरे सिरे तक बढ़ता
- ns कक्षक की तुलना में np कक्षक का अधिक ऊर्जा स्थिति
- आधे भरे या पूरे भरे कक्षकों का स्थायित्व

चित्र 6.1: दूसरे आवर्त के तत्वों की आयनन ऊर्जा। जो कक्षक आयनन ऊर्जा से संबंधित है उन्हीं को दर्शाया गया है।

- इलेक्ट्रॉन np कक्षक में ns की अपेक्षा अधिक ऊर्जा स्थिति में रहते हैं। इसलिए np कक्षक के इलेक्ट्रॉन को हटाना ns कक्षक के इलेक्ट्रॉन को हटाने से अधिक आसान होगा। यही कारण है कि बोरॉन की आयनन ऊर्जा बेरिलियम से कम है।

- ii) आधे भरे या पूरे भरे कक्षक, आंशिक भरे हुए कक्षकों की अपेक्षा अधिक स्थायी होते हैं। इसीलिए नाइट्रोजन, जिसका कक्षक आधा भरा होता है और ऑक्सीजन से, जिसके कक्षक आंशिक रूप से भरे हैं, अधिक स्थायी हैं।

इसीलिए, ऑक्सीजन की अपेक्षा नाइट्रोजन की आयनन ऊर्जा अधिक है। इसी कारण निऑन की, जिसके कक्षक पूर्ण भरे हैं, आयनन ऊर्जा फ्लूओरीन से, जिसके कक्षक आंशिक रूप से भरे हैं, अधिक हैं।

	2s		2p		
N	↑↓	↑	↑	↑	
O	↑↓	↑↓	↑	↑	
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	

एक तत्व की कम आयनन ऊर्जा इस बात का संकेत है कि वह धनायन आसानी से बना सकता है।

तत्वों की आयनन ऊर्जा के मान उनके इलेक्ट्रॉन विन्यास निश्चित करने में सहायक होते हैं।

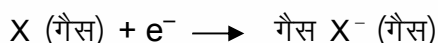
एक वर्ग (group) में जैसे-जैसे परमाणु संख्या बढ़ती जाती है, वैसे-वैसे आयनन ऊर्जा कम होती जाती है। इसका कारण यह है कि जैसे-जैसे ऊर्जा का स्तर बढ़ता है और इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर हाते जाते हैं, इलेक्ट्रॉन और नाभिक के मध्य परस्पर आकर्षण कम होता जाता है। इस आधार पर आपको वर्ग-1 के तत्वों की आयनन ऊर्जा का हाइड्रोजन से सीजियम तक, कम होना समझा जा सकता है, जैसा कि सारणी 6.3 में दिखाया गया है।

उत्कृष्ट गैसों की आयनन ऊर्जा का अधिक मान, ns^2np^6 विन्यास की अधिकतम स्थिरता की ओर संकेत करता है। हीलियम को छोड़कर जिसमें केवल $1s^2$ विन्यास है, इस विन्यास को उत्कृष्ट गैस विन्यास कहते हैं। आप शीघ्र ही देखेंगे कि आबंध बनाने में उत्कृष्ट गैस विन्यास की प्राप्ति का कितना योगदान है। जब वर्ग-1 के तत्व (हाइड्रोजन को छोड़कर) अपने एकाकी ns^1 संयोजक इलेक्ट्रॉन का त्याग करते हैं तो उनका विन्यास उनके निचले स्तर (पहले) वाली उत्कृष्ट गैस के विन्यास के समान हो जाता है। इसीलिए क्षारीय धातुओं की आयनन ऊर्जा कम है और वह धनायन आसानी से बनाती हैं।

प्रयोगों द्वारा आयनन ऊर्जा को मापा जा सकता है। इकाई 1 में आपने पढ़ा है कि हाइड्रोजन के परमाणु स्पेक्ट्रा से उसकी आयनन ऊर्जा कैसे निकालते हैं।

6.2.3 इलेक्ट्रॉन बंधुता

पिछले उपभाग में हमने आयनन ऊर्जा के बारे में पढ़ा था, जो तत्वों की धनायन बनाने की प्रवृत्ति को बताता है। अब हम अपना ध्यान तत्वों की इलेक्ट्रॉन बंधुता पर करेंगे, जिससे तत्वों के ऋण आवेशित आयन, जिन्हें ऋणायन कहते हैं, बनाने की क्षमता का पता लगता है। एक गैसीय उदासीन परमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने में जितनी ऊर्जा का परिवर्तन होता है, उसे उस तत्व की इलेक्ट्रॉन बंधुता (electron affinity) कहा जाता है। इसे kJ mol^{-1} (किलोजूल मोल⁻¹) के मात्रक में और संकेत E_a द्वारा प्रदर्शित करते हैं। किसी तत्व X के लिए X का बनाना निम्नलिखित तरीके से दिखाया जा सकता है :

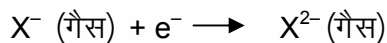


ऊर्जा परिवर्तन = X की प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता = $E_a(X)$

ऊपर बताई गई इलेक्ट्रॉन बंधुता का मान असल में उस तत्व की प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता है।

द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता वह ऊर्जा परिवर्तन है जो X^- आयन से X^{2-} आयन बनाने में होती है।

चूंकि इलेक्ट्रॉनों को परमाणु में से निकालने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है, अतः हमेशा धनात्मक होता है। परन्तु परमाणु में इलेक्ट्रॉन का योग ऊर्जायाची अथवा ऊर्जामुक्तक, दोनों हो सकता है। अतः E_a धनात्मक या ऋणात्मक, हो सकता है।



ऊर्जा परिवर्तन = X^- की इलेक्ट्रॉन बंधुता = X की द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता = $E_A(X^-)$

हैलोजनों की इलेक्ट्रॉन बंधुता के मान उच्च और ऋणात्मक होते हैं — यह इस बात का संकेत करता है कि हैलोजन से हैलाइड आयन बनने में बहुत अधिक ऊर्जा निकलती है। उदाहरण के लिए, क्लोरीन और ब्रोमीन की इलेक्ट्रॉन बंधुता क्रमशः -348 और -325 kJ mol^{-1} है। इसके निम्नलिखित कारण हैं:

- i) हैलोजन परमाणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने से स्थायी उत्कृष्ट गैस विन्यास, s^2p^6 बनता है। उदाहरण के लिए, क्लोराइड आयन और आर्गन के इलेक्ट्रॉन विन्यास की तुलना कीजिए।



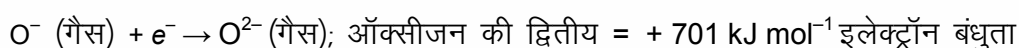
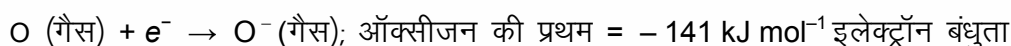
- ii) हैलोजन परमाणु के प्रभावी नाभिकीय आवेश का मान उच्च है (तालिका 6.2) इसलिए हैलोजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनों के लिए अधिक आकर्षण होता है। हैलाइड आयनों, खासकर क्लोराइड के सुगमता से बन जाने के कारण ही ये अयस्कों में प्रचुर मात्रा में उपस्थित रहते हैं।

ऑक्साइड और सल्फाइड आयनों का बनना रोचक है क्योंकि उनकी ऊर्जा, प्रथम इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने पर, उत्सर्जित होती है यानी कि प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता ऋणात्मक है। लेकिन, द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता धनात्मक है अर्थात् इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करने के लिए ऊर्जा का अवशोषण होता है। यह इस बात से स्पष्ट है कि जब O^- (गैस) या S^- (गैस) में इलेक्ट्रॉन जोड़ा जाता है तो समान आवेशों के प्रतिकर्षण बलों पर काबू पाने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होगी।

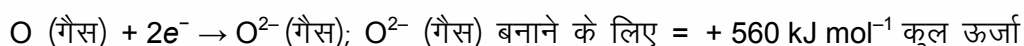
	O	S
प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता / kJ mol^{-1}	- 141	- 200
द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता / kJ mol^{-1}	+ 701	+ 565

इलेक्ट्रॉन बंधुता मान से किसी तत्व की ऋणायन बनाने की क्षमता का पता लगता है। तत्वों की इलेक्ट्रॉन बंधुता का मान बॉर्न-हाबर चक्र द्वारा पता किया जाता है।

ऑक्सीजन परमाणु से O^{2-} (गैस) आयन बनाने के लिए कितनी ऊर्जा चाहिए, यह निम्नलिखित गणना द्वारा पता लगाया जा सकता है :



दोनों का योग,



इसी तरह $S (\text{गैस}) + 2e^- \rightarrow S^{2-} (\text{गैस})$ रूपांतरण के लिए कुल ऊर्जा $- 200 + 565 = + 365 \text{ kJ mol}^{-1}$ की आवश्यकता होती है। इन मानों से पता चलता है कि अभिक्रिया $O (\text{गैस}) + 2e^- \rightarrow O^{2-} (\text{गैस})$ या $S (\text{गैस}) + 2e^- \rightarrow S^{2-} (\text{गैस})$ ऊर्जा की दृष्टि से प्रतिकूल है। फिर भी, बहुत से धातु ऑक्साइड और सल्फाइड के रूप में प्रकृति में पाए जाते हैं। हम इनकी व्याख्या उपभाग 6.3.3 में करेंगे।

बोध प्रश्न 2

कार्बन को इलेक्ट्रॉन बंधुता -122 kJ mol^{-1} है, जबकि नाइट्रोजन की $+9 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। समझाइए।

6.2.4 विद्युत् ऋणात्मकता

विद्युत् ऋणात्मकता सीधी न मापी जाने वाली राशि है, लेकिन यह एक धारणा है जिसे रसायनशास्त्री बहुता अंतर्ज्ञानात्मक आधार पर प्रयोग में लाते हैं।

आयनन ऊर्जा और इलेक्ट्रॉन बंधुता के आधार पर किसी परमाणु की इलेक्ट्रॉन त्यागने या ग्रहण करने की प्रवृत्ति को व्यक्त करना व्यावहारिक तौर पर मुश्किल होता है। इस कठिनाई को दूर करने के लिए लाइनस पॉलिंग (Linus Pauling) और रॉबर्ट मूलीकेन (Robert Mulliken) ने आबंधित परमाणुओं में आबंधक इलेक्ट्रॉनों के आकर्षण के लिए विद्युत् ऋणात्मकता की धारणा के आधार पर आनुभाषिक व्यंजकों (empirical expressions) का विकास किया।

एक रासायनिक आबंध में आबंधक इलेक्ट्रॉनों के लिए किसी परमाणु के आकर्षण को उसकी विद्युत् ऋणात्मकता कहते हैं। यह एक परमाणु की उस प्रवृत्ति की माप है, जिसके कारण वह परमाणु उन इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करता है, जो उसे दूसरे परमाणु से बांधे हैं। दो परमाणु वाले एक अणु में यदि एक परमाणु दूसरे परमाणु की अपेक्षा सहभाजी इलेक्ट्रॉनों को अधिक आकर्षित करता है तो उसे अधिक ऋण विद्युती कहेंगे। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन फ्लुओराइड के अणु में हाइड्रोजन की अपेक्षा फ्लुओरीन अधिक ऋण विद्युती है इसीलिए सहभाजी इलेक्ट्रॉन युग्म फ्लुओरीन की ओर अधिक आकर्षित रहेगा। समान परमाणुओं से बने अणुओं जैसे H_2 , F_2 , आदि में दोनों परमाणु सहभाजी इलेक्ट्रॉन युग्मों को समान रूप से आकर्षित करेंगे क्योंकि दोनों परमाणुओं की विद्युत् ऋणात्मकता में कोई अंतर नहीं है।

विद्युत् ऋणात्मकता के लिए कई मापक्रम हैं, जैसे पॉलिंग मापक्रम (Pauling Scale) आल्लैड और रोचो मापक्रम (Allred and Rochow scale) आदि। कुछ तत्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के मान सारणी 6.4 में पॉलिंग मापक्रम के अनुसार दिए गए हैं। इसे चिन्ह 'X' (काई) द्वारा दर्शाते हैं और केवल अंक में व्यक्त करते हैं।

सारणी 6.4 : पॉलिंग मापक्रम पर तत्वों की विद्युत् ऋणात्मकता

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.1	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca					Br
0.8	1.0					2.8
Rb	Sr					I
0.8	1.0					2.5
Cs	Ba					
0.7	0.9					

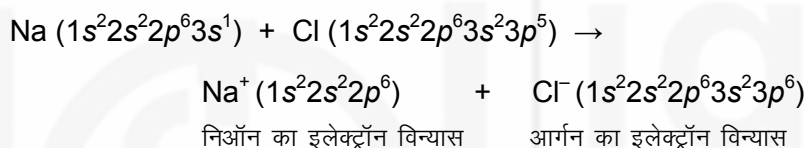
सारणी 6.4 से आपको पता लगेगा कि विद्युत् ऋणात्मकता आवर्त सारणी में किसी आवर्त में बाएं से दाएं बढ़ती है और किसी वर्ग में ऊपर से नीचे कम होती है। आपको यह भी पता लगेगा कि क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं (alkali and alkaline earth metals) की अपेक्षा ऑक्सीजन समूह के तत्वों और हैलोजनों की विद्युत् ऋणात्मकता

अधिक होती है। इन तत्वों में सीजियम न्यूनतम ऋण विद्युती तत्व है और फ्लुओरीन अधिकतम ऋण विद्युती है।

अणुओं के कुछ गुण जैसे आबंधों के आयनिक गुण, द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moments) आबंध वियोजन ऊर्जाएं (bond dissociation energies) सहसंयोजक त्रिज्याएं इत्यादि के आकलन के लिए विद्युत् ऋणात्मकता अत्यंत सहायक है। अब हम शीघ्र ही परमाणुओं की विद्युत् ऋणात्मकता के मानों के आधार पर आयनी और सहसंयोजी आबंधों के बारे में बताएंगे।

6.3 आयनी आबंध

अब हम आपको आयनी आबंध बनाने की मूल धारणाओं के बारे में बताएंगे। कॉसेल ने सर्वप्रथम बताया कि इलेक्ट्रॉन के ग्रहण करने या त्याग करने से आयन बनते हैं और यह तभी स्थायी होंगे, यदि उत्कृष्ट गैस का विन्यास ns^2np^6 प्राप्त कर लेंगे। सोडियम और क्लोरीन के बीच अभिक्रिया से सोडियम आयन और क्लोराइड आयन बनते हैं, जो परस्पर स्थिर-वैद्युत् (electrostatic) आकर्षण द्वारा जुड़े रहते हैं। इस इस क्रिया में एक मोल इलेक्ट्रॉन, एक मोल सोडियम परमाणु से, एक मोल क्लोरीन परमाणु पर स्थानांतरित होते हैं। इसके फलस्वरूप जो Na^+ और Cl^- आयन बनते हैं, उनमें स्थायी उत्कृष्ट गैस विन्यास होता है :



आयनी आबंधन में एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर एक या एक से अधिक इलेक्ट्रॉनों का पूर्ण तरह से स्थानांतरण होता है।

पोटेशियम क्लोराइड, मैग्नीशियम ऑक्साइड, कैल्सियम फ्लुओराइड और सीजियम क्लोराइड आदि यौगिक भी इसी तरह बनते हैं। इन सबमें ऋणायन और धनायन एक-दूसरे से स्थिर-वैद्युत् आकर्षण द्वारा बंधे रहते हैं, जिसे आयनी आबंध कहते हैं।

उपभागों 6.2.2 और 6.2.3 को पढ़ने से आपको पता लगा होगा कि क्षारीय और क्षारीय मृदा धातुओं, जिनकी आयनन ऊर्जा के मान कम होते हैं, हैलोजनों से संयोग कर सकते हैं जिनकी इलेक्ट्रॉन बंधुता का मान अत्यधिक ऋणात्मक होता है। यहां तक कि धातुओं के सल्फाइडों और ऑक्साइडों में भी आयनी गुण होता है, जबकि सल्फर और ऑक्सीजन की द्वितीय इलेक्ट्रॉन बंधुता का मान धनात्मक है। ऑक्साइड और सल्फाइड की जालक ऊर्जा (lattice energy) के अधिक मान, इनके आयनी यौगिक बनाने में सहायक होते हैं। आप इसके बारे में उपभाग 6.3.3 में पढ़ेंगे।

धातु की निम्न आयनन ऊर्जा तथा अधातु की ऋण इलेक्ट्रॉन बंधुता, आयनी आबंध बनाने में सहायता करते हैं।

विद्युत् ऋणात्मकता के मानों के आधार पर यह देखा गया है कि यदि दो तत्वों की विद्युत् ऋणात्मकता के मान में 1.7 से अधिक अंतर होगा तो वह दोनों तत्व मिलकर अधिकतर आयनिक गुण वाले यौगिक बनाएंगे। यदि $\Delta\chi < 1.7$ (1.7 से कम) हो तो वे मिलकर अधिकतर सहसंयोजक गुण वाले यौगिक बनाएंगे। कुछ आयनी यौगिकों के लिए विद्युत् ऋणात्मकता के मानों का अंतर नीचे दिया गया है :

$$\Delta\chi(\text{NaCl}) = \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Na}) = 3.0 - 0.9 = 2.1$$

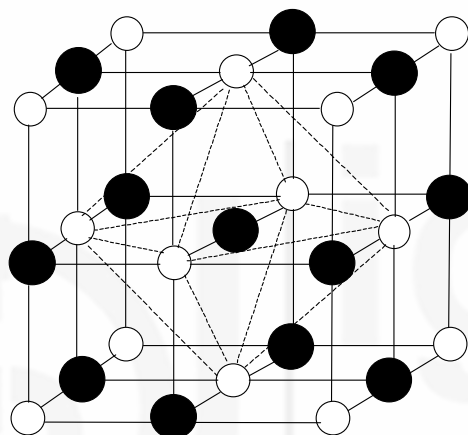
$$\Delta\chi(\text{CsCl}) = \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Cs}) = 3.0 - 0.7 = 2.3$$

$$\Delta\chi(\text{KBr}) = \chi(\text{Br}) - \chi(\text{K}) = 2.8 - 0.8 = 2.0$$

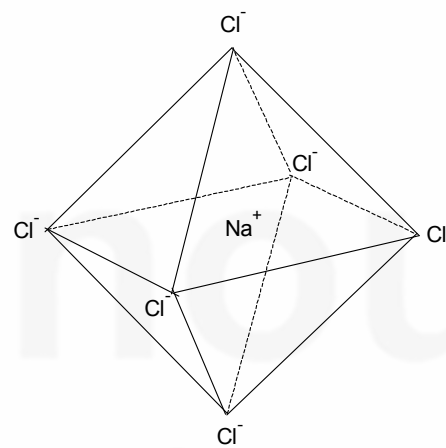
अष्टफलकी आकृति में 8 फलक और 6 कोने होते हैं। प्रत्येक फलक समबाहु त्रिभुज है।

छह Na^+ आयन एक Cl^- आयन के चारों ओर या छह Cl^- आयन एक Na^+ आयन के चारों ओर हों तो यह एक अष्टफलकीय आकृति बनाते हैं क्योंकि इसमें समान आवेशों के मध्य न्यूनतम प्रतिकर्षण होता है।

आयनी पदार्थ ठोस या द्रव्य अवस्था में आवेशित कणों के रूप में होते हैं। ये ठोस अवस्था में आवेशित कण एक त्रिविम क्रिस्टल जालक (three dimensional crystal lattice) बनाते हैं, जैसा कि सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल, चित्र 6.2 क में दिखाया गया है। एक्स-किरण विश्लेषण से सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल में Na^+ और Cl^- आयनों की उपस्थिति साबित हो चुकी है। एक आयनी क्रिस्टल जालक में एक आयन बहुत सारे विपरीत आवेशित आयनों द्वारा आकर्षित होता है, परंतु कोई भी आयन किसी दूसरे विशिष्ट आयन के साथ युग्म नहीं बनाता है। सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल में प्रत्येक Cl^- आयन अष्टफलकीय रूप से Na^+ आयनों द्वारा घिरा हुआ रहता है और इसी तरह Na^+ आयन Cl^- आयनों द्वारा घिरा रहता है (देखिए चित्र 6.2 ख)। यहां यह बताना आवश्यक है कि सोडियम क्लोराइड का अणु NaCl के रूप में नहीं होता है। एक आयनी पदार्थ का सूत्र उसके विभिन्न आयनों का न्यूनतम अनुपात है और यह परस्पर संबंधित आयनों के आवेशों से निकाला जा सकता है। इसलिए सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल में विद्युतीय उदासीनता तभी होगी जब Na^+ और Cl^- 1:1 के अनुपात में उपस्थित हों।



(क)



(ख)

चित्र 6.2 : (क) सोडियम क्लोराइड के क्रिस्टल में Na^+ (o) और Cl^- (●) के आयनों की व्यवस्था। ध्यान दीजिए कि केंद्रीय Cl^- आयन छह Na^+ आयनों द्वारा घिरा है, जैसा कि रेखाओं द्वारा अंकित किया गया है; (ख) अष्टफलकीय आकृति में छह Cl^- आयनों ने एक Na^+ आयन को घेरा है।

अब हम आगे आयनी यौगिकों के कुछ गुणों के बारे में बताएंगे।

बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित यौगिकों में आबंध की प्रकृति का पूर्वानुमान कीजिए।

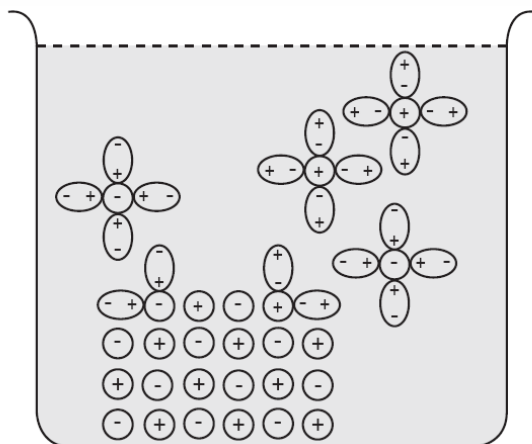
(संकेत: तालिका 6.4 में विद्युत् ऋणात्मकता के मानों का उपयोग करें)।

- i) CS_2 ; ii) CO ; iii) NaF

6.3.1 आयनी यौगिकों के गुणधर्म

आयनी यौगिक गलित अवस्था में या विलयन के रूप में विद्युत् के चालक होते हैं, परंतु ठोस अवस्था में अधिकतर कुचालक होते हैं क्योंकि इस अवस्था में आयनों की चालकता

बहुत कम होती है। आयनों का इलेक्ट्रोड की ओर प्रवाहित होना ही इनकी विद्युत् चालक क्षमता को समझाता है। आयनी यौगिक जल जैसे विलायक में विलेय है।



चित्र 6.3 : एक आयनी क्रिस्टल की जल में घुलने की प्रक्रिया; $\oplus$ और $\ominus$ क्रिस्टल के आयनों को दर्शाते हैं तथा H_2O जल का प्रतीक है। तल में आयनों का संचय अविलेय ठोस को दर्शाता है।

चित्र 6.3 में हम देखते हैं कि एक आयनी यौगिक के धन और ऋण आयन जल के अणुओं द्वारा इस प्रकार घिरे हैं कि जल अणुओं का ऋण सिरा ऑक्सीजन, धनायन की ओर और धन सिरा हाइड्रोजन, ऋणायन की ओर रहता है। इस तरह के विलायक और विलेय के मध्य पारस्परिक क्रिया, आयन-द्विध्रुव पारस्परिक क्रिया (ion-dipole interaction) कहलाती है और यह ऋणायन और धनायन के मध्य के आकर्षण बल को कम करती है। जल जैसे विलायकों को ध्रुवी (polar) विलायक कहते हैं।

चित्र 6.2 में आपने देखा कि प्रत्येक आयन विपरीत आवेश वाले आयनों से घिरा रहता है। आयनी यौगिकों में आयनों के मध्य प्रबल स्थिर-वैद्युत् बल पाए जाते हैं, इसीलिए इन बलों को तोड़ने के लिए काफी ऊर्जा की आवश्यकता पड़ती है। अतः इन यौगिकों के गलनांक और क्वथनांक का मान अधिक होता है। आयनी क्रिस्टल जालक में जो स्थायित्व होता है वह स्थिर-वैद्युत् बल के कारण होता है, जिसे हम अधिकतर जालक ऊर्जा के रूप में व्यक्त करते हैं। इस बारे में, आयनी यौगिकों की त्रिज्या को पढ़ने के बाद, भाग 6.3.3 में पढ़ेंगे।

आइए देखें, क्या आप नीचे लिखे बोध प्रश्न हल कर सकते हैं।

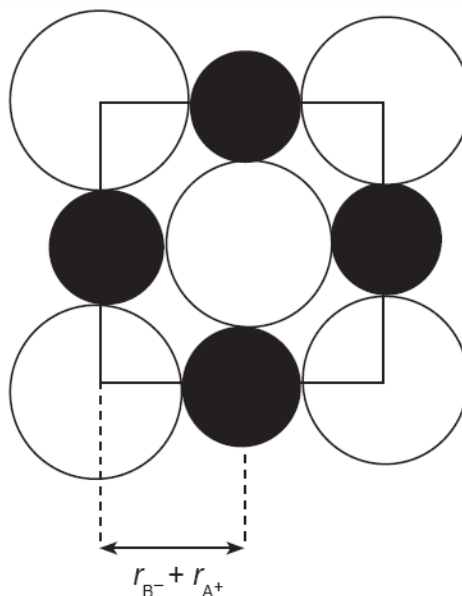
बोध प्रश्न 4

सोडियम क्लोराइड बेन्ज़ीन में अधिक विलेय नहीं है। इससे आप क्या निष्कर्ष निकालते हैं ?

6.3.2 आयनिक त्रिज्या

एक क्रिस्टल जालक में आयनों की ज्यामिति व्यवस्था मुख्यतः ऋणायन और धनायन के आकारों पर निर्भर करती है। आयनों के आकारों को सैद्धांतिक रूप में आयनिक त्रिज्या से व्यक्त किया जाता है। क्वांटम यांत्रिकी के नियमों के अनुसार, आयन या परमाणु को एक नियत आकार नहीं दिया जा सकता है। फिर भी, क्रिस्टल की बनावट समझाने के

लिए ऋणायनों और धनायनों को गोलाकार, असंपीड्य (incompressible) और निश्चित सतह का मान लिया जाता है। इसलिए आयन की त्रिज्या इस तरह के गोलाकार आवेश की त्रिज्या ही होती है (चित्र 6.4)।



चित्र 6.4 : ठोस गोलाकार रचना, यहाँ r_{A^+} और r_{B^-} धनायन और ऋणायन की त्रिज्याएँ हैं।

एक्स-किरण विवर्तन (X-ray diffraction) द्वारा बहुत से आयनिक क्रिस्टलों की जांच की गई और उनकी अंतराआयनी दूरी मापी गई। एक AB आयनिक यौगिक के लिए अंतराआयनी दूरी, a_{AB} उनके आयनिक त्रिज्याओं के योग ($r_{A^+} + r_{B^-}$) के बराबर होती है।

$$a_{AB} = r_{A^+} + r_{B^-} \quad \dots(6.2)$$

समान इलेक्ट्रॉन विन्यास वाले आयनों के युग्म को समइलेक्ट्रॉनिक युग्म कहते हैं जैसे NaF, KCl; प्रयोगों द्वारा यह पता लगता है कि इन समइलेक्ट्रॉनिक आयनों की बाह्यतम ऊर्जा स्तर में पाए जाने वाले इलेक्ट्रॉनों पर प्रभावी नाभिकीय आवेशों और त्रिज्याओं में उल्टा संबंध होता है।

मान लीजिए यदि आयन A^+ और B^- समइलेक्ट्रॉनिक हैं तो:

$$\frac{r_{B^-}}{r_{A^+}} = \frac{Z_{A^+}^*}{Z_{B^-}^*} \quad \dots(6.3)$$

यहाँ $Z_{A^+}^*$ और $Z_{B^-}^*$ - प्रभावी नाभिकीय आवेशों के मान हैं, जो धनायन और ऋणायन के बाह्यतम ऊर्जा स्तर में पाये जाने वाले इलेक्ट्रॉनों द्वारा अनुभव किए जाते हैं, और

r_{A^+} और r_{B^-} - धनायन तथा ऋणायन की त्रिज्याओं के मान हैं।

उपर्युक्त समीकरण पॉलिंग द्वारा विभिन्न आयनों की त्रिज्या नापने के लिए प्रयोग में लायी गयी थी। कुछ आयनिक त्रिज्याओं के मानों को सारणी 6.5 में दिया गया है। आपकी सुविधा के लिए समइलेक्ट्रॉनिक आयन एक जगह लिखे हुए हैं।

सारणी 6.5 : आयनिक त्रिज्याओं के मान

आयन में इलेक्ट्रॉनों की संख्या	ऋणायनिक त्रिज्याएँ pm (पीकोमीटर)	धनायनिक त्रिज्याएँ pm (पीकोमीटर)
2	H ⁻ 208	Li ⁺ 60 Be ²⁺ 31
10	F ⁻ 136 O ²⁻ 140	Na ⁺ 95 Mg ²⁺ 65
18	Cl ⁻ 181 S ²⁻ 184	Al ³⁺ 50 K ⁺ 133 Ca ²⁺ 99
36	Br ⁻ 195	Rb ⁺ 148
54	I ⁻ 216	Cs ⁺ 169

समइलेक्ट्रॉनिक आयनों में अधिकतम आवेश वाले ऋणायन की त्रिज्या सबसे अधिक है, परंतु अधिकतम आवेश वाले धनायन की त्रिज्या न्यूनतम है।

इस तरह $r_{O^{2-}} > r_{F^-} > r_{Na^+} > r_{Mg^{2+}} > r_{Al^{3+}}$ समइलेक्ट्रॉनिक आयनों में इस प्रवृत्ति के दो कारण हैं:

1. संयोजकता इलेक्ट्रॉनों पर प्रभावी नाभिकीय आवेश ऋणायन की अपेक्षा, धनायन पर अधिक होता है। इस कारण धनायन, ऋणायन से आकार में छोटा होता है।
2. एक अत्यधिक आवेश—युक्त ऋणायन में उसके बड़े आकार के कारण अंतराइलेक्ट्रॉनिक प्रतिकर्षण कम हो जाता है।

ऋणात्मक और धनात्मक त्रिज्याओं के अनुपात का पता लगाना क्रिस्टल की ज्यामिति के लिए आवश्यक है। ज्यामिति के नियमों और एक्स-किरण विवर्तन के प्रयोगों के आधार पर त्रिज्याओं के अनुपात, उपसहसंयोजी संख्या (coordination number) और क्रिस्टल आकृति के संबंधों को सारणी 6.6 में दिया गया है। r_{A^+} और r_{B^-} क्रमशः धनायन और ऋणायन त्रिज्या को दर्शाते हैं। एक विशेष आयन को विपरीत आवेश वाले अधिक से अधिक जितने आयन घेरे रहते हैं, उनकी संख्या को उपसहसंयोजी संख्या (coordination number) कहते हैं। चित्र 6.2 में आप देख सकते हैं कि प्रत्येक Cl⁻ आयन छह Na⁺ आयनों द्वारा और प्रत्येक Na⁺ आयन छह Cl⁻ आयनों द्वारा अष्टफलकीय रूप में घिरा हुआ है। इसका अर्थ है कि इसकी उपसहसंयोजी संख्या छह है।

त्रिकोणीय आकृति को त्रिभुजीय आकृति भी कहते हैं।

NaCl और CsCl की ज्यामिति में अंतर Na⁺ की अपेक्षा Cs⁺ का बड़ा आकार की वजह से है।

सारणी 6.6 : त्रिज्या अनुपात और क्रिस्टल ज्यामिति

उपसहसंयोजी संख्या	आकृति	त्रिज्या अनुपात के सीमांत मान	उदाहरण
3	त्रिकोणीय (triangular)	0.155 – 0.225	BN
4	चतुष्फलकीय (tetrahedral)	0.225 – 0.414	ZnS
6	अष्टफलकीय (octahedral)	0.414 – 0.732	NaCl
8	घनीय (cubic)	0.732 – 1.000	CsCl

एक चतुष्फलकीय संरचना के चार फलक और चार कोने होते हैं। प्रत्येक फलक एक समभुजीय त्रिभुज है।

आइए, अब देखें कि क्या सारणी 6.5 और 6.6 का इस्तेमाल करने पर भी एक जैसे निष्कर्ष प्राप्त होते हैं कि नहीं।

$$r_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}; \quad r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$$

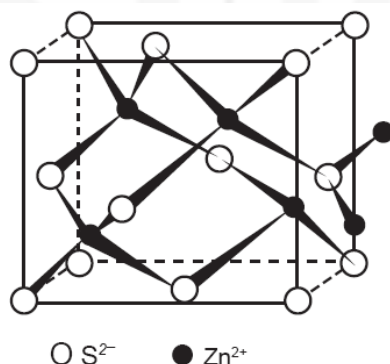
$$r_{\text{Na}^+ / \text{Cl}^-} = 95/181 = 0.525$$

इसलिए NaCl क्रिस्टल में प्रत्येक आयन छह विपरीत आवेश के आयनों द्वारा एक अष्टफलकीय रूप में घिरा रहता है, जैसा कि सारणी 6.6 में पता लगता है।

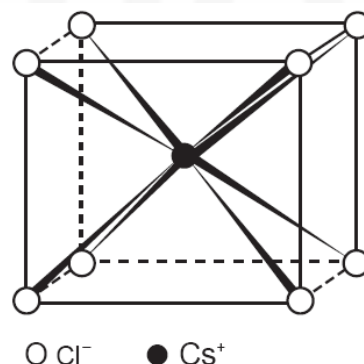
इस सामान्यीकरण संकल्पना के अधिक स्पष्टीकरण लिए को दूसरी क्रिस्टल आकृतियों जैसे कि चतुष्फलकीय घनीय बनावटों पर विचार करेंगे। इस प्रकार की क्रिस्टल आकृतियों के ZnS और CsCl सर्वश्रेष्ठ उदाहरण हैं, इनकी संरचनाएं क्रमशः चित्र 6.5 और 6.6 में दिखाई गई हैं। इन में त्रिज्या अनुपात के मान क्रमशः

$$r_{\text{Zn}^{2+}} / r_{\text{S}^{2-}} = 74/184 = 0.40 \text{ और } r_{\text{Cs}^+} / r_{\text{Cl}^-} = 169/181 = 0.93 \text{ हैं। त्रिज्या अनुपात के}$$

आधार पर हम पूर्वानुमान कर सकते हैं कि ZnS की आकृति चतुष्फलकीय यानिकी प्रत्येक जिंक आयन चार सल्फाइड आयनों से चतुष्फलकीय रूप में घिरा होता है तथा CsCl की आकृति घनीय होगी यानिकी प्रत्येक सीजियम आयन आठ क्लोराइड आयनों के एक घन से घिरा होता है। आप देख सकते हैं कि पूर्वानुमित आकृतियों और चित्र 6.5 और चित्र 6.6 ZnS और CsCl की दिखाई गई आकृतियों में समानता है।



चित्र 6.5 : चतुष्फलकीय आकृति;
जिंक सल्फाइड (जिंक ब्लैंड)



चित्र 6.6: घनीय आकृति;
सीजियम क्लोराइड

केवल त्रिज्या अनुपात को ही क्रिस्टल की आकृति का पता करने के लिए अधिक प्रधानता नहीं दी जा सकती है क्योंकि दूसरे प्रभाव जैसे जालक ऊर्जा और दबाव, भी आकृति निर्धारण में काफी सहायक होते हैं।

बोध प्रश्न 5

Ca^{2+} और O^{2-} की आयनिक त्रिज्याएं क्रमशः 9.9 pm और 140 pm हैं। CaO में Ca^{2+} कि उपसहसंयोजी संख्या का पूर्वानुमान कीजिए।

6.3.3 जालक ऊर्जा

पिछले भाग में आपने देखा कि एक आयनिक क्रिस्टल में किस तरह से ज्यामितीय आकृति, त्रिज्या अनुपात पर निर्भर होती है। अब हम, इस भाग में, अपना ध्यान जालक

ऊर्जा की ओर केन्द्रित करेंगे जो जालक के निर्माण और उसकी स्थिरता के लिए एक आवश्यक कारण है।

आयनिक क्रिस्टल बनाने के लिए यह आवश्यक होता है कि उसकी जालक ऊर्जा और पूर्ण ऊष्मा ऋणात्मक हो।

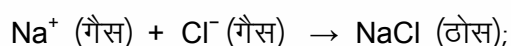
सारणी 6.3 में मैग्नीशियम की पहली और दूसरी आयनन ऊर्जा क्रमशः 738 और 1450 kJ mol^{-1} दी गई है। इन दो मानों का योग 2188 kJ mol^{-1} है, जो कि Mg^{2+} आयन बनने के लिए आवश्यक है। भाग 6.2.3 में गणना की गई है कि O^{2-} आयन के बनने में 560 kJ mol^{-1} ऊर्जा की आवश्यकता होती है। इसलिए Mg^{2+} आयन और O^{2-} आयन दोनों के बनने में ऊर्जा की आवश्यकता होती है। फिर भी, ठोस MgO बनता है। इसमें सबसे मुख्य बात यह है कि MgO की जालक संरचना बनने से जो ऊर्जा निकलती है (जिसे जालक ऊर्जा कहते हैं) वह उस ऊर्जा से अधिक होती है जो Mg^{2+} आयन और O^{2-} आयन बनाने के लिए चाहिए। एक त्रिविम जालक में धन और ऋण आयन एक के बाद एक व्यवस्थित रहते हैं, जिससे प्रबल स्थिर-वैद्युत आकर्षण बना रहता है, यही जालक की स्थायी संरचना का कारण होता है।

क्रिस्टल की जालक ऊर्जा (lattice energy) को परिभाषित करने से पहले किसी अभिक्रिया में पूर्ण ऊष्मा परिवर्तन के महत्व को जानना अति आवश्यक है। किसी अभिक्रिया में स्थिर दबाव पर ऊष्मा परिवर्तन को पूर्ण ऊष्मा परिवर्तन (enthalpy change) कहते हैं और इसे ΔH चिन्ह द्वारा अंकित करते हैं। इसका मात्रक kJ mol^{-1} है। जैसा कि आप जानते हैं, ऊष्माक्षेपी (exothermic) अभिक्रियाओं में ऊष्मा निकलती है और ΔH ऋणात्मक होता है। ऊष्माशोषी (endothermic) अभिक्रियाओं में ऊष्मा शोषित होती है और ΔH धनात्मक होता है। आपको याद होगा कि एक अभिक्रिया तभी संभव होती है जब मुक्त ऊष्मा (free energy) परिवर्तन, ΔG का मान ऋणात्मक हो। पूर्ण ऊष्मा परिवर्तन, ΔH और एन्ट्रॉपी परिवर्तन, ΔS , के मानों से निम्नलिखित समीकरण द्वारा ΔG का मान निकाला जा सकता है :

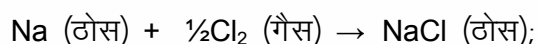
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

इस व्यंजक में T तापमान है। जिन अभिक्रियाओं की इस इकाई में चर्चा की जा रही है, उसमें यह माना गया है कि ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया संभव है क्योंकि इन अभिक्रियाओं में एन्ट्रॉपी परिवर्तन नहीं के बराबर होता है।

एक मोल गैसीय आयनों से एक मोल आयनिक यौगिक ठोस अवस्था में बनने में जो ऊर्जा निकलती है, उसे जालक ऊर्जा (ΔH_L) कहते हैं। याद रखिए कि जालक ऊर्जा, संभवन पूर्ण ऊष्मा (enthalpy of formation, ΔH_f) से भिन्न है क्योंकि ΔH_f उस ऊर्जा को संकेत करता है, जो ठोस अवस्था में आयनी यौगिक के अपने तत्वों से बनने पर निकलती है। NaCl की संभवन पूर्ण ऊष्मा और जालक ऊर्जा उन अभिक्रियाओं के साथ-साथ होने वाला ऊष्मा परिवर्तन है, जिसे निम्नलिखित प्रकार से प्रदर्शित कर सकता है :



$$\text{ऊष्मा परिवर्तन} = \text{NaCl की जालक ऊर्जा} = \Delta H_L (\text{NaCl})$$



$$\text{ऊष्मा परिवर्तन} = \text{NaCl की संभवन पूर्ण ऊष्मा} = \Delta H_f (\text{NaCl})$$

स्थायी क्रिस्टलों जैसे NaCl और CsCl, आदि में ΔH_f और ΔH_L के मान ऋणात्मक होते हैं। अब हम जालक ऊर्जा की गणना के तरीकों के बारे में पढ़ेंगे।

जालक ऊर्जा की गणना

किसी क्रिस्टल की जालक ऊर्जा के मान को गणना करने के दो मुख्य तरीके हैं : स्थिर-विद्युत मॉडल (electrostatic model) और बॉर्न-हाबर चक्र (Born-Haber cycle)। स्थिर-विद्युत मॉडल एक सैद्धांतिक तरीका है और यह इस मान्यता पर आधारित है कि क्रिस्टल में आबंध पूरी तरह आयनी होते हैं। स्थिर-विद्युत मॉडल के आधार पर मैक्स बॉन और अल्फ्रेड लौन्डे ने 1981 में समीकरण 6.4 प्रतिपादित किया :

जालक ऊर्जा,

$$U = \frac{-1.389 \times 10^{-4} A Z^+ Z^-}{a} \left(\frac{n-1}{n} \right) \text{ kJ mol}^{-1} \quad \dots(6.4)$$

इस समीकरण को वॉर्न-लैन्डे समीकरण (Born-Landé equation) कहते हैं। इस समीकरण में A और n को क्रमशः मैडेलुंग स्थिरांक (Madelung constant) और बॉर्न स्थिरांक (Born constant) कहते हैं और प्रत्येक क्रिस्टल आकृति के लिए इनके मान उपलब्ध हैं। इसमें a , Z^+ , Z^- किसी यौगिक के अभिलक्षणिक गुण हैं, a अंतराणाभिक दूरी है जो आयनिक त्रिज्याओं के योग के बराबर है। Z^+ और Z^- धनात्मक पूर्णांक हैं, जो आयन पर धन और ऋण आवेश बताते हैं। उदाहरण के लिए NaCl क्रिस्टल में $Z^+ = Z^- = 1$ और CaF_2 क्रिस्टल में $Z^+ = 2$ और $Z^- = 1$ है। अब हम NaCl क्रिस्टल की जालक ऊर्जा के मान की गणना समीकरण 6.4 के द्वारा करेंगे। NaCl के क्रिस्टल में A , a और n के मान नीचे दिए गए हैं :

$$a = 276 \text{ pm};$$

$$A = 1.748;$$

$$n = 9.1$$

$$\begin{aligned} \text{NaCl की जालक ऊर्जा} &= \frac{-1.389 \times 10^{-4} \times 1.748 \times 1^2 \times 8.1}{276 \times 10^{-12} \times 9.1} \\ &= -783 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

दूसरा तरीका बॉर्न-हाबर चक्र है, जोकि ऊष्मा रासायनिक तरीका (thermochemical method) है और यह ऊष्मा संकलन के हैस नियम (Hess' law) पर आधारित है। इसके अनुसार किसी भी रासायनिक परिवर्तन में चाहे वह एक पद में हो या अनेक पदों में, ऊष्मा परिवर्तन समान होता है। सारणी 6.7 में NaCl क्रिस्टल का बनना दो तरीकों से बताया गया है। पहले में 5 पदों द्वारा (i) से (v) और दूसरा सीधे ठोस सोडियम और गैसीय क्लोरीन से, पद (vi) द्वारा। हैस के नियम के अनुसार, ऊष्मा परिवर्तन दोनों स्थितियों में एक ही होना चाहिए यानि कि (i) से (v) पदों के बीच कुल ऊष्मा परिवर्तन पद (vi) के ऊष्मा परिवर्तन के बराबर होगा। अब हम NaCl की जालक ऊर्जा की, तालिका 6.7 के मानों का उपयोग करते हुए गणना करेंगे।

सारणी 6.7 : सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल के लिए बॉर्न-हाबर चक्र

अभिक्रिया का नाम	अभिक्रिया	ऊष्मा परिवर्तन		
		नाम	संकेत	kJ mol^{-1}
i) ठोस सोडियम का ऊर्ध्वपातन (sublimation)	$\text{Na (ठोस)} \rightarrow \text{Na (गैस)}$	ऊर्ध्वपातन ऊष्मा (heat of sublimation)	ΔH_s	+ 108
ii) गैस अवस्था में सोडियम आयन का बनना	$\text{Na (गैस)} \rightarrow \text{Na}^+ (\text{g}) + e^- (\text{गैस})$	सोडियम की आयनन ऊर्जा	$I(\text{Na})$	+ 495
iii) क्लोरीन का वियोजन (dissociation)	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{गैस}) \rightarrow \text{Cl (गैस)}$	वियोजन ऊष्मा (heat of dissociation)	$\frac{1}{2} \Delta H_d$ (क्लोरीन एक मोल परमाणु से आधे मोल अणुओं के बनने में)	$(\frac{1}{2} \times 242)$ = +121
iv) गैस अवस्था में क्लोराइड आयन का बनना	$\text{Cl (गैस)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^- (\text{गैस})$	क्लोरीन की इलेक्ट्रॉन बंधुता	$E_a(\text{Cl})$	- 348
v) गैस आयनों से ठोस सोडियम क्लोराइड का बनना	$\text{Na}^+ (\text{गैस}) + \text{Cl}^- (\text{गैस}) \rightarrow \text{NaCl (ठोस)}$	सोडियम क्लोराइड की जालक ऊर्जा	ΔH_L	गणना करनी है
vi) तत्वों से ठोस सोडियम क्लोराइड का बनना [(i) + (ii) + (iii) + (iv) + (v)]	$\text{Na (ठोस)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{गैस}) \rightarrow \text{NaCl (ठोस)}$	सोडियम क्लोराइड की संभवन पूर्ण ऊष्मा	ΔH_f	- 411

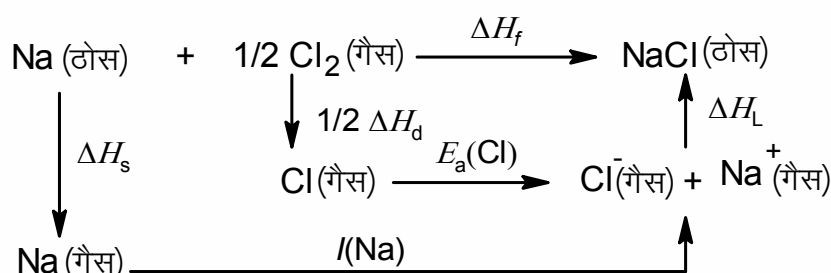
$$\Delta H_f = \Delta H_s + I(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_d + E_a(\text{Cl}) + \Delta H_L$$

$$\Delta H_L = \Delta H_f - [\Delta H_s + I(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta H_d + E_a(\text{Cl})]$$

$$= -411 - (108 + 495 + 121 - 348) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -787 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ऊपर की तालिका को अधिकतर निम्नलिखित चक्र रूप में लिखते हैं :



चित्र 6.7 : सोडियम क्लोराइड के बनने लिए बॉर्न-हाबर चक्र।

आपने देखा कि दोनों ही तरीकों से जालक ऊर्जा के मान की गणना करीब-करीब समान आती है। यदि स्थिर-वैद्युत मॉडल में कुछ सुधार किया जाए तो यह मान और भी समान हो सकता है। दोनों तरीकों से निकाले गए मानों में कुछ अंतर आने का कारण यह है कि क्रिस्टल में आबंध पूर्णतः आयनी नहीं होते हैं, वरन इसमें कुछ सहसंयोजी गुण भी विद्यमान हैं। इसलिए स्थिर-वैद्युत मॉडल से गणना करने पर क्यूपरस ब्रोमाइड का मान -882 kJ mol^{-1} आता है, जबकि बॉर्न-हाबर चक्र से -956 kJ mol^{-1} आता है। इन मानों में अंतर इसके कम आयनिक गुण की ओर संकेत करता है।

विभिन्न आयनी यौगिकों में जालक ऊर्जा के प्रवृत्ति को समझने के लिए समीकरण 6.4 पर पुनःविचार करेंगे। इस समीकरण से यह स्पष्ट है कि जालक ऊर्जा अत्यधिक होगी यदि आयनों के बीच का अंतरानाभिक दूरी (a) कम है और अनेकों आवेश Z^+ और Z^- उच्च हो। कम अंतरानाभिक दूरी (आयनी त्रियाओं का योग) से ये तात्पर्य निकल सकते हैं कि आयन एक दूसरे के बहुत करीब है और उनके बीच प्रबल स्थिर वैद्युत् आकर्षण है। उदाहरण के लिए आयनी यौगिक जैसे कि LiF, NaF और KF पर विचार कीजिए। इन यौगिकों में धनायन के आकार $K^+ > Na^+ > Li^+$ क्रम का अनुसरण करते हैं। अतः जालक ऊर्जा $LiF > NaF > KF$ क्रम का अनुसरण करेंगी। सारणी 6.8 में कुछ आयनी यौगिकों की जालक ऊर्जाओं को सूचीबद्ध किया है।

सारणी 6.8 : कुछ आयनी यौगिकों की जालक ऊर्जाएं (kJ mol^{-1})

ऋणायन					
धनायन	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}
Li^+	1036	853	807	757	2953
Na^+	923	787	747	704	2695
K^+	821	715	682	649	2360
Be^{2+}	3505	3020	2914	2800	4443
Mg^{2+}	2957	2524	2440	2327	3791
Ca^{2+}	2630	2258	2176	2074	3401
Al^{3+}	5215	5492	5361	5218	15916

सारणी 6.8 स्पष्ट करती है कि कम आवेश वाले आयनी यौगिकों के तुलना में अधिक आवेश वाले आयनी यौगिकों की अधिक जालक ऊर्जा होती है। उदाहरण के लिए यौगिकों जैसे $NaCl$, $MgCl_2$ और $AlCl_3$ की जालक ऊर्जाओं का क्रम $AlCl_3 > MgCl_2 > NaCl$ होता है।

जालक ऊर्जा की गणना से यौगिकों के स्थायित्व और रससमीकरणमिति या स्टॉइकियोमीट्री (stoichiometric) का पता लगता है। कल्पना कीजिए कि हमें मैग्नीशियम क्लोराइड का स्टॉइकियोमीट्रीक सूत्र पता करना है। इसके लिए तीन सूत्र लिखे जा सकते हैं: $MgCl$, $MgCl_2$ और $MgCl_3$ । उसके प्रत्येक सूत्र की जालक ऊर्जा की गणना समीकरण 6.4 द्वारा की जाती है। हम प्रत्येक सूत्र के लिए जालक ऊर्जा के मानों का बॉर्न-हाबर चक्र में अलग-अलग प्रयोग करते हैं और मैग्नीशियम क्लोराइड की

संभवन पूर्ण ऊष्मा की गणना करते हैं। जिस सूत्र की संभवन पूर्ण ऊष्मा मान अधिकतम ऋणात्मक होता है, उस सूत्र को तीनों स्टॉइकियोमीट्रीक सूत्रों में से चुन लिया जाता है। इस तरह, मैग्नीशियम क्लोराइड के विभिन्न सूत्रों में MgCl_2 को लिया जाएगा, क्योंकि इसकी संभवन पूर्ण ऊष्मा का मान सबसे अधिक ऋणात्मक है, जैसा कि नीचे दिखाया गया है :

$$\text{MgCl} = -130 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{MgCl}_2 = -642 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{MgCl}_3 = +3909 \text{ kJ mol}^{-1}$$

आयनी ठोस की विलेयता को तय करने में जालक ऊर्जा के मानों की प्रमुख भूमिका रहती है। अधिक जालक ऊर्जा के मानों का अर्थ है, क्रिस्टल जालक को तोड़ने के लिए अधिक ऊर्जा की आवश्यकता। इसलिए क्षारीय धातुओं के क्लोराइडों, क्षारीय मृदा धातुओं के क्लोराइडों की अपेक्षा अधिक विलेय हैं क्योंकि क्षारीय मृदा धातु क्लोराइडों की जालक ऊर्जा का मान (kJ mol^{-1} मात्रक में) अधिक है।

$$\text{NaCl} = -787$$

$$\text{KCl} = -718$$

$$\text{MgCl}_2 = -2525$$

$$\text{CaCl}_2 = -2253$$

एक और कारक जो आयनी ठोसों की विलेयता को प्रभावित करता है, उसकी चर्चा अगले भाग में की जाएगी।

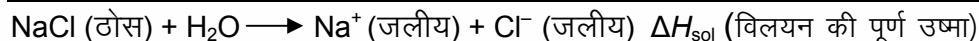
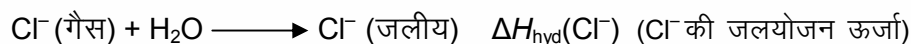
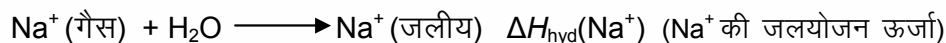
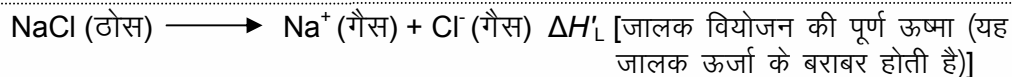
बोध प्रश्न 6

- BaCl_2 बनाने के लिए बॉर्न-हाबर चक्र लिखिए।
- निम्नलिखित यौगिकों को उनकी जालक ऊर्जा के घटते क्रम में व्यवस्थित कीजिए। अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।

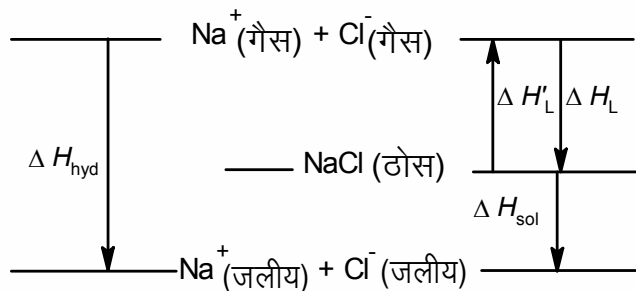
LiCl , LiF , LiI और LiBr

6.4 विलेयता और विलायकयोजन ऊर्जा

हमने पहले चर्चा की थी कि आयनी ठोसों की जल में विलेयता जल अणुओं और आयनों जो कि आयनी ठोस की रचना करते हैं के परस्पर क्रिया के कारण होती है। विलेयता प्रमुखतः दो कारकों के संतुलन पर आधारित होती है : जालक ऊर्जा जिसकी हम चर्चा कर चुके हैं और आयनों की **जलयोजन ऊर्जा (hydration energy)**। यदि जल विलायक तंत्र के रूप में है नहीं तो जलयोजन ऊर्जा को **विलायकयोजन ऊर्जा** या **विलायकयोजन पूर्ण ऊष्मा (solvation energy or solvation enthalpy)** से संबोधित करते हैं। जल-योजन ऊर्जा वह ऊर्जा की मात्रा है जो एक मोल गैसीय आयनों को जल की बहुत अधिक मात्रा में घोल कर अनंत तनु विलयन बनाने पर उत्पन्न होती है। इस संबंध को समझने के लिए सोडियम क्लोराइड की जल में घुलने की प्रक्रिया को उदाहरण के तौर पर विचार करेंगे :



इस प्रतिक्रिया में पूर्ण ऊष्मा परिवर्तनों की चक्रिय आरेख से दर्शा सकते हैं जैसा कि चित्र 6.8 में दर्शाया हुआ है :



चित्र 6.8 : NaCl के घुलने की प्रतिक्रिया में पूर्ण ऊष्मों में परिवर्तन

आयनी ठोस का जलयोजन प्रतिक्रिया दो चरणों से व्यक्त करते हैं: प्रथम चरण में ठोस के आयन अलग होकर गैसीय आयन में परिवर्तित हो जाते हैं। इस परिवर्तन के लिए जालक ऊर्जा ΔH_L के बराबर ऊष्मा के आवश्यकता होती है। यह ऊष्मा जालक वियोजन ऊर्जा या जालक वियोजन पूर्ण ऊष्मा कहलाती है। यह एक मोल जालक क्रिस्टल को इसके गैसीय आयनों में परिवर्तन करने के लिए आवश्यक ऊष्मा है। जालक ऊर्जा के विपरीत जालक वियोजन की पूर्ण ऊष्मा का मान धनात्मक होता है। दूसरे चरण में अलग हुए गैसीय आयन जल के अणु द्वारा जलयोजित (hydrated) या विलायकयोजित (solvated) हो जाते हैं। इस प्रतिक्रिया में धनआयन और ऋणआयन की जलयोजित ऊर्जा, ΔH_{hyd} उत्पन्न होती है। विलयन की पूर्ण ऊष्मा ΔH_{sol} , जो कि जल या विलायक में एक मोल आयनी ठोस के अनंत तनुता का विलयन बनाने में ऊर्जा परिवर्तन की मात्रा होती है। यह जालक ऊर्जा और जल योजन के अंतर के बराबर होती है। जैसाकि चित्र 6.7 में दर्शाया गया है। अतः NaCl के लिए :

$$\Delta H_{\text{sol}} = [\Delta H_{\text{hyd}}(\text{Na}^+) + \Delta H_{\text{hyd}}(\text{Cl}^-)] - \Delta H_L$$

यदि हमें इन चार पूर्ण ऊष्माओं में से तीन ज्ञात हो तो चौथी को बॉर्न-हाबर चक्र की भांति ज्ञात किया जा सकता है।

जालक ऊर्जा को प्रभावित करने वाले कारकों की चर्चा पहले की जा चुकी है। जैसा कि पहले वर्णन किया है कि जालक ऊर्जा अधिक आवेश वाले छोटे आयनों के लिए अधिकतम होती है। विलायकयोजन ऊर्जा (जलयोजित ऊर्जा) गैसीय आयनों और जल के अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण बीच स्थिर-वैद्युत आकर्षण की अन्योन्यक्रिया से उत्पन्न होती हैं। इस प्रकार की अन्योन्यक्रियाओं को चित्र 6.3 में दर्शाया गया है। आयन पर आवेश के बढ़ने से जल के अणु से आयनों की अन्योन्यक्रिया बढ़ती है और आयनों के आकार के बढ़ने से घटती है।

फिर भी, इन दो कारकों के आपेक्षिक मान ज्ञात करना और आयनी ठोसों की जल में विलेयता का मात्रात्मक पूर्वानुमान करना सरल नहीं है। लेकिन प्रयोगों के आधार पर हम कह सकते हैं :

- वे लवण जिनमें धनायन और ऋणायन एकक आवेशित होते हैं वे समान्यतः घुलनशील होते हैं (सिल्वर हैलाइड, AgX इसके अपवाद हैं)।
- वे लवण जिनमें दोनों धनायन और ऋणायन बहुआवेशित होते हैं वे समान्यतः अघुलनशील (अविलेय) होते हैं।
- वे लवण जिनमें सह संयोजकता होती है वे कम घुलनशील होते हैं जैसे कि AgX, FeS आदि।

जल में विलेयता के अपवादात्मक व्यवहारों को फायान्स के नियमों से समझा जा सकता है। ये आयनी आबंधन में बढ़ते सहसंयोजी लक्षण में सहायक कारकों का वर्णन करते हैं। सहसंयोजी लक्षण के कारण से आयनी योगिकों की जल में विलेयता निश्चित रूप से कम हो जाती है। अगले भाग में इस पर विस्तार से चर्चा करेंगे।

बोध प्रश्न 7

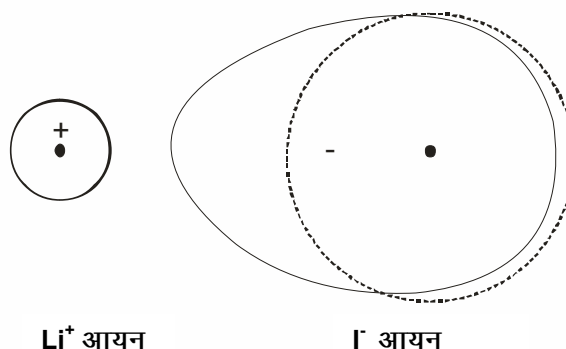
KCl की जालक ऊर्जा -715 kJ mol^{-1} है। पोटेशियम और क्लोराइड आयनों की जलयोजन पूर्ण उष्मा kJ mol^{-1} क्रमशः -322 और -363 kJ mol^{-1} हैं। इन मानों के आधार पर KCl के लिए विलयन की पूर्ण उष्मा का परिकलन कीजिए।

6.5 ध्रुवण क्षमता और आयनों की ध्रुवणता

हमने पहले अध्याय में त्रिज्या अनुपात नियम में और आयनी योगिकों की जल में विलेयता की कुछ असमानताओं का उल्लेख किया था। हमने यह टिप्पणी की थी कि ये असमानताएँ सम्भवतः सहसंयोजी लक्षण की उपस्थिति के कारण से हो सकती है। जब आयनी आबंध बनता है तो धनायन, ऋणायन के इलेक्ट्रॉनों को अपनी तरफ आकर्षित करता है और साथ-साथ ऋणायन के नाभिक का प्रतिकर्षण भी करता है। इससे ऋणायन का ध्रुवण या विरूपण हो जाता है। धनायन का भी इसी प्रकार ऋणायन द्वारा ध्रुवण होता है पर ऋणायन का आकार धनायन से अधिक होता है अतः यह प्रभाव धनायन में अधिक प्रभावशाली नहीं होता है। क्योंकि धनायन में अधिक प्रभावी नाभिक आवेश के कारण इलेक्ट्रॉन अधिक दृढ़ता से बंधे रहते हैं। अतः दो स्थिति संभव है :

(i) अगर दो आयनों के बीच ध्रुवण का मान काफी हद तक कम है तो आबंध मुख्यतः आयनी होगा, (ii) यदि ध्रुवण का मान अधिक होगा, धनायन ऋणायन के इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर आकर्षित करेगा जिससे दोनों नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉनों की अधिक सान्द्रता होंगी और एक ऐसी दशा में काफी हद तक आबंध में सहसंयोजी लक्षण उत्पन्न हो जाएगा। यानी कि ऋणायन के इलेक्ट्रॉनों का घनत्व धनायन की तरफ ध्रुवित हो जाएगा। इस प्रकार से आदर्श ऋणायन की गोलीय आकृति के विरूपण को ध्रुवण (polarisation) कहते हैं और किस सीमा तक ध्रुवित होता वह धनायन की ध्रुवण क्षमता (polarisation power) पर निर्भर होता है तथा किस आसानी से ऋणायन का विरूपण होता है वह ऋणायन की ध्रुवणता (polarisability) कहलाती है। समान्यतः धनायन ध्रुवण क्षमता उसके घटते आकार और बढ़ते धन आवेश के साथ बढ़ती है और दूसरी तरफ ऋणायन की ध्रुवणता बड़े आकार के लिए अधिक होती है। चित्र 6.9 में हमने LiI के ध्रुवण को चित्र द्वारा प्रदर्शित किया है। यहां छोटा लीथियम आयन बड़े आयोडाइड आयन का ध्रुवण करता है। ध्रुवण संकल्पना यौगिकों में विशुद्ध आयनी आबंध की

संकल्पना को नकारती है। अतः यह परिकल्पना कि आयन एक ठोस गोलाकार संरचना है में सुधार की आवश्यकता है और यह स्वीकार्य करना होगा कि दूसरे आयन के प्रभाव से आयन के चारों तरफ गोलीय इलेक्ट्रॉन अभ्र (electron cloud) का विरुण हो सकता है।

Li⁺ आयनI⁻ आयन

चित्र 5.9: LiI में ध्रुवण

6.5.1 फायान्स नियम

फायान्स से निम्नलिखित नियम प्रतिपादित किए जो संक्षेप में आयनों के ध्रुवण यानी कि आबंधन में बढ़ते सहसंयोजी लक्षण में सहायक कारकों के सार का वर्णन करते हैं।

1. धनायन की अधिक ध्रुवण क्षमता होगी, अगर वह छोटा और उच्च धनात्मक आवेशी हो।
2. एक ऋणायन आयन अधिक सरलता से ध्रुवित होगा, यदि वह बड़ा और अधिक ऋण आवेशी हो।
3. अगर धनायन का इलेक्ट्रॉन विन्यास उत्कृष्ट गैस जैसा नहीं है तो यह ध्रुवण के लिए अनुकूल रहेगा। यह नियम मुख्यतः *d* ब्लॉक तत्वों के लिए महत्वपूर्ण है।

इन नियमों को समझने के लिए हम कुछ उदाहरणों का उल्लेख करेंगे। आयन आकार के साथ-साथ धन आयन की ध्रुवण क्षमता ज्ञात करने के लिए आवेश घनत्व का भी उपयोग कर सकते हैं। किसी एक आयन का आवेश घनत्व निम्नलिखित सूत्र से दर्शा सकते हैं

$$\text{आवेश घनत्व} = \frac{\text{इकाई आवेश} \times \text{प्रोटॉन पर कूलॉम में आवेश}}{\text{आयन का आयतन mm}^3 \text{ में}}$$

अतः Na⁺ आयन जिसकी त्रिज्या 116 pm है, इसका आवेश घनत्व होगा :

$$\begin{aligned} \text{आवेश घनत्व} &= \frac{1 \times 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}}{(4/3) \times \pi \times (1.16 \times 10^{-7} \text{ mm})^3} \\ &= 24 \text{ C mm}^{-3} \end{aligned}$$

आयनी और सहसंयोजी लक्षणों में भेद स्थापित करने के लिए सबसे अधिक स्पष्ट तरीका गलनाकों का अवलोकन है। आयनी यौगिक और नेटवर्किंग सहसंयोजक यौगिकों के गलनांक समान्यतः सहसंयोजी यौगिकों के गलनांक से अधिक होते हैं।

इसी प्रकार से हम Al³⁺ आयन का आवेश घनत्व परिकलित कर सकते हैं जो कि 364 C mm⁻³ है। यह सोडियम आयन के आवेश घनत्व से काफी अधिक है। अतः इसके कारण ऐलुमिनियम आयन ध्रुवण क्षमता सोडियम आयन से अधिक होगी और इसके आबंधनों में सहसंयोजकता की अधिक संभावना रहेगी। यह आकलन फायान्स के प्रथम नियम के संगत है। हम व्यापकीकरण कर सकते हैं कि 1+ और 2+ धनायन आवेशित

यौगिक मुख्यतः आयनी लक्षण दर्शाते हैं। $3+$ आवेशित धनायन केवल दुर्बल ध्रुवणता वाले ऋणायन जैसे कि फ्लुओराइड आयन के साथ ही आयनी आबंध बनाते हैं। धनायन जिन पर सिद्धांत रूप से $4+$ और अधिक धन आवेश है, उनके यौगिक मुख्यतः सहसंयोजी लक्षण रखते हैं।

फायन्स के दूसरे नियम ऋणायन के आकार पर आधारित है, इसको समझने के लिए ऐलुमिनियम फ्लुओराइड (ग्लनांक 1290°C) और ऐलुमिनियम आयोडाइड (ग्लनांक 190°) पर विचार करेंगे। इन यौगिकों में फ्लुओराइड आयन की आयनी त्रिज्या 117 pm और आयोडाइड आयन की आयनी त्रिज्या 206 pm है। वास्तव में आयोडाइड आयन का आयतन फ्लुओराइड आयन के आयतन से पांच गुना है। फ्लुओराइड के छोटे आकार के कारण यह Al^{3+} आयन द्वारा प्रभावी तौर पर ध्रुवित नहीं हो पाता है। अतः AlF_3 आयन में आबंधन मुख्य रूप से आयनी है। दूसरी तरफ आयोडाइड आयन अधिक आवेशित Al^{3+} की तरफ इस हद तक ध्रुवित हो जाता है कि वह सहसंयोजी आबंधित ऐलुमिनियम आयोडाइड बनाता है। इसी कारण ऐलुमिनियम फ्लुओराइड का ग्लनांक ऐलुमिनियम आयोडाइड से अधिक होता है।

यौगिकों में सहसंयोजक लक्षण और आयनिक लक्षण की पहचान करने के लिए सबसे सरलतम तरीका उनके ग्लनांकों का तुलनात्मक अवलोकन करना है। आयनिक यौगिकों के ग्लनांक सहसंयोजक यौगिकों की तुलना में उच्च ग्लनांक होते हैं (हीरा या उसी प्रकार के नेटवर्किंग यौगिक इसके अपवाद हैं)।

फायन्स के तीसरे नियम का संबंध उन धनायनों से है जिनमें उत्कृष्ट गैसों जैसे इलेक्ट्रॉनिक विन्यास नहीं होता है। जैसा कि हमें ज्ञात है कि उत्कृष्ट गैस विन्यास नाभिक के आवेश को प्रभावी तरीके से प्रतिरक्षा करते हैं। अतः वे आयन जिनके पास उत्कृष्ट गैस जैसा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास नहीं है उनमें ध्रुवण की अधिक सम्भावना होती और इस कारण से इस प्रकार के यौगिकों में सहसंयोजी आबंधन के लिए रुझान रहेगा। उदाहरण के लिए Ag^+ आयन, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[\text{Kr}] 4d^{10}$ हैं और K^+ आयन जिसका उत्कृष्ट गैस जैसा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[3s^2 3p^6]$ पर विचार कीजिए। इन दोनों आयनों का आवेश धनत्व और आयनी त्रिज्या करीब-करीब बराबर है। Ag^+ आयन को आवेश घनत्व $= 15 \text{ C mm}^{-3}$ और $r_{\text{Ag}^+} = 126 \text{ pm}$, K^+ आयन का आवेश घनत्व 11 C mm^{-3} और $r_{\text{K}^+} = 133 \text{ pm}$ । इसलिए इनके लवणों का ग्लनांक भी करीब-करीब बराबर होना चाहिए। लेकिन यह पाया गया है कि AgCl का ग्लनांक KCl से बहुत कम है (AgCl का ग्लनांक $= 445^\circ \text{C}$ और KCl का ग्लनांक 770°C है)। ये ग्लनांक दर्शाते हैं कि AgCl में आंशिक सहसंयोजी लक्षण उपस्थित है। इसी प्रकार के लक्षण Cu^+ , Sn^{2+} और Pb^{2+} आयनों के लवणों में भी पाये जाते हैं। सहसंयोजी लक्षण के कारण ही AgCl की जल में विलेयता बहुत कम होती है।

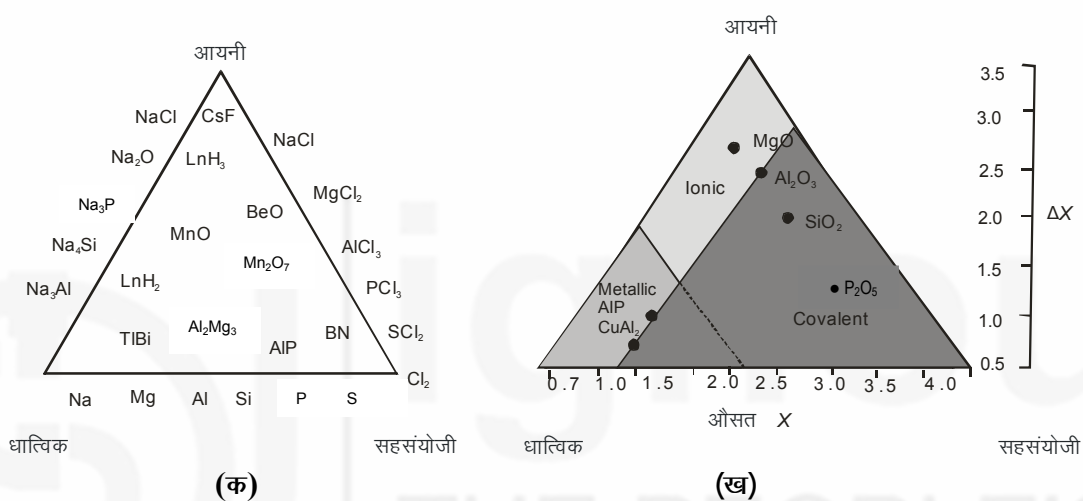
बोध प्रश्न 8

- क्लोराइड आयन और फ्लुओराइड आयन में से कौन अधिक ध्रुवणता दर्शाएगा? समझाइए।
- टिन(II) क्लोराइड, SnCl_2 (227°C) और टिन (IV) क्लोराइड, SnCl_4 (-33°C) के ग्लनांकों में अंतर को समझाइए।

6.6 आबंधन सांख्यिक

हमने प्रारंभ में आबंधन पर चर्चा के समय उल्लेख किया था कि आबंधन के तीन प्रमुख प्रकार होते हैं : आयनी आबंध, सहसंयोजी आबंध और उप सहसंयोजकता आबंध। उप सहसंयोजकता आबंध एक प्रकार का सहसंयोजी आबंध ही है। एक अन्य प्रकार का

आबंधन जिसे धात्विक आबंधन (metallic bonding) कहते हैं, यह धन विद्युत् तत्वों के बीच विद्यमान रहते हैं। धात्विक आबंधन में सबसे बाहरी कक्षक के इलेक्ट्रॉन मुक्त रूप से पूरे क्रिस्टल में गतिमान रहते हैं। ये सभी आबंधन: आयनी, सहसंयोजी और धात्विक आदर्श प्रकार के हैं। वास्तव में कुछ ही यौगिक होंगे जिनमें आदर्श आयनी आबंध, आदर्श सहसंयोजी आबंध और आदर्श धात्विक आबंध विद्यमान हों। फायान्स नियम पर चर्चा करत समय हमने उदाहरण के साथ समझाया था कि किस प्रकार से आयनों के ध्रुवन के प्रभाव से आयनी आबंध में सहसंयोजी लक्षण आ जाते हैं। अतः वास्तव में, आबंधों में एक दृढ़ आयनी, सहसंयोजक वर्गीकरण के तौर पर नहीं देखना चाहिए, लेकिन आबंधन सांतत्यक (bonding continuum) एक वास्तविकता है। आबंधन सांतत्यक सिर्फ दो आबंध प्रकार यानि कि आयनी-सहसंयोजी तक ही नहीं सीमित है। आबंधन की प्रकारों को भली प्रकार से समझने के लिए हम एक त्रिकोणी संरचना बनाएंगे, जिसके कोने तीन विशुद्ध या आदर्श आयनी, सहसंयोजी और धात्विक आबंधनों की चरम अवस्था को दर्शाते हैं।



चित्र 6.10 : वॉन अर्केल-केटेलार आबंध त्रिकोण का उपयोग करके आबंधन की प्रकारों का आरेखी निरूपण।

चित्र 6.10(क) आबंध त्रिकोण को प्रतिनिधित्व करता है, इसे वॉन अर्केल-केटेलार त्रिकोण भी कहते हैं। इस चित्र में आबंध को तीन चरम प्रकारों को त्रिकोण के तीन कोनों पर रखा है, प्रमुखता से एक प्रकार के आबंधन वाले यौगिकों को त्रिभुज के शीर्षों को निकट रखा है तथा दो मध्यवर्ती प्रकारों के आबंधन वाले यौगिकों को त्रिभुज के किनारों पर रखा है। अधिकांश यौगिकों को त्रिभुज के भीतरी क्षेत्र में दर्शाया गया है। इनके आबंधन में सभी प्रकारों के कुछ लक्षण रखते हैं। दूसरे चित्र 6.10(ख) में हमने आयनी, सहसंयोजक, धात्विक क्षेत्रों को स्थूल विभाजन द्वारा दर्शाया है। किसी भी द्विआधारी (binary) यौगिक का स्थान दो परमाणुओं की औसत विद्युत ऋणात्मकता और उनके विद्युत ऋणात्मकता के अंतर के बीच आलेख से निर्धारित कर सकते हैं।

इस स्तर पर अधिकतर यौगिकों की गुणधर्मों को एक प्रकार के आबंधन द्वारा और अधिकतम दो प्रकारों आबंधों के संयोजन से समझ सकते हैं।

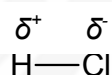
6.7 आबंध ध्रुवणा

अभी हमने उपर उल्लेख किया था कि रासायनिक आबंधन के तीन आदर्श रूप हैं :

- i) आयनी आबंधन : जिसमें एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर एक इलेक्ट्रॉन और अधिक का स्थानांतरण होता है और आयन विशुद्ध स्थिर-वैद्युत बल से जुड़े रहते हैं;
- ii) सहसंयोजी आबंधन में दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉनों का बराबर का सहभाजन होता है, और
- iii) धात्विक आबंधन : इस प्रकार का आबंधन धात्विक परमाणुओं में पाया जाता है। महज दो परमाणुओं के बीच आबंध के जगह, एक धात्विक आबंधन में इलेक्ट्रॉनों का बहुत से धात्विक तत्व के परमाणुओं के बीच सहभाजन होता है।

परंतु, अधिकतर यौगिकों में आबंधन इन तीन आदर्श अवस्थाओं के बीच होते हैं। विशुद्ध आयनी और विशुद्ध सहसंयोजी का मध्यवर्ती आबंधन ध्रुवीय (polar) आबंधन या ध्रुवीय सहसंयोजी आबंधन कहलाता है। एक सहसंयोजी आबंध में आयनी गुण किस सीमा तक हैं, उसे उस आबंध की ध्रुवता (polarity) कहते हैं। आमतौर पर इसे आबंधित परमाणुओं की आपेक्षिक विद्युत ऋणात्मकता से निर्धारित करते हैं।

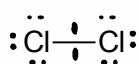
एक आबंध अध्रुवीय होता है यदि आबंधित परमाणु की समान विद्युत ऋणात्मकता है, उदाहरण के लिए O_2 , Cl_2 , N_2 , इत्यादि के आबंध। इन सभी में आबंधित इलेक्ट्रॉन समान रूप से सहभाजित रहते हैं। अगर आबंधित परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता समान नहीं है तो अधिक विद्युत ऋणात्मक परमाणु आबंधित इलेक्ट्रॉनों को अपनी ओर अधिक प्रबलता से आकर्षित करेगा; दूसरे शब्दों में इलेक्ट्रॉन अब अधिक विद्युत ऋणात्मक परमाणु के तरफ किंचित ध्रुवित हो जाता है। उदाहरण के लिए HCl में, क्लोरीन परमाणु ($X_{Cl} = 3.16$) हाइड्रोजन परमाणु ($X_H = 2.20$) से अधिक विद्युत ऋणात्मक है। हाइड्रोजन नाभिक के चारों तरफ का इलेक्ट्रॉन घनत्व क्लोरीन नाभिक की तरफ अभिकर्षित हो जाता है जिससे आंशिक धन आवेश हाइड्रोजन परमाणु पर और आंशिक ऋण आवेश क्लोरीन परमाणु उत्पन्न हो जाता है। अतः इसके आवेश का वितरण निम्न प्रकार से दर्शा सकते हैं :



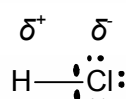
यहां प्रतीक छोटे डेल्टा धन चिन्ह, δ^+ , और ऋण चिन्ह, δ^- , आंशिक धन आवेश और आंशिक ऋण आवेश दर्शाते हैं। ध्रुवीय आबंध में परमाणुओं पर आवेश आयन के पूर्ण आवेश से कम होता है। सहसंयोजकता आबंध के निकट एक छोटे बाण के द्वारा भी आबंध ध्रुवता दिखा सकते हैं, जिसका सिरा अधिक विद्युत ऋणात्मक परमाणु की तरफ हो और क्रॉस चिन्ह दूसरे छोर पर हो, जो कि अधिक विद्युत धनात्मक परमाणु का सूचक होता है।



लूईस सरंचनओं द्वारा Cl_2 और HCl अणुओं में आबंधन इलेक्ट्रॉनों के समान रूप से और असमान रूप से सहभाजिता को निम्न प्रकार से दर्शा सकते हैं।



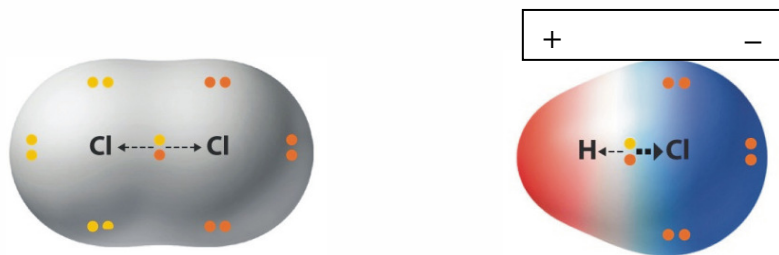
आबंधन इलेक्ट्रॉन ($:$)
समान रूप से सहभाजित
अध्रुवीय आबंध



आबंधन इलेक्ट्रॉन ($:$)
असमान रूप से वितरित
ध्रुवीय आबंध

जब एक रासायनिक आबंध में धनात्मक और ऋणात्मक आवेशों के केंद्र मेल नहीं खाते हैं वह आबंध ध्रुवीय कहलाएगा।

Cl_2 और HCl के इलेक्ट्रॉन घनत्व वितरण की गणना के परिणाम चित्र 6.11 में चित्रित किए गए हैं आप देख सकते हैं कि Cl_2 में इलेक्ट्रॉन घनत्व का वितरण सममित है और दूसरी तरफ HCl में यह स्पष्ट रूप से क्लोरीन परमाणु की ओर अधिक स्थांतरित हो जाता है इस कारण से HCl में धनात्मक और ऋणात्मक केंद्र बन जाते हैं।



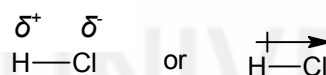
चित्र 6.11: इलेक्ट्रॉन घनत्व वितरण : यहाँ Cl_2 और HCl में इलेक्ट्रॉन घनत्व वितरण को दर्शाया गया है।

रासायनिक आबंध में ध्रुवणा, आबंधक परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता के उन्तर से होती है।

जैसा कि ऊपर उल्लेख किया गया है कि आबंधित परमाणुओं के बीच आबंध ध्रुवणा और आयनी गुण बढ़ता है जब दोनों के बीच विद्युत ऋणात्मकता बढ़ती है। साथ यह ध्यान में रहे कि विद्युत ऋणात्मकता को यथावत् ज्ञात करना कठिन है और इसलिए ध्रुवणा को द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment) से ज्ञात करते हैं।

6.7.1 द्विध्रुव आघूर्ण

अभी हमने देखा, हाइड्रोजन और क्लोरीन के बीच विद्युत ऋणात्मकता के अंतर के कारण HCl अणु में ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध बनता है। इसी कारण से अधिक ऋणविद्युती Cl परमाणु पर ऋण आवेश का सकेंद्रण हो जाता है, और कम ऋणविद्युती H परमाणु पर धन आवेश उत्पन्न हो जाता है। HCl के समान, जिस अणु में ऋण आवेश और धन आवेश के केन्द्र संपात नहीं होते हैं, उसे ध्रुवीय अणु (polar molecule) कहते हैं। HCl अणु की ध्रुवणता को हम निम्न प्रकार से अभिव्यक्त कर सकते हैं।



ध्रुवीय अणु आपस में और आयनों के संदर्भ में संरेखित हो जाते हैं। एक अणु का ऋण सिरा दूसरे अणु के धन सिरा का आपस में आकर्षित करते हैं। इसी प्रकार से ध्रुवीय अणु आयनों को भी आकर्षित करते हैं। ध्रुवीय अणु का ऋण सिरा धन आयन को आकर्षित करता है, और ध्रुवीय अणु का धन सिरा ऋण आयन को (जैसा कि चित्र 6.3 में दर्शाया हुआ है)। इस प्रकार की पारस्परिक क्रियाएं हमें बहुत सी अकार्बनिक और कार्बनिक यौगिकों के गुणधर्मों को समझने में सहायक होती हैं।

आयनी आबंधों में दो आयनों के बीच और सहसंयोजक आबंध में दो परमाणुओं के बीच द्विध्रुव आघूर्ण उत्पन्न हो सकता है। द्विध्रुव आघूर्ण अणु की आबंध ध्रुवणा की माप है।

हम HCl जैसे द्विपरमाणुक अणुओं का ध्रुवणा कैसे ज्ञात कर सकते हैं? जब कभी दो समान आवेशों को जिनका कि विपरीत चिन्ह है को एक दूरी से पृथक करते हैं तो एक द्विध्रुव (dipole) सुस्थापित हो जाता है। द्विध्रुव के परिमाण का मात्रात्मक आकलन द्विध्रुव आघूर्ण (dipole moment) कहलाता है। इसे प्रतीक, μ (म्यू), से निर्दिष्ट करते हैं। अगर दो समान और विपरीत आवेशों, q^+ और q^- को दूरी, r से अलग करते हैं। द्विध्रुव आघूर्ण का परिमाण आवेश, q , और त्रिज्या, r , का गुणनफल होगा :

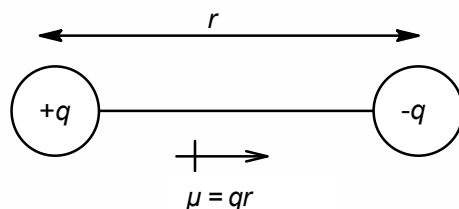
$$\mu = qr$$

$$\dots(6.6)$$

हम देख सकते हैं कि आवेश की मात्रा बढ़ने के साथ तथा दो आवेशों के बीच दूरी बढ़ने से द्विध्रुव आघूर्ण का आमाप भी बढ़ेगा।

आइए, हम रासायनिक आबंध के उस सामान्य उदाहरण पर विचार करें, जो दो भिन्न विद्युत ऋणात्मकता वाले परमाणुओं द्वारा बना है। परिणाम सरूप द्विध्रुव पर आवेश q^+ और q^- है तथा अंतः परमाणु दूरी, r , है तो ऐसे निकाय के द्विध्रुव आघूर्ण को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है:

$$\mu = qr \quad \dots(6.6)$$



चित्र 6.12 : द्विध्रुव का निरूपण।

द्विध्रुव आघूर्ण को एक तीर से आरेखित किया जाता है जिसको कि धनात्मक ध्रुव से ऋणात्मक ध्रुव की तरफ प्रदर्शित किया जाता है (जैसा कि चित्र 6.12 में दर्शाया हुआ है)। इसका SI मात्रक C m (कूलॉम मीटर) है। यदि इलेक्ट्रॉन के आवेश के बराबर (जिसका मान 1.602×10^{-19} C कूलॉम है), आवेश वाला कोई ऋणात्मक आवेश किसी समान परिमाण के धनात्मक आवेश से 10^{-10} m (100 pm) मीटर की दूरी पर हो, तो द्विध्रुव आघूर्ण का निम्न मान होगा :

$$\mu = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$= 16.02 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

समान्यतः द्विध्रुव आघूर्ण का मान डिबाई 'D' मात्रकों में दिया होता है।

$$1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

$$\text{अतः} \quad \mu = 16.02 \times 10^{-30} \text{ C m} \times \frac{1 \text{ D}}{3.36 \times 10^{-30} \text{ C m}} = 4.80 \text{ D}$$

द्विध्रुव आघूर्ण की माप हमें अणु में आवेश वितरण की बहुमूल्य जानकारी देती है। अगर हमें द्विध्रुव आघूर्ण का मान और आबंध लम्बाई ज्ञात है तो आबंधित परमाणुओं पर आवेश को परिकलन किया जा सकता है। उदाहरण के लिए, प्रयोग से ज्ञात HCl का द्विध्रुव आघूर्ण 1.07 D है और आबंध लम्बाई 127.5 pm है। हाइड्रोजन और क्लोरीन पर आवेश का परिमाण निम्न प्रकार से परिकलित कर सकते हैं।

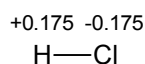
$$q = \frac{\mu}{r} = \frac{1.07 \text{ D}}{127.5 \times 10^{-12} \text{ m}} \times \frac{3.336 \times 10^{-30} \text{ C m}}{1 \text{ D}}$$

$$= 2.80 \times 10^{-20} \text{ C}$$

आवेश इलेक्ट्रॉन मात्रकए, e , में,

$$q = 2.80 \times 10^{-20} \text{ C} \times \frac{1e}{1.60 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0.175 e$$

अतः प्रायोगिक द्विध्रुव आघूर्ण HCl अणु पर निम्नलिखित आवेश पृथक्करण (charge separation) उल्लेखित करता है:



परमाणुओं पर आवेश पूर्ण इलेक्ट्रॉन आवेश से कम है। अतः HCl का आबंध एक ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध है न कि आयनी।

हमने देखा कि द्विपरमाणुक अणु में द्विध्रुव आघूर्ण एक आवेश पृथक्करण की मात्रा का मात्रात्मक आकलन है। दो से अधिक परमाणु वाले अणु के लिए द्विध्रुव आघूर्ण प्रत्येक आबंध की ध्रुवणा और अणु की ज्यामिति दोनों पर ही निर्भर रहता है क्योंकि आबंधों के द्विध्रुव आघूर्ण (आबंध द्विध्रुव) सदिश राशियां हैं। यानि कि उनके पास परिमाण और दिशा दोनों हैं। बहुपरमाणुक अणु का कुल द्विध्रुव आघूर्ण सभी आबंधों का द्विध्रुव का योग के बराबर होगा। अतः सदिशों के योग में, आबंध द्विध्रुवों के परिमाणों और दिशाओं दोनों को ही ध्यान में रखना होगा। आगे हम उप भाग 6.7.3 में देखेंगे ये दोनों ही कारक किस प्रकार से अणु के ध्रुवणा और ज्यामिति के पूर्वानुमान में सहायक होते हैं।

अगले भाग में, हम इस बात का अध्ययन करेंगे कि ध्रुवीय अणुओं के लिए द्विध्रुव आघूर्ण का आकलन कैसे किया जाता है। अब आप निम्नलिखित बोध प्रश्न को समीकरण 6.6 के प्रयोग से हल कीजिए। इससे आपको उपभाग 6.7.3 को समझने में सुविधा रहेगी।

बोध प्रश्न 9

हाइड्रोजन आयोडाइड HI में द्विध्रुव आघूर्ण तथा आबंध लंबाई क्रमशः 0.44 D तथा 161.0 pm है। हाइड्रोजन एवं आयोडीन परमाणुओं पर आवेश का मान ज्ञात कीजिए। प्राप्त परिणाम की तुलना इलेक्ट्रॉन के आवेश से कीजिए।

6.7.2 द्विध्रुव आघूर्ण का निर्धारण

जैसा कि ऊपर उल्लेख किया गया है द्विध्रुव आघूर्ण अणुओं में आवेश वितरण और ज्यामिति के बारे में महत्वपूर्ण जानकारी उपलब्ध कराता है आइए हम संक्षेप में चर्चा करेंगे कि द्विध्रुव आघूर्ण को किस प्रकार से निर्धारित करते हैं। द्विध्रुव आघूर्ण को प्रयोगिक विधि से ज्ञात कर सकते हैं। इसे विभिन्न तापमान पर प्रयोगिक विधि से ज्ञात अपेक्षित विद्युतशीलता और घनत्व के द्वारा विभिन्न तापमान पर निर्धारित मोलीय ध्रुवण (molar polarisation) से ज्ञात कर सकते हैं। जब किसी ध्रुवीय अणु को विद्युत-क्षेत्र में रखा जाता है तो अणु के धनात्मक एवं ऋणात्मक आवेश का वितरण विकोभित हो जाता है, जिसको कि ध्रुवण (polarisation) के नाम से जाना जाता है। ध्रुवण अणुओं में विद्युत-क्षेत्र द्वारा उत्पन्न एक त्रिधा विकोभ (threefold disturbance) है। यह विकोभ द्विध्रुवों के संरक्षण में, इलेक्ट्रॉनिक वितरण में तथा नाभिकीय ढांचे में होता है। आइए, अब हम ऊपर प्रयुक्त विभिन्न पदों की व्याख्या करें।

मोलीय ध्रुवण (Molar polarization)

इस प्रकार के ध्रुवण को मोलीय ध्रुवण (P_M) के रूप में परिमाणबद्ध किया जाता है जो कि किसी पदार्थ के एक मोल का ध्रुवण होता है। जिसे निम्न संबंध से व्यक्त कर सकते हैं।

$$P_M = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k} \right) \quad \dots(6.7)$$

यहाँ N_A , μ , ϵ_0 , k तथा क्रमशः आवोगाद्रो संख्या, परावैद्युत पदार्थ के अणुओं का द्विध्रुव, निर्वात का परावैद्युतांक, बोल्ट्समान नियतांक तपमान तथा ध्रुवणता (polarisability) को प्रदर्शित करते हैं। जब किसी ध्रुवीय अणु को वायु और माध्यम में रखते हैं तब हम ϵ_0 के स्थान पर आपेक्षित विद्युतशीलता (ϵ_r) का प्रयोग करते हैं जिसे निम्न व्यंजक से व्यक्त कर सकते हैं।

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \dots(6.8)$$

यहाँ ϵ_0 और ϵ निर्वात और माध्यम की विद्युतशीलता हैं। आपेक्षिक विद्युतशीलता एक विमारहित राशि है। ध्रुवीय अणुओं के लिए आपेक्षिक विद्युतशीलता अधिक होती है। इस का संबंध डीबाई समीकरण (Debye equation) द्वारा मोलीय ध्रुवण से स्थापित कर सकते हैं।

$$P_M = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad \dots(6.9)$$

यहाँ M तथा ρ क्रमशः आण्विक संहति (द्रव्यमान) (kg mol^{-1} में) तथा घनत्व (kg m^{-3} में) हैं। आपेक्षित विद्युतशीलता को नमून (परावैद्युत पदार्थ) के साथ संघरित्र की धारिता (C) और रिक्त संघरित्र की धारिता की तुलना से व्यक्त करते हैं: $\epsilon_r = C/C_0$ । इसे प्रयोगात्मक रूप से ज्ञात किया जाता है।

पूर्ण मोलीय ध्रुवण का मात्रक $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ है।

समीकरण 6.7 को निम्न प्रकार से लिख सकते हैं।

$$P_M = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} + \frac{N_A \mu^2}{9k \epsilon_0} \times \frac{1}{T} \quad \dots(6.10)$$

यह समीकरण रेखीय समीकरण (linear equation) के समान है, अतः इसे निम्न प्रकार से भी लिख सकते हैं।

$$P_M = A + \frac{B}{T} \quad \dots(6.11)$$

यदि P_M का $1/T$ के सापेक्ष आलेख खींचते हैं जो समीकरण 6.10 के अनुसार एक ऋजु रेखा देता है। इस ऋजु रेखा की प्रवणता (ढाल) (slope), $B = \frac{N_A \mu^2}{9\epsilon_0 k}$ के

बराबर होता है और अवरोधन (intercept), $A = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0}$ के बराबर होता है।

अर्थात् द्विध्रुव आघूर्ण,

$$\mu = \sqrt{\frac{9\epsilon_0 k \times \text{slop}}{N_A}} \quad \dots(6.12)$$

P_M के $1/T$ के विपरीत खींचे गये आलेख की प्रवणता, समीकरण 6.12 में प्रतिस्थापित की जाती है। इस प्रकार ध्रुवीय अणु के द्विध्रुव आघूर्ण की गणना की जा सकती है।

अणुओं के द्विध्रुव आघूर्ण को प्राप्त करने की विधि के अध्ययन के पश्चात् आइए अब हम इसके कुछ अनुप्रयोगों पर विचार करते हैं। इससे पहले आप निम्न बोध प्रश्न को हल करने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 10

समीकरण 6.11 का प्रयोग करते हुए यह प्रदर्शित कीजिए कि मोलीय ध्रुवण का मात्रक $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ है।

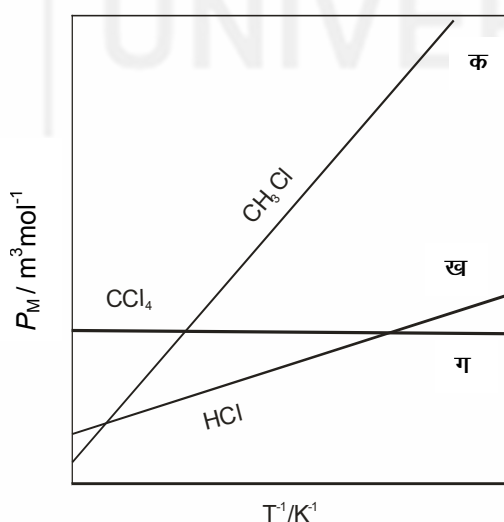
6.7.3 द्विध्रुव आघूर्ण के अध्ययन के अनुप्रयोग

सर्वप्रथम, आइए हम देखें कि द्विध्रुव आघूर्ण का अध्ययन ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणुओं को पुनः परिभाषित करने में हमारी कैसे सहायता करता है।

ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणु

अभी तक हमने अध्रुवी अणुओं को विद्युत ऋणात्मकता के आधार पर परिभाषित किया था। आइए, अब हम उनको एक दूसरे तरीके से परिभाषित करें। चित्र 6.12 में, CH_3Cl , HCl तथा CCl_4 के लिए P_M तथा $1/T$ के बीच आलेख क्रमशः (क), (ख) तथा (ग) द्वारा दिखाये गये हैं।

चित्र में आप देख सकते हैं कि CH_3Cl तथा HCl के लिए पूर्ण मोलीय ध्रुवण (P_M) $1/T$ के साथ बढ़ता है जैसा कि वक्र (क) तथा (ख) से प्रदर्शित किया गया है। इसका अर्थ यह है कि CH_3Cl तथा HCl के लिए प्रवणता परिमित तथा धनात्मक है। यह व्यवहार ध्रुवीय अणुओं का लक्षण है। चूंकि ध्रुवीय अणुओं के लिए P_M के $1/T$ के विपरीत आलेख की प्रवणता धनात्मक है, इसलिए समीकरण 6.13 के अनुसार ये अणु परिमित द्विध्रुव आघूर्ण वाले हैं। परन्तु, CCl_4 के लिए, मोलीय ध्रुवण सभी तापमानों के लिए एक समान है, जैसा कि चित्र 6.12 में वक्र (ग) से दिखाया गया है। चूंकि वक्र (ग) x-अक्ष के समांतर है, इसलिए इसकी प्रवणता शून्य है। ऐसे अणु अध्रुवी होते हैं।



चित्र 6.13: (क) CH_3Cl (ख) HCl (ग) CCl_4 के लिए P_M तथा $1/T$ के बीच खींच गया आलेख।

दूसरे शब्दों में, ध्रुवीय अणुओं के लिए मोलीय ध्रुवण तापमान के घटने से बढ़ता है, परन्तु अध्रुवी अणुओं के लिए मोलीय ध्रुवण तापमान पर निर्भर नहीं करता।

प्रतिशत आयनिक लक्षण

पिछले उपभाग में हमने द्विध्रुव आघूर्ण के आधार पर ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणुओं को परिभाषित किया। यहां यह समझना महत्वपूर्ण होगा कि द्विध्रुव आघूर्ण के मानों का प्रयोग करके, किसी ध्रुवीय अणु के प्रतिशत आयनिक लक्षण की गणना कैसे की जा सकती है। आइए, उदाहरण के लिए HCl अणु पर फिर से विचार करें जिसके लिए प्रेक्षित द्विध्रुव आघूर्ण ($\mu_{\text{प्रेक्षित}}$) = $3.57 \times 10^{-30} \text{ C m}$ है। परन्तु यदि अणु शत प्रतिशत आयनिक होता, तो आबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म को पूर्णतया क्लोरीन परमाणु पर होना चाहिए था। इस स्थिति में क्लोरीन पर $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ कूलॉम ऋण आवेश तथा हाइड्रोजन पर समान मात्रा का धन आवेश होना चाहिए था तथा हाइड्रोजन तथा क्लोरीन के बीच 127.5 पीकोमीटर की आबंध दूरी होनी चाहिए थी। अणु में वास्तव में हाइड्रोजन तथा क्लोरीन परमाणु पर आवेश $1e$ से कम होता है। हम पहले देख चुके हैं कि HCl इस स्थिति में द्विध्रुव आघूर्ण समीकरण 6.6 के प्रयोग से परिकलित किया जा सकता है तथा इसे $\mu_{\text{परिकलित}}$ द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$\begin{aligned}\mu_{\text{परिकलित}} &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \times 127.5 \times 10^{-12} \text{ m} \\ &= 20.42 \times 10^{-30} \text{ C m}\end{aligned}$$

अतः द्विध्रुव आघूर्ण के लिए प्रेक्षित तथा परिकलित मान समान नहीं हैं।

अब हम निम्न संबंध के प्रयोग से प्रतिशत आयनिक लक्षण की गणना कर सकते हैं:

$$\text{प्रतिशत आयनिक लक्षण} = \frac{\mu_{\text{प्रेक्षित}} \times 100}{\mu_{\text{परिकलित}}} \% \quad \dots(6.13)$$

$$\text{अतः HCl के लिए प्रतिशत आयनिक लक्षण} = \frac{3.57 \times 10^{-30} \text{ C m} \times 100}{20.42 \times 10^{-30} \text{ C m}} = 17.5\%$$

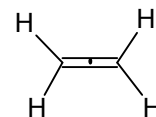
संरचना निर्धारण

अब तक हम केवल द्विपरमाणुक अणुओं पर विचार कर रहे थे। बहुपरमाणुक अणुओं में विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्ण भिन्न भिन्न होते हैं यहाँ ध्यान देने वाली बात यह है कि द्विध्रुव आघूर्ण एक सदिश राशि है तथा यह बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध आघूर्णों का सदिश योग होती है। आबंध आघूर्ण से हमारा अभिप्राय रासायनिक आबंध से संबंधित आघूर्ण से है। याद रहे कि किसी अणु में स्थायी द्विध्रुव आघूर्ण की अनुपस्थिति यह संकेत करती है कि या तो सभी उपस्थित आबंध अध्रुविय है अथवा अलग-अलग आघूर्णों का सदिश विधि से जोड़ शून्य हो जाता है। सममिति केन्द्र वाले अणुओं का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। अतः द्विध्रुव आघूर्ण का अध्ययन अणुओं के सही संरचना व ध्रुवणा का ज्ञात करने में सहायक होते हैं यदि हम द्विध्रुव आघूर्ण में मान पता हो।

द्विपरमाणुक अणुओं के लिए समीकरण 6.6 का प्रयोग करके द्विध्रुव आघूर्ण का परिकलन काफी हद तक सरल है। बहुपरमाणुक अणुओं में विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्ण भिन्न-भिन्न होते हैं। किसी पदार्थ का द्विध्रुव आघूर्ण, उसके आबंध आघूर्णों का सदिश योग होता है। H_2O तथा CO_2 जैसे सरल त्रिपरमाणुक अणुओं के लिए द्विध्रुव आघूर्ण की गणना, सदिश राशियों के योग के समांतर चतुर्भुज नियम के प्रयोग से की जा सकती है। इस विधि के द्वारा प्राप्त निम्नलिखित समीकरण दो द्विध्रुवों के बीच कोण (आबंध कोण) की गणना साहयक होत है :

किसी ध्रुवीय अणु में एक स्थायी द्विध्रुव होता है, परन्तु अध्रुवी अणु के लिए $\mu = 0$ होता है।

यदि किसी पदार्थ के अणु की संरचना में आप किसी विशेष बिन्दु से विपरीत दिशा में, समान दूरी पर समान समूह पाते हैं, तब उस संरचना में इस विशेष बिन्दु को सममिति केन्द्र कहा जाता है। एथिलीन अणु में एक सममिति केन्द्र है। इसकी संरचना में, वे परमाणु जो एक समान हैं तथा इस केन्द्र से समान दूरी पर हैं, एक ही प्रकार से दिखाए गए हैं।



एथिलीन: द्वि-आबंध के बीच में बिन्दु सममिति केन्द्र को दर्शाता है।

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta \quad \dots(6.14)$$

यहां μ त्रिपरमाणुक अणु का द्विध्रुव आघूर्ण, μ_1 और μ_2 दो आबंधों का आघूर्ण है। यदि μ_1 और μ_2 बराबर हों तो समीकरण 6.14 नम्न प्रकार से लिखा जा सकता है :

$$\cos\theta = \frac{\mu^2 - (2\mu_1^2)}{2\mu_1^2} \quad \dots(6.14)$$

इस प्रकार से द्विध्रुव आघूर्णों से प्राप्त आबंध कोण के परिकलित मान काफी हद तक सिद्धांतिक मानों से मेल खाते हैं। अतः द्विध्रुव आघूर्णों से त्रिपरमाणुक अणुओं की संरचना का पूर्वानुमान लगाया जा सकता है। आइए, अब हम कुछ सरल अणुओं के उदाहरण से इन अवधारणाओं को समझें।

अब हम जल तथा कार्बन डाइऑक्साइड के उदाहरणों पर गौर करते हैं:

- i) सर्वप्रथम हम कार्बन डाइऑक्साइड की संरचना पर विचार करेंगे। जैसा कि पहले बताया गया है, C = O आबंध का आबंध आघूर्ण ($\mu_{C=O}$) 7.67×10^{-30} C m कूलॉम मीटर है, परंतु कार्बन डाइऑक्साइड का द्विध्रुव आघूर्ण μ_{CO_2} शून्य होता है। इसका अर्थ यह है कि दोनों C = O आबंध आघूर्ण विपरीत दिशाओं में कार्य करते हैं और एक दूसरे को उदासीन कर देते हैं। इस कथन को प्रमाणित करने के लिए कार्बन डाइऑक्साइड के आबंध कोण θ की गणना समीकरण 6.14 द्वारा की जा सकती है :

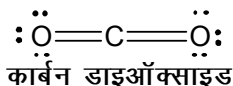
$$\cos\theta = \frac{\mu_{CO_2}^2 - 2\mu_{CO}^2}{2\mu_{CO}^2}$$

$$\text{या } \cos\theta = \frac{\mu_{CO_2}^2}{2\mu_{CO}^2} - 1$$

$$= \frac{(0 \text{ C m})^2}{2(7.67 \times 10^{-30} \text{ C m})^2} - 1 = -1$$

$$\theta = \cos^{-1}(-1)$$

$$= 180^\circ$$



कार्बन डाइऑक्साइड की संरचना में कार्बन परमाणु सममिति केन्द्र पर है।

अर्थात् कार्बन डाइऑक्साइड अणु रैखिक होता है। यहां यह बात भी ध्यान देने योग्य है कि इस अणु में सममिति केन्द्र होता है। अतः स्पष्ट रूप से इसका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होगा।

- ii) आइए, अब हम जल की संरचना का अध्ययन करें। जल के लिए आबंध आघूर्ण, μ_O तथा द्विध्रुव आघूर्ण, μ_{H_2O} का मान क्रमशः 5.02×10^{-30} C m तथा 6.14×10^{-30} C m कूलॉम मीटर है। हम आबंध कोण, θ की गणना पहले की तरह इस प्रकार कर सकते हैं :

$$\cos\theta = \frac{\mu_{H_2O}^2 - 2\mu_{OH}^2}{2\mu_{OH}^2}$$

$$\begin{aligned}
 \text{या } \cos \theta &= \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^2}{2\mu_{\text{OH}}^2} - 1 \\
 &= \frac{(6.14 \times 10^{-30} \text{ Cm})^2}{2 \times (5.02 \times 10^{-30} \text{ Cm})^2} - 1 \\
 &= -0.2520 \\
 \theta &= \cos^{-1}(-0.2520) = 104^\circ.36'
 \end{aligned}$$

अतः जल की संरचना कोणीय है।

कार्बन डाइऑक्साइड एवं जल की संरचना के संदर्भ में उपरोक्त निष्कर्ष बी.एस.ई. पी.आर. (valence shell electron pair repulsion) सिद्धांत के संगत है। आप बी.एस.ई.पी.आर. सिद्धांत के बारे में आगे की इकाई में पढ़ेंगे।

- iii) वी.एस.ई.पी.आर. सिद्धांत के आधार पर आगे की इकाई में यह बताया गया है कि बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड (जिसमें तीन आबंध युग्म होते हैं) की संरचना समतली त्रिकोणीय (triangular) होती है, जबकि अमोनिया (जिसमें तीन आबंध युग्म तथा एक एकाकी युग्म होता है) की संरचना त्रिसमनताक्ष पिरामिड (trigonal pyramidal) होती है। इन संरचनाओं तथा आघूर्णों के सदिश योग के आधार पर बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड के द्विध्रुव आघूर्ण को शून्य होना चाहिए जबकि अमोनिया का परिमित द्विध्रुव आघूर्ण होना चाहिए। बोरॉन ट्राइफ्लुओराइड तथा अमोनिया के प्रायोगिक द्विध्रुव आघूर्णों का मान क्रमशः शून्य तथा $4.871 \times 10^{-30} \text{ C m}$ कूलॉम मीटर होता है। इस प्रकार वी.एस.ई.पी.आर. सिद्धांत के आधार पर, इन अणुओं के निर्धारित आकार की उपयुक्तता सिद्ध हो जाती है।

बोध प्रश्न 11

क्या यह कहना सत्य है कि सल्फर डाइऑक्साइड एक रैखिक अणु है?

बोध प्रश्न 12

1.3.—डाइक्लोरोबेन्जीन के द्विध्रुव आघूर्ण गणना कीजिए यदि C—Cl का आबंध आघूर्ण 1.60 D है।

6.8 सारांश

इस इकाई में हमने आबंधन संरचना की कुछ मूल संकल्पनाओं के विषय में बताया है। हमारा विशेष ध्यान आयनी आबंधन पर रहा है। इसके अध्ययन के बाद आप रासायनिक आबंधन के निम्नलिखित पक्षों के विषय में जान गए हैं:

- विभिन्न कारकों जैसे कि प्रभावी नाभिकीय आवेश, आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन बंधुता और विद्युत ऋणात्मकता जो कि आबंधन की स्वभाव निर्धारित करते हैं।
- आयनी यौगिकों के मुख्य गुण जैसे आयनी त्रिज्या और जालक ऊर्जा।

- आबंधन के प्रकारों में सांतत्यक।
- आबंध बनाने वाले परमाणुओं की विद्युत् ऋणात्मकताओं के अंतर के कारण आबंध ध्रुवणा उत्पन्न होती है।
- द्विध्रुव आघूर्ण, आबंध की ध्रुवणा की माप है। यह पदार्थ के मोलीय ध्रुवण से संबंधित होती है।
- द्विध्रुव आघूर्ण, बी.एस.ई.पी.आर. (VSEPR) सिद्धांत की प्रागुक्तियों का समर्थन करता है।

6.9 अंत में कुछ प्रश्न

1. निम्न युग्मों में किसकी आयनन ऊर्जा अधिक है। अपने उत्तर की पुष्टि कीजिए।
क) K या Rb ख) Si या Cl
2. उत्कृष्ट गैसों की इलेक्ट्रॉन बंधुता धनात्मक क्यों होती है?
3. आप आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन बंधुता और विद्युत ऋणात्मकता के आधार पर एक आयनी यौगिक को किस प्रकार परिभाषित करेंगे?
4. आप आयनिक क्रिस्टल की ज्यामिति का पूर्वानुमान किस प्रकार करेंगे?
5. निम्न को परिभाषित कीजिए :
क) आयन-द्विध्रुव अन्योन्यक्रिया
ख) त्रिज्या अनुपात
ग) ध्रुवण
घ) ध्रुवण क्षमता और ध्रुवणता
ड.) जलयोजन ऊर्जा
6. निम्नलिखित युग्मों में से किसका अधिक गलनांक होगा?
क) NaCl या NaI
ख) NaCl या KCl
7. NaCl और CaCl_2 के बीच किसकी विलेयता अधिक होगी? समझाइए।
8. निम्नलिखित युग्मों से कौन अधिक ध्रुवणता है?
क) फ्लुओराइड आयन या आयोडाइड आयन
ख) O^{2-} या S^{2-}

9. निम्नलिखित के लिए कारण की व्याख्या कीजिए:

क) H^- आयन की आयनी त्रिज्या F^- से अधिक है।

ख) MnO का Mn_2O_7 से अधिक गलनांक है।

10. निम्नलिखित ऊर्जा मानों के द्वारा जो kJ mol^{-1} में दिए गए हैं, मैग्नीशियम क्लोराइड की जालक ऊर्जा की गणना कीजिए।

$$\Delta H_s(\text{Mg}) = 150; I(\text{Mg}) = 738; I(\text{Mg}^+) = 1450; \Delta H_d(\text{Cl}_2) = 242$$

$$E_A(\text{Cl}) = -348; \Delta H_f = -642$$

11. 500 pm पीकोमीटर की अंतरानाभिक दूरी पर सोडियम क्लोराइड अणु के द्विध्रुव आघूर्ण की गणना कीजिए (संकेत : मान लीजिए कि $q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)।

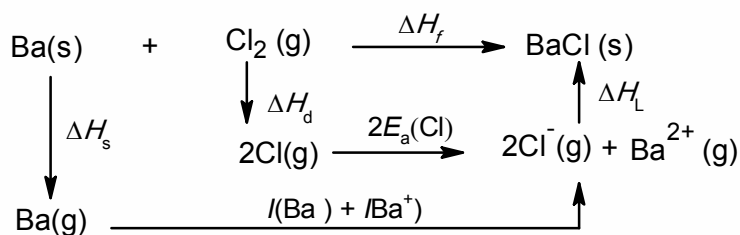
12. कार्बन टेट्राक्लोराइड का 293 K पर परावैद्युतांक 2.238 है। इसका घनत्व $1.595 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ है। इसके मोल्य ध्रुवण की गणना कीजिए। (संकेत : कार्बन टेट्राक्लोराइड का आण्विक संहति (द्रव्यमान) kg mol^{-1} में = 0.154)।

6.10 उत्तर

बोध प्रश्न

- Z^* के मान एक आवर्त में क्रमशः बढ़ते हैं; अर्थात् $Z_{\text{Ne}}^* > Z_{\text{Li}}^*$ इसलिए Li^+ का बनना, Ne^+ की अपेक्षा, आसान है।
- कार्बन एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करके C^- आयन बनाता है और एक स्थायी आधा भरा p^3 विन्यास बनाता है। नाइट्रोजन परमाणु का भी स्थायी विन्यास है, परन्तु एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने से यह कम स्थायी p^4 विन्यास बनाता है। अतः नाइट्रोजन का E_a कार्बन की तुलना में कम है।
- CS_2 में, C-S आबंध, सहसंयोजक है क्योंकि C और S दोनों की विद्युत ऋणात्मकताएं 2.5 हैं; अतः दोनों की विद्युत ऋणात्मकताओं में उत्तर शून्य है।
 - CO का आबंध सहसंयोजक है क्योंकि दोनों की विद्युत ऋणात्मकताओं में उत्तर 1.7 से कम है।
 - NaF में, Na-F आबंध आयनी है, क्योंकि दोनों परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता उत्तर 1.7 से अधिक है।
- बेन्ज़ीन अध्रुवी विलायक है और जल की तरह धनायनों और ऋणायनों के चारों ओर विलायकयोजित नहीं होता है।
- CaO को त्रिज्या अनुपात $r_+/r_- = 99/140 = 0.707$ है। अतः उपसहसंयोजन संख्या 6 होगी अतः इसकी NaCl संरचना जैसी होगी यानि कि अष्टफलकीय।

6. i) BaCl_2 के निर्माण के लिए बॉर्न-हाबर चक्र :



- ii) $\text{LiF} > \text{LiCl} > \text{LiBr} > \text{LiI}$

जालक ऊर्जा बढ़ती है अगर ऋणायन का आकार घटता है। इन यौगिकों में ऋणायनों के आकारों का निम्न क्रम है: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

7. KCl का विलायकयोजन पूर्ण उष्मा को निम्न प्रकार से परिकलित कर सकते हैं

$$H_{\text{hyd}} = -322 + (-363) + -685 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अतः विलयन की पूर्ण उष्मा

$$H_{\text{sol}} = -685 - (-715) = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

यह मान दर्शाता है कि यहां विलायक योजन प्रक्रिया उष्माशोषी परिवर्तन है। यही कारण है कि जब KCl को जल में घोलते हैं तो विलयन का तापमान कम हो जाता है।

8. i) क्लोराइड आयन क्योंकि इसका आकार फ्लुओराइड आयन से बड़ा है।
 ii) Sn^{4+} प्रकार के यौगिकों जिनमें Sn^{4+} आयन हैं वे प्रमुखता से सहसंयोजी लक्षण रखते हैं। अतः SnCl_4 का गलनांक SnCl_2 से कम होगा।
9. आयोडीन या हाइड्रोजन पर आवेश, $q = \mu/r$

$$\begin{aligned}
 &= [0.44 \text{ D} \times 3.336 \times 10^{-30} \text{ C m / 1 D}] / 162.0 \times 10^{-12} \text{ m} \\
 &= 9.118 \times 10^{-21} \text{ C.}
 \end{aligned}$$

इलेक्ट्रॉन पर आवेश ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) की तुलना में यह आवेश कम है।

$$= 9.118 \times 10^{-21} \text{ C} / [1 \text{ e} / 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}] = 0.057 \text{ e}$$

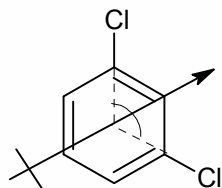
अतः HI अणु H पर आंशिक आवेश $+0.057 \text{ e}$ और I पर -0.057 e हैं। यह एक इलेक्ट्रॉन आवेश से काफी कम है, अतः HI में आवेशों का पूर्ण रूप से पृथक्करण नहीं होता है। उपभाग 6.7.1 के अधिक जानकारी के लिए देखें।

10. M और ρ के मात्रक क्रमानुसार kg mol^{-1} और kg m^{-3} हैं। आपेक्षिक विद्युतशीलता एक वीमारहित राशि है।

समीकरण 6.9 में इनको स्थापित करने पर

$$P_M = \frac{\text{kg mol}^{-1}}{\text{kg m}^{-3}} = \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

11. सही नहीं है, यह द्विध्रुव आघूर्ण का परिमित मान रखता है क्योंकि SO_2 अणु कोणीय है।
12. 1,3-डाइक्लोरोबेन्जीन की संरचना पर विचार करें।



C-Cl आबंधों के बीच आबंध कोण 120°

1,3-डाइक्लोरोबेन्जीन की संरचना C-Cl आबंध के बीच 120° का आबंध कोण दर्शाती है। समीकरण 6.14 का उपयोग करके 1,3-डाइक्लोरोबेन्जीन के द्विध्रुव आघूर्ण की गणना की जा सकती है।

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta$$

$$\mu^2 = 2(1.6)^2 + 2 \times 1.60 \times 1.60 \times \cos 120^\circ$$

$$= 5.12 + 5.12(-0.5) = 2.56 \text{ D}$$

$$\mu = \sqrt{2.56 \text{ D}} = 1.60 \text{ D} (\mu_{\text{प्रक्षिप्त}} = 1.48 \text{ D})$$

अंत में कुछ प्रश्न

- क) $I(\text{K}) > I(\text{Rb})$ क्योंकि K के 4s इलेक्ट्रॉन को, जो नाभिक के पास हैं, Rb के 5s इलेक्ट्रॉन की अपेक्षा त्यागना अधिक मुश्किल है।
ख) $I(\text{Cl}) > I(\text{Si})$ सिलिकॉन की अपेक्षा क्लोरीन के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों पर प्रभावी नाभिकीय आवेश अधिक है।
- यदि पूर्ण रूप से भरे कक्षकों के स्थायी विन्यास में एक इलेक्ट्रॉन का योग हो तो यह इलेक्ट्रॉन $(n+1)s$ कक्षक में जाएंगे।
- यदि एक कम I का मान का तत्व एक ऐसे तत्व से संयोग करे, जिसका E_a मान अधिक ऋणात्मक हो तो एक आयनी यौगिक बनता है। दो तत्व, जिनकी विद्युत ऋणात्मकता का अन्तर 1.7 से अधिक है, आयनी यौगिक बनाते हैं।
- त्रिज्या अनुपात का उपयोग करके जालक ज्यामिति का पूर्वानुमान कर सकते हैं।
- i) Na^+ जैसे, आयन का जल जैसे ध्रुवीय अणु के साथ अनुबंधन को आयन-ध्रुव अन्योन्यक्रिया कहते हैं।
ii) त्रिज्या अनुपात: आयनी यौगिक में, धनायन की त्रिज्या, r_+ को ऋणायन की त्रिज्या, r_- के विभाजन से प्राप्त होती है।
iii) ऋणायन की आदर्श गोलीय आकृति के विरूपण को ध्रुवण कहते हैं।

- iv) ऋणायन का किस सीमा तक विरूपित होगा वह धनायन की विरूपण क्षमता यानि कि ध्रुवण क्षमता कहलाती है और ऋणायन का विरूपण किस सरलता होता है उसे से आयन की ध्रुवणता कहते हैं।
- v) जल योजन ऊर्जा, ऊर्जा का वह मात्रा है जो एक मोल आयन को जल में घोल कर अनंत तक तनु विलयन बनाने से उत्पन्न होती है।
6. जैसा कि हमें पता है कि गलनांक प्रक्रम में शक्तिशाली आयनी आकर्षण पर काबू पाने की आवश्यकता पड़ती है जिससे द्रव प्रावस्था में आयन स्वतंत्र रूप से गतिमान हो सके। छोटे आयनों में अंतराआयनी दूरी कम होने से उनके बीच अधिक आकर्षण होगा। अतः आयनों के बीच जितना अधिक आकर्षण होगा उतना ही आयनी यौगिकों का अधिक गलनांक होगा। अतः NaCl का (क) और (ख) दोनों में ही अधिक गलनांक होगा। क्यों कि NaCl और NaI युग्म में I^- आयन की त्रिज्या Cl^- आयन से अधिक है। NaCl और KCl युग्म में Na^+ आयन की तुलना में K^+ आयन की त्रिज्या अधिक है।
7. $CaCl_2$ की तुलना में NaCl की अधिक विलेयता होती है। इसे जालक ऊर्जा की मानों से समझा जा सकता है। NaCl की जालक ऊर्जा -787 और $CaCl_2$ की $-2258 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। अधिक जालक ऊर्जा का तात्पर्य है कि क्रिस्टल जालक को तोड़ने में अधिक ऊर्जा की आवश्यकता होगी।
8. बड़े आकार का आयन अधिक सरलता से ध्रुवण होता है अतः I^- और S^{2-} आयन अधिक ध्रुवणता है।
9. क) H^- आयन के संयोजकत इलेक्ट्रॉनों पर प्रभावी नाभिकीय आवेश F^- आयन से कम होता है।
- ख) इसकी फायन्स के प्रथम नियम से व्याख्या कर सकते हैं। Mn (II) ऑक्साइड आयनी क्रिस्टल जालक बनाता है (Mn पर $2+$ आवेश है), जबकि Mn (VII) ऑक्साइड व्यवहार में सहसंयोजक है (Mn पर $3+$ से अधिक आवेश है)
10. जालक ऊर्जा की गणना के लिए बॉर्न-हावर चक्र का उपयोग कीजिए।

$$MgCl_2 \text{ की जालक ऊर्जा} = -2524 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$11. \quad 1.602 \times 10^{-19} \text{ (C)} \times 500 \times 10^{-12} \text{ (m)} \\ = 8.010 \times 10^{-29} \text{ C m}$$

$$12. \quad \text{इसकी आण्विक संहति } 0.154 \text{ kg mol}^{-1} \text{ है।}$$

$$P_M = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \times \frac{M}{\rho} \\ = \frac{2.238 - 1}{2.238 + 1} \times \frac{0.154 \text{ kg mol}^{-1}}{1.595 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} \\ = 2.820 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

सहसंयोजक आबंध

इकाई की रूपरेखा

7.1 प्रस्तावना उद्देश्य	7.4 आण्विक ज्यामिति : संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत केवल आबंध युग्म युक्त केन्द्रीय परमाणु आबंध युग्म तथा एकाकी युग्म युक्त केन्द्रीय परमाणु बहुआबंध युक्त केन्द्रीय परमाणु
7.2 सहसंयोजक आबंध का क्लासिकी सिद्धांत सहसंयोजक आबंध की लूइस संकल्पना लूइस संरचनाएँ लिखना फार्मल आवेश: मुख्य लूइस संरचना ज्ञात करना उपसहसंयोजक आबंध	7.5 सारांश 7.6 अंत में कुछ प्रश्न 7.7 उत्तर
7.3 सहसंयोजक यौगिकों के अभिलक्षण आबंध के प्राचल	

7.1 प्रस्तावना

पिछली इकाई में आपने आयनिक आबंध के बारे में पढ़ा, जो कॉसेल के सिद्धांत के अनुसार तब बनता है जब आबंध बनने के प्रक्रम में एक परमाणु से एक या अधिक इलेक्ट्रॉन दूसरे परमाणु पर स्थानांतरित हो जाते हैं। परन्तु एक बहुत बड़ी संख्या में रासायनिक पदार्थ आयनिक प्रकृति के नहीं हैं। जी.एन. लूइस ने सुझाया कि कोई भी परमाणु इलेक्ट्रॉनों का साझा करके स्थायी नोबेल गैस इलेक्ट्रॉन विन्यास प्राप्त करके सहसंयोजक आबंध बनाता है। इस इकाई में आप सहसंयोजक आबंध के निर्माण और सहसंयोजक अणु की लूइस संरचना को लिखने के विषय में सीखेंगे। संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (वी.एस.ई.पी.आर.) जो अणुओं के आकार की व्याख्या करता है उसकी विस्तारपूर्वक व्याख्या की गई है। सहसंयोजक आबंध के प्राचलों (पैरामीटर) जैसे आबंध लंबाई और दृढ़ता तथा सहसंयोजक यौगिकों द्वारा प्रदर्शित गुणों की भी यहां चर्चा करेंगे।

स्थायी उत्कृष्ट गैस विन्यास की प्राप्ति पर आधारित कॉसेल और लूइस की रासायनिक आबंधन की क्लासिकी धारणाओं के अतिरिक्त क्वांटम यांत्रिक धारणा पर आधारित रासायनिक आबंध बनने के प्रक्रम को समझाने के लिए दो नए सिद्धांत सामने आए।

ये आधुनिक सिद्धांत जो संयोजकता आबंध सिद्धांत तथा आणविक कक्षक सिद्धान्त कहलाते हैं, इनका वर्णन आगे की दो इकाइयों में किया जाएगा।

उद्देश्य

इस इकाई के अध्ययन के पश्चात आप:

- ❖ सहसंयोजक आबंध को परिभाषित कर सकेंगे तथा सहसंयोजक आबंध के अभिलक्षणों को बता सकेंगे;
- ❖ सहसंयोजक यौगिकों के गुणों की तुलना आयनिक यौगिकों के गुणों से कर सकेंगे;
- ❖ सहसंयोजक आबंध के निर्माण की लूइस धारणा का वर्णन कर सकेंगे;
- ❖ सरल अणुओं तथा आयनों की लूइस संरचनाएँ बना सकेंगे;
- ❖ सरल अणुओं तथा आयनों में विभिन्न परमाणुओं पर फॉर्मल आवेश को परिभाषित कर पाएँगे तथा गणना कर सकेंगे;
- ❖ सहसंयोजक आबंध के पैरामीटर जैसे आबन्ध लम्बाई, आबन्ध प्रबलता और आबन्ध ऊर्जा को समझा पाएँगे;
- ❖ संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धान्त के अभिग्रहितों का वर्णन कर पाएँगे; तथा
- ❖ संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धान्त के आधार पर अणुओं की आकृति का अनुमान लगा पाएँगे।

7.2 सहसंयोजक आबंध का क्लासिकी सिद्धान्त



Gilbert N. Lewis (1875-1946)

आपने पूर्व इकाई में पढ़ा कि कॉसेल ने आयनिक आबन्ध के निर्माण के सिद्धांत को प्रतिपादित किया। उस सिद्धान्त के अनुसार, आबन्ध का निर्माण एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर इलेक्ट्रॉन के स्थानांतरित होने से होता है। इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण इस प्रकार होता है कि आबंधन में सम्मिलित होने वाले परमाणु स्थायी उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त कर लेते हैं। कॉसेल की तरह, जी.एन.लूइस ने माना कि परमाणु आबंध बनाने की प्रक्रिया में उत्कृष्ट गैसों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त करते हैं। यद्यपि, उन्होंने प्रतिपादित किया कि दो परमाणुओं के मध्य “इलेक्ट्रॉन युग्म का साझा” (sharing of a pair of electrons) का अर्थ सहसंयोजक आबंध द्वारा स्थायी इलेक्ट्रॉनिक संरचना प्राप्त करना है। यह साझित इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं के स्थायित्व में योगदान करता है। आइए अब हम सहसंयोजक आबंध की लूइस संकल्पना को समझते हैं।

7.2.1 सहसंयोजक आबंध की लूइस संकल्पना

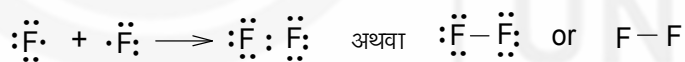
सहसंयोजक आबंध युक्त अणु का सरलतम उदाहरण द्विपरमाणुक हाइड्रोजन अणु (H_2) है, तथा इसका बनना निम्नानुसार दर्शाया जा सकता है।



दो हाइड्रोजन परमाणुओं में सहसंयोजक आबंध का बनना

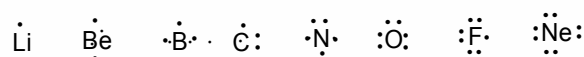
इस निरूपण में दोनों हाइड्रोजन परमाणु अपने-अपने संयोजकता इलेक्ट्रॉन का साझाकर एक साझित इलेक्ट्रॉन युग्म बनाते हैं। यह साझित इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं के संयोजकता कोश ($1s$ कक्षक) में एक इलेक्ट्रॉन युग्म उपलब्ध कराता है। हम कह सकते हैं कि दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं का उत्कृष्ट गैस हीलियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास है। साझित इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण उत्पन्न इलेक्ट्रॉन घनत्व दोनों नाभिक के मध्य सान्द्रित है। दोनों नाभिकों के मध्य विद्यमान ऋणावेशित इलेक्ट्रॉन अभ्र तथा धानावेशित नाभिकों का आकर्षण दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं के मध्य आबंधन के लिए उत्तरदायी है तथा इसके फलस्वरूप H_2 अणु बनता है। साझित इलेक्ट्रॉन युग्म **आबंधन युग्म (bonding pair)** कहलाता है। दोनों परमाणुओं के मध्य इस साझित इलेक्ट्रॉन युग्म को परमाणुओं के मध्य एक रेखा द्वारा दर्शाया जाता है। इस प्रकार, हाइड्रोजन अणु में सहसंयोजक आबंध को $H-H$ के रूप में दर्शाते हैं।

अनेक इलेक्ट्रॉन वाले परमाणुओं में केवल संयोजकता इलेक्ट्रॉन आबंधन में प्रयुक्त होते हैं। उदाहरणार्थ, फ्लुओरीन परमाणुओं के मध्य आबंधन से एक फ्लुओरीन अणु के बनने में फ्लुओरीन परमाणु के $2p$ कक्षक का अयुग्मित इलेक्ट्रॉन साझे में भाग लेता है। संयोजकता कोश के अन्य इलेक्ट्रॉन ($2s$ तथा बचे हुए) फ्लुओरीन परमाणुओं पर एकल युग्म के रूप में रहते हैं। इस प्रकार एक फ्लुओरीन परमाणु पर तीन एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म रहते हैं। निम्न ऊर्जा के आन्तरिक $1s$ इलेक्ट्रॉन आबंध बनाने में प्रयुक्त नहीं होते हैं तथा ये नाभिक के समीप रहते हैं। F_2 अणु का बनना निम्नलिखित रूप में दर्शाया जा सकता है :



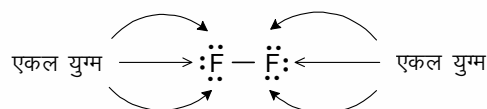
अनेक इलेक्ट्रॉन वाले परमाणुओं के मध्य सहसंयोजी आबंध का बनना

आप यहाँ देखेंगे कि परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक आबंध के बनने को दर्शाने के लिए हमने लूइस इलेक्ट्रॉन-बिन्दु प्रतीक प्रयुक्त किए हैं। एक परमाणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉन दर्शाने के लिए ये प्रतीक जी.एन.लूइस द्वारा दिए गये इसीलिए ये **लूइस प्रतीक (Lewis symbol)** कहलाते हैं। इन प्रतीकों में तत्व के प्रतीक के चारों ओर परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को बिन्दुओं द्वारा दर्शाया जाता है। द्वितीय तथा तृतीय आवर्त के तत्वों के लूइस प्रतीक निम्नलिखित हैं।



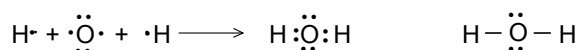
एक अणु में एकल एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केवल एक ही परमाणु से सम्बन्धित होते हैं और **अनाबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म (nonbonding electron pair)** भी कहलाते हैं। ये

इलेक्ट्रॉन युग्म सीधे आबंध बनाने में भाग नहीं लेते परन्तु अणु के आकार को प्रभावित करने में इनका प्रमुख योगदान होता है।



हमने दो समपरमाणवीय अणुओं के उदाहरण लिए हैं जिनमें दो समान परमाणुओं के मध्य आबंधन से अणु बनता है। हम दो भिन्न परमाणुओं के मध्य बने आबंधन वाले अणु का उदाहरण लें, जैसे ऑक्सीजन तथा हाइड्रोजन से जल के अणु का बनना। ऑक्सीजन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^4$ तथा हाइड्रोजन का $1s^1$ है। क्योंकि संयोजकता इलेक्ट्रॉन आबंध बनाने में प्रयुक्त होते हैं अतः ऑक्सीजन परमाणु अयुग्मित $2p$ इलेक्ट्रॉन तथा हाइड्रोजन के $1s$ इलेक्ट्रॉन आबंध बनाने में प्रयुक्त होते हैं। ऑक्सीजन परमाणु के आन्तरिक $2p$ इलेक्ट्रॉन आबंधन में भाग नहीं लेते हैं।

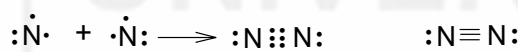
आबंधन को निम्न प्रकार से दर्शाया जा सकता है।



भिन्न परमाणुओं के मध्य आबंधन

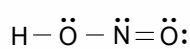
बहुआबन्ध

दो परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म का साझा एकल सहसंयोजक आबन्ध को निरूपित करता है। इसे **एकल आबंध** कहते हैं। कई अणुओं में परमाणु पूर्ण अष्टक (उत्कृष्ट गैस विन्यास) प्राप्त करने के लिए एक से अधिक इलेक्ट्रॉन युग्मों का साझा करते हैं। दो इलेक्ट्रॉन युग्मों के साझे से **द्विआबंध** बनता है तथा तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों के साझे से **त्रिआबंध** बनता है। उदाहरणार्थ, नाइट्रोजन के पास 5 संयोजकता इलेक्ट्रॉन हैं तथा उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त करने के लिए इसे तीन इलेक्ट्रॉनों का साझा करना पड़ेगा। इस प्रकार, N_2 अणु में दो नाइट्रोजन परमाणुओं के मध्य त्रिआबंध होता है।

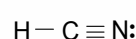


त्रिआबन्ध युक्त नाइट्रोजन अणु

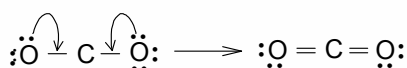
द्विआबन्ध तथा त्रिआबन्ध **बहुआबंध** (multiple bond) भी कहलाते हैं। नाइट्रस अम्ल, HNO_2 में एक $N=O$ द्विआबंध है, तथा हाइड्रोजन सायनाइड, HCN में एक $C \equiv N$ त्रिआबन्ध है। एक अणु में एक से अधिक बहुआबंध हो सकते हैं, उदाहरणार्थ, कार्बन डाइऑक्साइड में, केन्द्रीय कार्बन परमाणु दो ऑक्सीजन परमाणुओं से द्विआबंध द्वारा जुड़ा है।



द्विआबंध युक्त नाइट्रस अम्ल HNO_2



त्रिआबंध युक्त हाइड्रोजन सायनाइड HCN



CO_2 अणु में दो द्विआबंध

असंतृप्त हाइड्रोकार्बनों, एथिलीन तथा ऐसीटिलीन में बहुआबंध का बनना नीचे दर्शाया गया है।



एथिलीन में द्विआबंध

ऐसीटिलीन में त्रिआबंध

परमाणुओं के मध्य बहुआबंध बनने के फलरूप अन्तरापरमाणुक दूरी (आबंध लम्बाई) घटती है। इसलिए N_2 (जिसमें दो नाइट्रोजन परमाणु त्रिआबंध से आबन्धित हैं) में एकल आबंध लम्बाई (147 pm) की तुलना में आबंध लम्बाई काफी कम (110 pm) है। सामान्यतः जैसे-जैसे साझित इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या बढ़ती है आबंधित परमाणुओं के मध्य की दूरी घटती है। अणु जिनमें एकल, द्वि- या त्रि-आबंध हैं, में औसत N-N आबंध लम्बाई निम्न प्रकार है।

N-N (147 pm)

N=N (124 pm)

N≡N (110 pm)

किसी अणु के विभिन्न परमाणुओं के बीच एकल, द्वि- अथवा त्रि-आबंधों का निरूपण उसकी लूइस संरचना द्वारा सरल हो जाता है। लूइस संरचना किस प्रकार लिखी जाती है इसकी चर्चा अगले उपभाग में की गई है। आगे अध्ययन से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर लिखने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 1

निम्नलिखित अणुओं की इलेक्ट्रॉन बिन्दु संरचना बनाइए तथा आबन्ध का प्रकार (एकल, द्वि- या त्रि-आबंध) पहचानिए।

फॉस्फीन, ब्रोमीन, फॉर्मिलिहाइड तथा कार्बन मॉनोऑक्साइड

7.2.2 लूइस संरचनाएँ लिखना

सरल द्विपरमाणुक या त्रिपरमाणुक अणुओं के लिए आबंध का बनना दिखाना बहुत सरल और सीधा है जैसा कि ऊपर प्रदर्शित किया गया है। हम बड़े बहुपरमाणुक अणुओं या आयनों में आबंध बनना कैसे दिखाते हैं? इसके लिए हमें जानने की आवश्यकता है कि कैसे लूइस संरचनाओं को लिखा जाए जो अणु या आयन में परमाणुओं की तुलनात्मक स्थिति के बारे में जानकारी देती हैं और कौन से परमाणु आपस में बंधे हैं। परन्तु ये अणु की त्रिआयामी आकृति (three-dimensional shape) को इंगित नहीं करती है।

बहुपरमाणुक अणुओं या आयनों की लूइस संरचनाओं को लिखने हेतु निम्नलिखित दिशा निर्देशों का अनुसरण किया जा सकता है।

चरण-1

पहला चरण अणु या आयन में उपस्थित संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या को गिनना है। मुख्य समूह के किसी तत्व के लिए संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या वही होती है जो आवर्त सारणी में उसके कॉलम की संख्या है (अथवा आई यू पी ए सी, IUPAC समूह संख्याओं के मामले में उनके कॉलम का अंतिम अंक)। कुल संख्या ज्ञात करने के लिए सभी परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को जोड़ लिया जाता है।

बहुपरमाणुक ऋणायनों के लिए, कुल संख्या में उन पर उपस्थित आवेश को कुल संख्या में जोड़ा जाता है और धनायनों के लिए कुल संख्या में से धन आवेशों को घटा दिया जाता है।



ऋणायन की लूइस संरचना

सामान्यतः परमाणुओं की मात्रा एक संरचना संभव होती है। परन्तु कुछ मामलों में दो या अधिक संभावित चित्र दिए जाते हैं। ऐसे मामलों में फिर सही संरचना का चयन करने के लिए भौतिक और रासायनिक गुणों को उपयोग में लाया जाता है।

बहुपरमाणिक आयनों की लूइस संरचनाओं को कोष्ठकों में लिखना याद रखें तथा बाहर दायीं ओर ऊपर आवेश को दर्शाएँ (जैसा कि हाशिए में दिखाया गया है।)

चरण-2

अगले चरण में यौगिक की संरचना का ढाँचा लिखना होता है और आबंधित परमाणुओं को एक दूसरे के पास लिखा जाता है। यह सब करने के लिए हमें अणु या आयन के केन्द्रीय परमाणु तय करने पड़ेंगे। केन्द्रीय परमाणु सामान्यतः स्पीशीज़ का सबसे कम विद्युत् ऋणात्मक परमाणु होता है। हाइड्रोजन परमाणु एक अपवाद है, क्योंकि यह किसी भी अणु का केन्द्रीय परमाणु नहीं होता है। इसी प्रकार अणु की लूइस संरचना में फ्लूओरीन परमाणु भी किनारे पर स्थित रहते हैं।

चरण-3

चूँकि परमाणु कम से कम एकल आबंध से अवश्य जुड़े रहते हैं, अतः केन्द्रीय परमाणु को चारों ओर स्थित परमाणुओं से एकल सहसंयोजक आबंधों से जोड़ दें। चरण 1 में प्राप्त कुल संयोजकता इलेक्ट्रॉनों में से प्रत्येक आबंध के दो संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को घटा दीजिए और शेष बचे इलेक्ट्रॉनों को (युग्मों में) केन्द्रीय परमाणु (या परमाणुओं) के चारों ओर स्थित परमाणुओं में वितरित कर दीजिए। अष्टकों को पूरा करते समय साझा किए गए इलेक्ट्रॉनों को आबंधित दोनों परमाणुओं के साथ गिनिए।

चरण-4

कुल संयोजकता इलेक्ट्रॉनों में से अब तक वितरित इलेक्ट्रॉनों को घटाकर शेष इलेक्ट्रॉनों को युग्मों में केन्द्रीय परमाणु या परमाणुओं में वितरित कर दें। यह वितरण पहले बाहरी परमाणुओं और फिर केन्द्रीय परमाणु पर किया जाता है।

चरण-5

यदि केन्द्रीय परमाणु पर 8 से कम इलेक्ट्रॉन हैं तो यह बहुआबंध (आबंधों) की उपस्थिति इंगित करता है। यदि केन्द्रीय परमाणु पर अष्टक से दो इलेक्ट्रॉन कम हैं, तो एक द्विआबंध हो सकता है और यदि चार इलेक्ट्रॉनों की कमी है तो फिर त्रिआबंध या दो द्विआबंध हो सकते हैं। केन्द्रीय परमाणु का अष्टक, आस-पास परमाणुओं से एक या अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों को लेकर द्वि- या त्रि-आबंध बनाकर, जैसी आवश्यकता हो, पूरा किया जा सकता है।

चरण-6

यह चरण तब लागू किया जाता है जब सभी परमाणुओं ने अपने अष्टक (H के लिए युग्म) पूरे कर लिए हैं और कुछ संयोजकता इलेक्ट्रॉन अभी भी बच गए हैं। बचे हुए इलेक्ट्रॉन केन्द्रीय परमाणु के साथ लगा दिए जाते हैं, भले ही उस पर 8 से अधिक इलेक्ट्रॉन हो जाएँ। (तीसरे या उच्च आवर्तों के परमाणु 8 से अधिक इलेक्ट्रॉनों को समायोजित कर सकते हैं।)

आइए अब उदाहरण लेकर इन दिशानिर्देशों को स्पष्ट करें।

उदाहरण 1 : कार्बन डाइऑक्साइड (CO_2)

चरण 1 : संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या

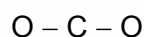
$$4(\text{C}) + (2 \times 6) (\text{O}) = 16$$

चरण 2 : संरचना का ढाँचा



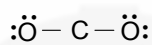
(यहाँ C केन्द्रीय परमाणु है, क्योंकि इसकी विद्युत्ऋणात्मकता O से कम है)

चरण 3 : परमाणुओं के मध्य एकल आबंध बना दें और शेष इलेक्ट्रॉनों को गिन लें।

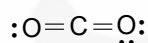


$$\text{शेष संयोजकता इलेक्ट्रॉन } 16 - (2 \times 2) = 12$$

चरण 4 : परमाणुओं के अष्टक पूरे करने के लिए शेष संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को उनके ऊपर (किनारे से अंदर की ओर) वितरित कर दें।



चरण 5 : केन्द्रीय कार्बन परमाणु पर चार इलेक्ट्रॉन हैं। अष्टक के लिए इसमें 4 इलेक्ट्रॉन कम हैं। हम दो एकाकी युग्मों (प्रत्येक O परमाणु से एक) को केन्द्रीय C परमाणु पर ले जाकर दो द्विआबंध बनाते हैं।



यह CO_2 अणु की वांछित लूइस संरचना देता है।

उदाहरण 2 : सल्फर टेट्राफ्लोराइड (SF_4)

2

चरण 1 : संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या

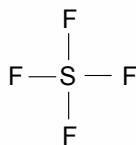
$$6 (\text{S}) + (4 \times 7) (\text{F}) = 34$$

चरण 2 : संरचना का ढाँचा :



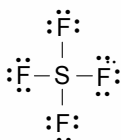
(क्योंकि S की विद्युत्ऋणात्मकता F की अपेक्षा कम है, अतः यह केन्द्रीय परमाणु है।)

चरण 3 : परमाणुओं के मध्य एकल आबंध बनाइए; शेष इलेक्ट्रॉनों की गणना और वितरण कीजिए।



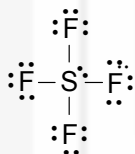
$$\text{शेष संयोजकता इलेक्ट्रॉन} = 34 - (2 \times 4) = 26$$

चरण 4 : शेष संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को परमाणुओं के अष्टक पूरा करने हेतु उन पर वितरित कर दें (किनारों से अंदर की ओर एक आबंध बनाएँ और तीन इलेक्ट्रॉन युग्म जोड़ दें।



चरण 5 : इस चरण की आवश्यकता नहीं है, क्योंकि केन्द्रीय परमाणु का अष्टक पूर्ण है।

चरण 6 : सभी परमाणुओं के अष्टकों को पूरा करने के बाद हमारे पास अभी भी दो इलेक्ट्रॉन (एक एकाकी युग्म) बचा हुआ है। इसे केन्द्रीय S परमाणु पर रख देते हैं। हमें निम्न लूइस संरचना प्राप्त होती है।



लूइस संरचना लिखने के दिशानिर्देशों को आप कई अन्य अणुओं के लिए लिख कर अभ्यास कर सकते हैं तथा याद रख सकते हैं। निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देकर आप कुछ अणुओं की लूइस संरचनाएं लिखने का प्रयास कर सकते हैं।

बोध प्रश्न 2

निम्नलिखित अणुओं और आयनों की लूइस संरचनाएँ बनाएँ।

(i) HNO_3 (ii) CO_3^{2-} (iii) NH_4^+

7.2.3 फॉर्मल आवेश – मुख्य लूइस संरचना ज्ञात करना

यदि दो संरचनाओं के कम से कम फॉर्मल आवेश समान हैं तो उस संरचना को सही माना जाएगा जिसमें ऋण आवेश अधिक विद्युत् ऋणात्मक परमाणु पर है।

आपने सीखा है कि लूइस संरचनाएँ अणु या आयन में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के वितरण को दर्शाती हैं। हो सकता है कि कुछ अणुओं के लिए एक से अधिक संरचनाएँ लिखना संभव हो, जिनमें से प्रत्येक अष्टक नियम के सुसंगत हो। प्रश्न यह उठता है कि इस केस में किस संरचना को सही माना जाए? मुख्य संरचना लिखने के लिए हम फॉर्मल आवेशों (formal charges) का उपयोग कर सकते हैं। **फॉर्मल आवेश** एक परिकल्पित मात्रा है। यह अणु पर दिखने वाले आवेश की वह मात्रा है जो इलेक्ट्रॉनों को एक विशेष ढंग से गिनने पर दिखाई देती है। फॉर्मल आवेश की संकल्पना निम्नलिखित तीन पूर्वानुमानों पर आधारित है :

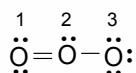
- (i) सभी आबंधन इलेक्ट्रॉनों का समान रूप से सभी आबंधित परमाणुओं के मध्य साझा किया जाता है, भले ही उनकी विद्युत् ऋणात्मकताएँ कुछ भी हों।
- (ii) आबंधित परमाणु पर एकाकी युग्म (यदि है) उसी परमाणु का माना जाता है।
- (iii) सभी परमाणुओं पर फॉर्मल आवेशों का योग स्पीशीज़ पर उपस्थित वास्तविक आवेश के बराबर होना चाहिए; अणुओं के लिए यह शून्य तथा किसी आयन के लिए यह उस आयन के आवेश के बराबर होता है।

इन पूर्वानुमानों के आधार पर किसी अणु में किसी परमाणु पर फॉर्मल आवेश को निम्नलिखित सूत्र से परिकलित किया जा सकता है।

$$\text{फॉर्मल आवेश} = \text{परमाणु पर संयोजकता इलेक्ट्रॉन} - \text{बिना साझा किए इलेक्ट्रॉनों की संख्या} - \text{आबंधन युग्मों की संख्या}$$

आइए सूत्र का उपयोग समझने के लिए एक उदाहरण लें।

1. ओजोन की एक लूइस संरचना नीचे दी गई है। अणु के विभिन्न परमाणुओं पर फॉर्मल आवेश का परिकलन करें।



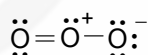
हल : आइए परमाणुओं को बायीं ओर से शुरू करके 1, 2 और 3 संख्याओं से लेबल (चिन्हित) कर दें और सूत्र के अनुसार प्रत्येक पर फॉर्मल आवेश की गणना करें।

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 1)} = 6 - 4 - 2 = 0$$

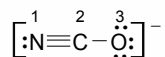
$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 2)} = 6 - 2 - 3 = 1$$

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 3)} = 6 - 6 - 1 = -1$$

सभी परमाणुओं में फॉर्मल आवेश का योग शून्य आता है जैसा कि आवश्यक है और फॉर्मल आवेशों सहित अणु को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है।



2. आइए एक अन्य उदाहरण लें, और एक आयन के परमाणुओं पर फॉर्मल आवेशों का परिकलन करें। सायनेट आयन की लूइस संरचना निम्नलिखित है:



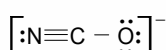
हल : आइए परमाणुओं पर बायीं ओर से शुरू करके 1, 2 और 3 का लेबल लगाएं और सूत्र के अनुसार प्रत्येक परमाणु पर फॉर्मल आवेश परिकलित करें।

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 1)} = 5 - 2 - 3 = 0$$

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 2)} = 4 - 0 - 4 = 0$$

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 3)} = 6 - 6 - 1 = -1$$

सभी परमाणुओं के फॉर्मल आवेशों का योग -1 है, जो कि आयन का आवेश है। फॉर्मल आवेशों के साथ आयन को निम्न रूप में दिखाया जा सकता है।



सही लूइस संरचना निर्धारित करने के नियम निम्नलिखित हैं :

- जिस लूइस संरचना में कोई फॉर्मल आवेश न हो, उसका चयन फॉर्मल आवेशों वाली संरचना की तुलना में किया जाएगा।
- जिस लूइस संरचना पर कम फॉर्मल आवेश होगा, उसका चयन अधिक आवेशों वाली संरचनाओं की तुलना में किया जाएगा।
- यदि आवेशों वाली संरचनाओं पर फॉर्मल आवेशों का वितरण समान है तो उस संरचना को लिया जाएगा जिसमें ऋण फॉर्मल आवेश अधिक विद्युत् ऋणात्मक परमाणुओं पर है।

उदाहरण

NO अणु की दो संभावित लूइस संरचनाएँ नीचे दी गई हैं। दो संरचनाओं के लिए दोनों परमाणुओं पर फॉर्मल आवेश परिकलित कीजिए और ऊपर दिए नियमों के आधार पर NO की सही लूइस संरचना की पहचान कीजिए।



संरचना 1



संरचना 2

हल : संरचना 1 में विभिन्न परमाणुओं पर फॉर्मल आवेशों का परिकलन करने पर हम निम्नलिखित पाते हैं :

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 1)} = 5 - 2 - 3 = 0$$

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 2)} = 6 - 4 - 2 = 0$$

संरचना 2 में परमाणुओं पर फॉर्मल आवेशों का परिकलन करने पर हम निम्नलिखित पाते हैं :

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 1)} = 5 - 4 - 2 = -1$$

$$\text{फॉर्मल आवेश (परमाणु 2)} = 6 - 3 - 2 = 1$$

बिना फॉर्मल आवेशों वाली संरचना 1 मुख्य संरचना है।

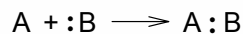
अब आप एक अगले उपभाग में एक सहसंयोजक आबंध के बारे में सीखेंगे जिसे **उपसहसंयोजक आबंध** कहते हैं। इस प्रकार का आबंध साझा किए गए इलेक्ट्रॉनों के एक युग्म के देने या प्राप्त करने से संबंधित है।

7.2.4 उपसहसंयोजक आबंध

आपने ऊपर सीखा है कि एक सहसंयोजक आबंध दो परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन का साझा करने के परिणामस्वरूप बनता है। कुछ मामलों में दो परमाणुओं के मध्य सहसंयोजक आबंध इस प्रकार बनता है कि दोनों परमाणुओं में से कोई एक इलेक्ट्रॉन का युग्म साझा करने के लिए देता है। जैसा ऊपर बताया गया है यह विशेष प्रकार का

सहसंयोजक आबंध **उपसहसंयोजक आबंध** (coordinate covalent bond) अथवा **दाता आबंध** (dative bond) कहलाता है। इस प्रकार का आबंधन तभी बन सकता है यदि किसी एक परमाणु के पास इलेक्ट्रॉनों का एक अनाबंधी युग्म हो, जिसे आबंध बनाने के लिए दिया जा सकता है और दूसरे परमाणु के पास रिक्त कक्षक हो जिसमें इस इलेक्ट्रॉन युग्म को लिया जा सकता हो। सहसंयोजक तथा **उपसहसंयोजक आबंधों** के बनने को तुलनात्मक रूप से निम्नलिखित तरीके से दर्शाया जा सकता है।

उपसहसंयोजक आबंध का बनना पर्किन के द्वारा 1921 में प्रतिपादित किया गया था।

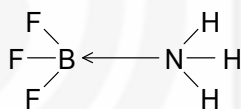


सहसंयोजक आबंध का बनना

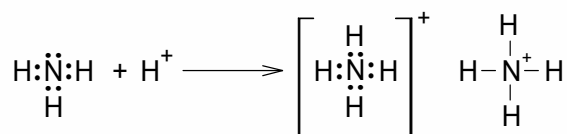
उपसहसंयोजक आबंध का बनना

एकाकी युग्म देने वाला परमाणु **दाता** (donor) कहलाता है और जो उसे लेता है वह **ग्राही** (acceptor) कहलाता है। अपने विन्यास में दाता परमाणु के पास पूर्ण अष्टक होता है और ग्राही परमाणु साझा करके अपना अष्टक पूरा कर लेता है। दो परमाणुओं A और B के मध्य एक उपसहसंयोजक आबंध को तीर द्वारा दिखाया जाता है जिसकी दिशा दाता परमाणु से ग्राही परमाणु की ओर होती है, जैसे अणु A — B में $A \rightarrow B$ के रूप में। यदि परमाणु A आबंध बनाने के लिए दोनों इलेक्ट्रॉन उपलब्ध करा रहा हो तो इस पर धनात्मक फॉर्मल आवेश आ जाएगा और ग्राही परमाणु B पर ऋणात्मक फॉर्मल आवेश आ जाएगा। इस केस में अणु को $A^+ - B^-$ के रूप में प्रदर्शित किया जाएगा।

आइए बोरान ट्राइफ्लुओराइड के बोरान परमाणु और अमोनिया अणु के नाइट्रोजन परमाणु के मध्य बनने वाले उपसहसंयोजक आबंध पर विचार करें। BF_3 में बोरान पर एक $2p$ कक्षक रिक्त है और अमोनिया के नाइट्रोजन परमाणु द्वारा दिया जाने वाले एकाकी युग्म ग्रहण कर सकता है, जैसा नीचे दिखाया गया है।



उपसहसंयोजक आबंध और सहसंयोजक आबंध में अंतर मात्र बनने के तरीके में है, अर्थात् चाहे दो परमाणु एक-एक इलेक्ट्रॉन का साझा करें या फिर साझा किए जाने वाले दोनों इलेक्ट्रॉन एक ही परमाणु द्वारा दिए गए हों। एक बार जब आबंध बन जाता है एक सहसंयोजक और एक उपसहसंयोजक आबंध में भेद नहीं किया जा सकता क्योंकि इलेक्ट्रॉन एक समान होते हैं भले ही उनका स्रोत कुछ भी हो। उदाहरण के लिए, अमोनियम आयन अमोनिया के अणु द्वारा एक इलेक्ट्रॉन युग्म एक प्रोटॉन को देने से बनता है। एक बार अमोनियम आयन बन जाता है तो सभी चार N-H आबंध समतुल्य हो जाते हैं।



लूइस द्वारा प्रतिपादित सहसंयोजक आबंध और उपसहसंयोजक आबंध के बनने की चर्चा के बाद आइए इस प्रकार बने सहसंयोजक यौगिकों के कुछ अभिलक्षणों के बारे में जानें। आगे पढ़ने से पहले निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देने का प्रयास कीजिए।

बोध प्रश्न 3

फॉर्मल्लिहाइड की दो संभव संरचनाएँ निम्न दी गई हैं। इनमें फॉर्मल आवेश का परिकलन कीजिए तथा अधिक स्थायी संरचना को पहचानिए।



7.3 सहसंयोजक यौगिकों के अभिलक्षण

आबंधन की प्रकृति और विभिन्न स्पीशीज़ के बीच पारस्परिक क्रियाओं के बलों के कारण सहसंयोजक यौगिकों के गुण स्पष्टतः आयनिक यौगिकों के गुणों से भिन्न होते हैं। आयनिक यौगिकों में आयन परस्पर वैद्युतस्थैतिक पारस्परिक क्रियाओं से जुड़े रहते हैं, जबकि सहसंयोजक यौगिकों में दो प्रकार के बल शामिल होते हैं। ये हैं, परमाणुओं के मध्य प्रबल आबंध और विभिन्न अणुओं के मध्य दुर्बल वान डर वाल्स पारस्परिक क्रियाएँ। चूँकि अंतरआण्विक बल, अणु में परमाणुओं को परस्पर बाँधने वाले बलों की तुलना में काफी दुर्बल होते हैं, अतः सहसंयोजक यौगिकों के अणु परस्पर दृढ़ता से जुड़े हुए नहीं होते हैं। परिणामस्वरूप सहसंयोजक यौगिकों के गलनांक और क्वथनांक आयनिक यौगिकों की तुलना में निम्न होते हैं। कार्बनिक यौगिक, जो अधिकतर सहसंयोजक प्रकृति के होते हैं, इस तथ्य के उदाहरण हैं। इसी कारण से सहसंयोजक यौगिक सामान्यतः गैस, द्रव या निम्न गलनांक वाले ठोस होते हैं, जबकि आयनिक यौगिक कमरे के ताप पर सामान्यतः ठोस होते हैं और उच्च गलनाकों वाले होते हैं।

प्रकृति और शामिल पारस्परिक क्रियाओं की भिन्नता का दूसरा परिणाम है कि सहसंयोजक अणु सामान्यतः बेजल, कार्बन टेट्राक्लोराइड जैसे अध्रुवीय विलायकों में विलेय होते हैं, परन्तु जल जैसे ध्रुवीय विलायकों में विलेय नहीं होते हैं। दूसरी ओर आयनिक ठोस जल में अधिक विलेय होते हैं। जल का अणु यद्यपि सहसंयोजक है, परन्तु उसमें ऑक्सीजन और हाइड्रोजन की विद्युत् ऋणात्मकता में अंतर के कारण कुछ ध्रुवीय गुण होता है, अतः आयनिक पदार्थ जल के साथ सहज रूप से पारस्परिक क्रिया करते हैं और उसमें विलेय हो जाते हैं। हम इससे निष्कर्ष निकाल सकते हैं कि विलेयता प्रक्रिया तभी होती है जब विलेय और विलायक अणुओं में उनके परमाणुओं के आबंधन की प्रकृति एक जैसी होती है।

आयनिक यौगिक जब जल में विलेय होते हैं तो आयन उत्पन्न करते हैं क्योंकि ये प्रबल वैद्युत अपघट्य होते हैं और परिणामस्वरूप विलयन चालक प्रकृति के होते हैं। दूसरी ओर, सहसंयोजक पदार्थ जब जल में विलेय होते हैं तो उदासीन आण्विक स्पीशीज़ बनाते हैं। जल से पारस्परिक क्रिया होने पर दुर्बल अंतरआण्विक पारस्परिक क्रियाएँ भंग हो जाती हैं। परिणामस्वरूप सहसंयोजक पदार्थ चालन नहीं करते हैं।

आयनिक और सहसंयोजक यौगिकों के सामान्य गुणों की तुलना सारणी 7.1 में दी गई है।

सारणी 7.1: आयनिक और सहसंयोजक यौगिकों के गुणों की तुलना

भौतिकीय गुण	आयनिक यौगिक	सहसंयोजक यौगिक
आकर्षण बल	अवयवी आयनों के मध्य प्रबल आकर्षण बल	अणुओं के मध्य तुलनात्मक रूप से दुर्बल आकर्षण बल (वान डर वाल्स)
पाए जाने की अवस्था	सामान्यतः ठोस अवस्था में पाए जाते हैं, जैसे सामान्य नमक, NaCl (s)	ठोस, द्रव या गैसों के रूप में रह सकते हैं, जैसे, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 (\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ कुछ सहसंयोजक यौगिक के रूप में पाए जाते हैं जैसे हीरा, सिलिका (SiO_2), ग्रेफाइट आदि।
क्वथनांक और गलनांक	आयनों के मध्य प्रबल कूलम्बिक पारस्परिक क्रियाओं के कारण उच्च गलनांक और क्वथनांक	दुर्बल अंतरआण्विक पारस्परिक क्रियाओं के कारण निम्न गलनांक और क्वथनांक कमरे के ताप पर अक्सर द्रव या गैस के रूप में पाए जाते हैं।
विलेयता	सामान्यतः ध्रुवीय विलायकों, जैसे जल, में विलेय हो जाते हैं	सामान्यतः अध्रुवीय विलायकों जैसे बेंजीन में आसानी से विलेय हो जाते हैं।
चालकता	ठोस अवस्था के साथ-साथ विलयन में धनात्मक तथा ऋणात्मक आयनों (जैसे Na^+Cl^-) में चालक होते हैं।	उदासीन अणुओं (जैसे ग्लूकोस, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) से बने होने के कारण चालकता नहीं दिखाते हैं।

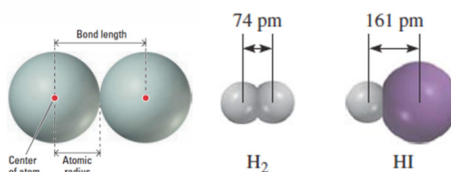
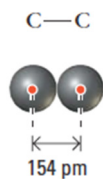
7.3.1 आबंध के प्राचल

सहसंयोजक आबंध अनेक प्राचलों के रूप में अभिलक्षणित होते हैं। इनमें से कुछ हैं, आबंध लंबाई, आबंध प्रबलता (strength) आबंध ध्रुवता (polarity) और आबंध बहुलता (multiplicity)। आइए इन प्राचलों के अर्थ और महत्व को समझें और आबंध लंबाई से आरंभ करें।

आबंध लंबाई

जैसा कि नाम से स्पष्ट है आबंध लंबाई किसी अणु के दो परमाणुओं के मध्य बने आबंध की लंबाई होती है। आप पिछली इकाई में सीख चुके हैं कि आयनों की आयनिक त्रिज्याएँ किसी आयनिक यौगिक में अंतर-आयनिक दूरी से संबंधित होती हैं। इसी प्रकार, सहसंयोजक अणुओं में आबंधित परमाणुओं की आबंध लंबाई और सहसंयोजक त्रिज्याएँ संबंधित होती हैं। सहसंयोजक रूप से आबंधित परमाणुओं के केन्द्रों के मध्य की दूरी **आबंध लंबाई (bond length)** या **आबंध दूरी** कहलाती है। आबंध लंबाईयाँ ठोस के एक्स-किरण विवर्तन द्वारा, इलेक्ट्रॉन विवर्तन द्वारा (diffraction) और स्पेक्ट्रोस्कोपिक (अणुओं द्वारा अवशोषित या उत्सर्जित प्रकाश का अध्ययन) विधियों द्वारा निर्धारित की जा सकती हैं। आबंध लंबाईयाँ सबसे कम 74 pm. H-H के लिए से कुछ बड़े परमाणुओं वाले अणुओं के लिए 200 pm हो सकती हैं। दो समान परमाणुओं के मध्य एक आबंध की आबंध लंबाई का आधा **सहसंयोजक त्रिज्या (covalent radius)**

कहलाता है। हीरे में 154 pm की C—C दूरी C—C. आबंध लम्बाई का मानक मान माना जाता है और इसका आधा मान अर्थात् 77 pm कार्बन की एकल आबंध सहसंयोजक त्रिज्या होती है।



सहसंयोजक आबंध में आबंध लम्बाई

डायमंड में C—C आबंध लम्बाई

दो परमाणुओं की दो सहसंयोजक त्रिज्याओं का योग सामान्यतः एकल आबंध लम्बाई होती है। उदाहरण के लिए, H और C की सहसंयोजक त्रिज्याएँ क्रमशः 37 pm और 77 pm हैं। इस प्रकार C—H आबंध की लम्बाई 114 pm (37+77) है। इसी प्रकार, क्लोरीन और ब्रोमीन की सहसंयोजक त्रिज्याएँ क्रमशः 99 pm और 114 pm हैं। अतः Cl—Br की आबंध दूरी का परिकलित मान (99 + 114 = 231 pm) इसकी प्रयोगिक आबंध दूरी 214 pm से मेल खाता है। बहुआबंध त्रिज्याएँ जैसे C = C और C ≡ C क्रमशः ऐल्कीनों और ऐल्काइनों के अध्ययनों से प्राप्त होती हैं। कुछ विशिष्ट आबंध लंबाइयाँ सारणी 7.2 में दी गई हैं।

दो परमाणुओं के मध्य बहुआबंध बनने से आबंध दूरी कम हो जाती है। यह इसलिए होता है कि बहुआबंध बनने से परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है और परिणामस्वरूप परमाणु एक दूसरे की ओर अधिक प्रबलता से खिंचते हैं। कार्बन ऑक्सीजन के मध्य एकल आबंध, द्वि-आबंध तथा त्रि-आबंध क्रमशः 143 pm, 122 pm तथा 113 pm हैं।

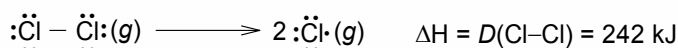
सारणी 7.2: कुछ अणुओं की आबंध दूरी (pm) और आबंध ऊर्जा (kJ/mol⁻¹)

आबंध	लंबाई	ऊर्जा	आबंध	लंबाई	ऊर्जा
H-H	74	436	H - C	109	413
C-C	154	348	H - N	101	391
N-N	145	170	H - O	96	366
O-O	148	145	H - F	92	568
F-F	142	158	H - Cl	127	432
Cl-Cl	199	243	H - Br	141	366
Br-Br	228	193	H - I	161	298
			C = C	134	614
C-N	147	308	C ≡ C	120	839
C-O	143	360			
C-S	182	272	O - O	148	145
C-F	135	488	O=O	121	498
C-Cl	177	330			
C-Br	194	288	N - N	145	170
C-I	214	216	N ≡ N	110	945

आबंध प्रबलता

सहसंयोजक आबंध की प्रबलता इस बात का माप है कि दो आबंधित परमाणु कितनी प्रबलता से परस्पर जुड़े हुए हैं। यह आबंध को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा, अर्थात् आबंध-नियोजन ऊर्जा (या "आबंध ऊर्जा") के रूप में व्यक्त की जाती है। जितनी अधिक आबंध ऊर्जा होगी, आबंध उतना ही प्रबल होगा। आबंध ऊर्जा किसी विशेष प्रकार के आबंध (गैसीय पदार्थ के 1 मोल में) को तोड़ने से संबद्ध औसत एंथैल्पी परिवर्तन (ΔH , ऊष्मा निवेश) के रूप में परिभाषित की जाती है।

उदाहरण के लिए, क्लोरीन अणु में Cl-Cl आबंध का वियोजन निम्नलिखित ऊष्मरासायनिक समीकरण के रूप में प्रदर्शित किया जा सकता है।



जैसे ऊपर चर्चा की गई है परमाणुओं के एक युग्म के मध्य आबंध लंबाई घटती है, जब उनके मध्य आबंधित इलेक्ट्रॉनों की संख्या में वृद्धि होती है, अर्थात् बहुआबंधों के बनने से। यह कमी परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व की वृद्धि के कारण होने वाली प्रबल पारस्परिक क्रिया के कारण होती है। प्रबल पारस्परिक क्रिया का अर्थ है एक प्रबल आबंध। अतः बहुआबंध एकल आबंधों की अपेक्षा अधिक प्रबल होते हैं। यह तर्क प्रयोगिक आँकड़ों द्वारा समर्थित है, जैसा कि सारणी 7.2 में दिया गया है।

बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित कथनों में सही के लिए $\checkmark$ तथा गलत के लिए $\times$ चिन्ह लगाइए।

- सहसंयोजक यौगिक अधिकतर अध्वीय विलायकों में विलेय होते हैं।
- ग्रेफाइट में विद्युत् चालकता इलेक्ट्रॉन उपलब्धता के कारण होती है।
- नलके का पानी विद्युत् चालकता के योग्य होता है।
- बहुआबंधों की बड़ी आबंध लंबाई तथा निम्न आबंध ऐन्थैल्पी होती है।

बोध प्रश्न 5

CCl_4 में कार्बन-क्लोरीन और CO_2 में कार्बन-ऑक्सीजन की आबंध लंबाई ज्ञात कीजिए। सारणी 7.2 का उपयोग करके आवश्यक सहसंयोजक त्रिज्या का परिकलन कीजिए।

7.4 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत

किसी अणु में परमाणु इस प्रकार जुड़ते हैं कि प्रत्येक परमाणु की अन्य परमाणुओं के परिपेक्ष्य एक निश्चित स्थिति होती है और यह अणु को एक विशिष्ट त्रिविमीय संरचना देती है जिसे **आणविक ज्यामिति** (molecular geometry) कहते हैं। आणविक ज्यामिति का निर्धारण प्रयोगों द्वारा किया जा सकता है। प्रयोगों से ज्ञात होता है कि एक समान सूत्र वाले अणुओं के आकार स्पष्ट रूप से भिन्न होते हैं। उदाहरण के लिए, BF_3 एक

आणविक ज्यामिति का अर्थ है किसी अणु की सामान्य आकृति, जो कि परमाणु नाभिकों की आपेक्षिक स्थितियों से निर्धारित होती है।

वी एस ई पी आर सिद्धांत इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य स्थिरवैद्युत प्रतिकर्षण के संदर्भ में केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की ज्यामितीय व्यवस्था तय करता है।

संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (वी एस ई पी आर) सिद्धांत अणुओं के बारे में सोचने का एक इस प्रकार का तरीका देता है जिससे हम उनकी संभावित संरचना का अनुमान लगा सकते हैं। यह वास्तव में आबंध अथवा रासायनिक आबंधन के बनने को स्पष्ट करने वाला कोई मॉडल नहीं है। यह मात्र एक तरीका है जिसे किसी अणु की ज्यामितीय ठहराने और उसका अनुमान लगाने के लिए साझा किए गए इलेक्ट्रॉन युग्म की अवधारणा के विस्तार के रूप में देखा जा सकता है।

ध्यान दें कि त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी व्यवस्था वाले अणुओं में दो प्रकार के आबंध हैं :

भूमध्यीय equatorial (e) और **अक्षीय axial (a)** दो भूमध्यीय आबंधों के मध्य 120° का कोण होता है, जबकि दो अक्षीय आबंधों के मध्य 90° का कोण होता है।

समतलीय अणु है, जबकि PF_3 का आकार त्रिकोणीय पिरैमिडी होता है। साथ ही, अणु की ज्यामिति अणुओं की अभिक्रिशीलता और गुणों में महत्वपूर्ण भूमिका निभाती है। अतः अणुओं की आकृतियों को समझना और अनुमान लगाना महत्वपूर्ण है। परन्तु, अभी तक जिन सिद्धांतों की चर्चा की गई है, वे अणुओं की आकृतियों के बारे में कुछ भी स्पष्ट नहीं करते हैं। लूइस सिद्धांत द्वारा दी गई इलेक्ट्रॉन डॉट संरचनाओं का इसके अलावा कोई महत्व नहीं है कि वे उस क्रम को बताती हैं जिसमें विभिन्न परमाणु एक दूसरे से जुड़े रहते हैं। **संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (वी एस ई पी आर)** सिद्धांत एक तरीका या पद्धति देता है जिससे हम अणुओं की संभावित संरचनाओं का अनुमान लगा सकते हैं। वी एस ई पी आर सिद्धांत 1940 में सिजविक और पॉवेल ने दिया था और 1957 में इसे नाइहोम तथा गिलेस्पी ने परिष्कृत किया तथा विस्तृत किया था। यह सिद्धांत केन्द्रीय परमाणु, आबंधित इलेक्ट्रॉनों और केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर स्थित आबंधन इलेक्ट्रॉनों तथा एकाकी युग्मों को ध्यान में रख कर आणविक ज्यामिति को स्पष्ट करता है और इसकी दो अभिधारणाएँ हैं। आइए वी एस ई पी आर सिद्धांत की अभिधारणाओं के विषय में पढ़ें।

अभिधारणा 1

किसी अणु के केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित आबंधन और अनाबंधन इलेक्ट्रॉन युग्म परमाणु के चारों ओर रिक्त स्थान में स्वयं को इस प्रकार व्यवस्थित करते हैं कि उनके पारस्परिक प्रतिकर्षण न्यूनतम हो जाएँ। दूसरे शब्दों में अणु में रासायनिक आबंध ऊर्जा की दृष्टि से अधिकतम स्थाई होंगे जब वे एक दूसरे से जितना संभव हो उतनी अधिकतम दूरी पर होंगे।

अभिधारणा 2

किसी अणु में उसके इलेक्ट्रॉनों के दो एकाकी युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण उसके एक आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म के मध्य प्रति आकर्षण से अधिक होगा। इसी प्रकार एक आबंध युग्म तथा एक एकाकी युग्म के मध्य प्रतिकर्षण उसके दो आबंध युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण से अधिक होता है। विभिन्न संभावनाओं के मध्य प्रतिकर्षण बल का क्रम निम्न प्रकार है:

एकाकी युग्म—एकाकी युग्म > एकाकी युग्म—आबंध युग्म > आबंध युग्म—आबंध युग्म

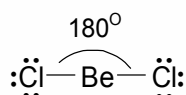
इन अभिधारणाओं के आधार पर हम अणुओं और आयनों की ज्यामिति का व्यवस्थित ढंग से अनुमान लगाते हैं। इस पद्धति को भली प्रकार समझने के लिए यह सुविधाजनक होगा कि अणुओं को निम्नलिखित वर्गों में बांट दें:

- अणु जिनके केन्द्रीय परमाणु में केवल आबंध युग्म होते हैं।
- अणु जिनके केन्द्रीय परमाणु में आबंध युग्म और एकाकी युग्म दोनों होते हैं।
- अणु जिनके केन्द्रीय परमाणु बहुआबंध बनाते हैं।

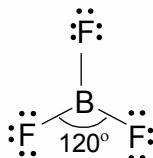
7.4.1 केवल आबंध युग्म युक्त केन्द्रीय परमाणु

आइए BeCl_2 जैसे अणु का सरलतम केस लें, जिसमें केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में मात्र दो आबंध युग्म हैं। प्रतिकर्षण को न्यूनतम करने के लिए (अवधारणा 1) ये

दो आबंध युग्म बेरीलियम परमाणु के दोनों ओर विपरीत दिशाओं में रहने का प्रयास करेंगे। इससे BeCl_2 के परमाणु रेखीय व्यवस्था में आ जाएंगे और $\text{Be} - \text{Cl}$ आबंध परस्पर 180° का कोण बनाएंगे।

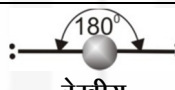
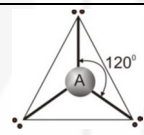
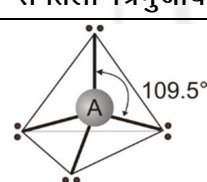
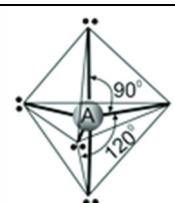
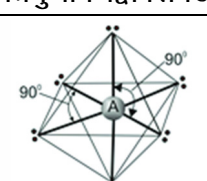


आप ध्यान दें कि BeCl_2 में Cl परमाणुओं के एकाकी युग्म अणु का आकार तय करने में शामिल नहीं होते हैं। केवल केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर आबंध युग्म सम्मिलित होते हैं। यदि अणु में केन्द्रीय परमाणु में तीन आबंध युग्म हैं (उदाहरण के लिए BF_3) तो ऊर्जा की दृष्टि से अनुकूल व्यवस्था वह होगी जिसमें ये तीनों आबंध युग्म समबाहु त्रिभुज (equilateral triangle) के तीन कोनों की ओर निर्देशित होंगे।



इसी प्रकार हम आणविक सूत्र AX_n तथा केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर भिन्न संख्या वाले आबंध युग्मों वाले अन्य अणुओं के लिए ऊर्जा की दृष्टि से अनुकूल व्यवस्थाओं को ज्ञात कर सकते हैं। आबंध युग्मों की संख्या और केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर उनकी ज्यामितीय व्यवस्था के मध्य संबंध को सारणी 7.3 में दिया गया है।

सारणी 7.3 : केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की ज्यामितीय व्यवस्था

अणु का प्रकार	आबंध युग्मों की संख्या	अनुमानित ज्यामितीय	उदाहरण
AX_2	2	 रेखीय	BeCl_2 HgCl_2
AX_3	3	 समतली त्रिभुजीय	BF , CO_3^{2-} और NO_3^-
AX_4	4	 चतुष्फलकीय	CH_4
AX_5	5	 त्रिभुजीय द्विपिरैमिडी	PCl_5
AX_6	6	 अष्टफलकीय	SF_6

7.4.2 आबंध युग्म तथा एकाकी युग्म युक्त केन्द्रीय परमाणु

यदि अणुओं के केन्द्रीय परमाणु में इलेक्ट्रॉनों के आबंध युग्म के अतिरिक्त एक या अधिक इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म भी उपस्थित हैं तो हमें दोनों अभिधारणों को उपयोग में लेना होगा।

पहली अवधारणा केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर स्थिति तय करती है। दूसरे शब्दों में यह इलेक्ट्रॉन युग्मों (आबंध युग्म और एकाकी युग्म) की स्थिति निर्धारित करती है।

दूसरी अवधारणा के अनुसार, एकाकी युग्मों और आबंध युग्मों आदि के मध्य प्रतिप्रकर्ष की सीमा के अंतर के कारण ज्यामिति में परिवर्तन हो जाता है। इससे अंतिम आणविक ज्यामिति अर्थात् केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर परमाणुओं की स्थिति का निर्धारण होता है।

इलेक्ट्रॉन युग्मों की स्थितियाँ अणु की आकृति को परिभाषित करती हैं, यद्यपि बंध कोणों के मान केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर स्थित बंध युग्मों और एकाकी युग्मों की संख्या पर निर्भर करते हैं।

आइए एक उदाहरण लें, जहाँ हम चार इलेक्ट्रॉन युग्मों वाली भिन्न व्यवस्थाएँ लेते हैं, जिनमें एकाकी युग्मों तथा आबंध युग्मों का भिन्न संयोजन होता है और इनके आकार और आबंध कोणों पर नजर डालते हैं।

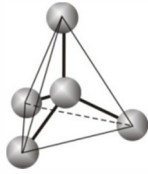
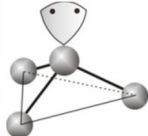
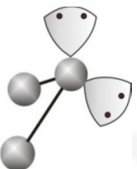
मेथेन (CH_4) में एक कार्बन परमाणु है जिसके साथ चार हाइड्रोजन परमाणु जुड़े हैं अर्थात् केन्द्रीय परमाणु के पास उसके चारों ओर आबंधन इलेक्ट्रॉनों के चार युग्म हैं। अभिधारणा 1 के अनुसार, ऊर्जा की दृष्टि से अनुकूल व्यवस्था नियमित चतुष्फलक (regular tetrahedron) होगी, क्योंकि इससे संभावित दूरी रहेगी। प्रत्येक H-C-H कोण 109.5° होगा।

अमोनिया के नाइट्रोजन पर उपस्थित अकेला एकाकी युग्म और जल की ऑक्सीजन पर उपस्थित दो एकाकी युग्म बंध युग्मों की अपेक्षा अधिक जगह घेरते हैं; अतः बंध युग्म संपीडित हो जाते हैं; जिसके परिणाम स्वरूप अमोनिया और जल में बंध कोण नियमित चतुष्फलकीय कोण $109^\circ 28'$ से कम हो जाते हैं।

अमोनिया (NH_3) के अणु में एक केन्द्रीय परमाणु (N) के चारों ओर तीन आबंधन इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हैं। इसके अतिरिक्त नाइट्रोजन परमाणु के पास, अष्टक पूर्ण करते हुए, एक अनाबंधन इलेक्ट्रॉनों का युग्म होगा। इस प्रकार अमोनिया में केन्द्रीय परमाणु (N) में चार इलेक्ट्रॉन युग्म हैं— तीन आबंध युग्म और एक एकाकी युग्म। हम अनुमान लगा सकते हैं कि नाइट्रोजन परमाणु पर केंद्रित चतुष्फलक के चार कोनों में से तीन पर आबंध युग्म होंगे, जबकि एकाकी युग्म कक्षक चतुष्फलक के चौथे कोने की ओर निर्देशित होगा। परन्तु आबंध युग्म—आबंध युग्म तथा एकाकी युग्म—आबंध युग्म के मध्य प्रतिकर्षण बल में अंतर के कारण आकार चतुष्फलकीय नहीं होता, बल्कि वह **पिरैमिडी आकार** या अधिक यथार्थ रूप में **त्रिकोणीय पिरैमिड** (trigonal pyramid) का आकार ले लेता है। सभी हाइड्रोजन परमाणु एक तल में तथा नाइट्रोजन इस तल के ऊपर या नीचे तथा प्रत्येक H-N-H आबंध कोण का मान 107° होता है।

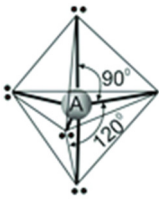
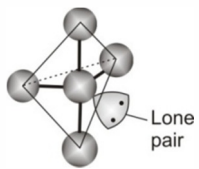
अब हम H_2O अणु पर विचार करते हैं जिसमें केन्द्रीय ऑक्सीजन परमाणु दो हाइड्रोजन परमाणुओं से जुड़ा है और इसमें अनाबंधी इलेक्ट्रॉनों के दो युग्म उपस्थित हैं। चार इलेक्ट्रॉन युग्मों (दो आबंधन और दो अनाबंधन) को चतुष्फलक के चार कोनों की ओर निर्देशित होना चाहिए। परन्तु अमोनिया अणु की तरह ही जल के अणु की आकृति शुद्ध चतुष्फलकीय नहीं होगी। एकाकी युग्म—एकाकी युग्म, एकाकी युग्म—आबंध युग्म और आबंध युग्म—आबंध युग्म इलेक्ट्रॉनों के मध्य प्रतिकर्षण बलों के स्तर में अंतर होने के कारण जल का अणु एक मुड़ा हुआ आकार धारण कर लेता है। जल में H-O-H आबंध कोण का मान 104.5° होता है, जो अमोनिया में H-N-H कोण (107°) से भी कुछ कम होता है। इन उदाहरणों के परिणाम सारणी 7.4 में संक्षेप में दिए गए हैं।

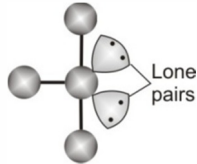
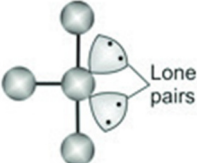
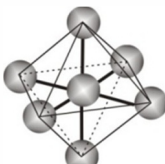
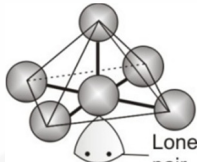
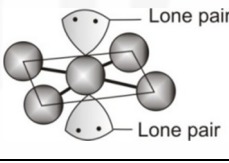
सारणी 7.4 : एकाकी युग्मों और आबंध युग्मों के भिन्न संयोगों के साथ चार इलेक्ट्रॉन युग्मों वाले अणुओं की आण्विक ज्यामितियाँ

अणु	आबंध युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	आण्विक ज्यामिति	आण्विक आकार	आबंध कोण (डिग्री में)
CH ₄	4	0	चतुष्फलकीय		109.5
NH ₃	3	1	त्रिकोणीय पिरैमिडी		107
H ₂ O	2	2	कोणीय या मुड़ा हुआ		104.5

तीसरे आवर्त और बाद के तत्वों में रिक्त *d*- कक्षकों की उपस्थिति के कारण अष्टक के विस्तार की संभावना रहती है। परिणामस्वरूप, केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर पाँच या छः तक भी इलेक्ट्रॉन युग्मों के पाए जाने की संभावना हो सकती है। साथ ही ये सभी इलेक्ट्रॉन युग्म आबंध युग्म या आबंध युग्मों और एकाकी युग्मों का संयोजन हो सकते हैं। इस प्रकार की कुछ संभावनाओं, उनके उदाहरणों और वी एस ई पी आर की अभिधारणाओं के आधार पर संगत अनुमानित आकारों को सारणी 7.5 में संकलित किया गया है।

सारणी 7.5 : एकाकी युग्मों और आबंध युग्मों के विभिन्न संयोजनों वाले कुल 5 और 6 इलेक्ट्रॉन युग्मों से युक्त अणुओं की आण्विक ज्यामितियाँ

इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या			आण्विक ज्यामिति	आण्विक आकार	उदाहरण
कुल	आबंध युग्म	एकाकी युग्म			
5	5	0	त्रिकोणीय द्विपिरैमिडी		PCl ₅ SnCl ₅ ⁻
5	4	1	सी-सॉ		TeCl ₄ IF ₄ ⁺ , SF ₄

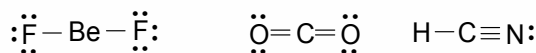
इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या			आण्विक ज्यामिति	आण्विक आकार	उदाहरण
कुल	आबंध युग्म	एकाकी युग्म			
5	3	2	टी-आकार (T)		ClF_3 , BrF_3
5	2	3	रेखीय		XeF_2 ICl_2^-
6	6	0	अष्टफलकीय		SF_6 , PF_6^-
6	5	1	वर्ग पिरेमिडी		IF_5 , SbF_5^{2-}
6	4	2	वर्ग समतलीय		BrF_4^- XeF_4

जैसा कि आप सारणी 7.5 से देख सकते हैं, त्रिकोणी द्विपिरैमिडी संरचना में एकाकी युग्म अधिक स्थान युक्त भूमध्यीय स्थितियों में रहते हैं। इसी प्रकार SF_4 का सी-सॉ आकार है जहाँ एकाकी युग्म त्रिकोणीय द्विपिरैमिड में भूमध्यीय स्थिति में है। इसी प्रकार ClF_3 T-आकार लिए हुए है, जहाँ दो एकाकी युग्म त्रिकोणीय द्विपिरैमिड में भूमध्य स्थितियों में है, जबकि XeF_2 तीन एकाकी युग्मों के तीन स्थितियों में होने के कारण रेखीय आकार का है। अष्टफलकीय ज्यामिति में इलेक्ट्रॉनों का एकाकी युग्म छह में से किसी भी स्थिति पर रह सकता है क्योंकि ये सभी स्थितियाँ एक समान हैं। परन्तु यदि दो एकाकी युग्म हैं, तो ये अधिकतम दूरी पर रहने का प्रयास करेंगे अर्थात् 180° के कोण पर रहेंगे। इस प्रकार, IF_5 और XeF_4 में केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर एक और दो एकाकी युग्म होने के कारण उनकी क्रमशः **वर्ग पिरेमिडी (square pyramidal)** तथा **वर्ग समतलीय (square planar)** संरचनाएँ होंगी।

7.4.3 बहुआबंध युक्त केन्द्रीय परमाणु

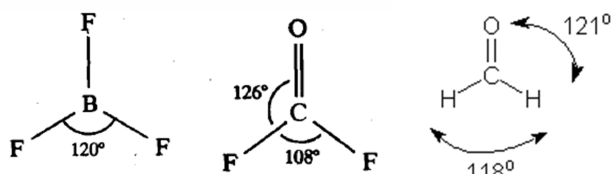
जैसा कि आपेक्षित है बहुआबंधों के लिए इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक स्थान घेरते हैं और आकार में बड़े होते हैं। त्रिआबंध के तीन इलेक्ट्रॉन युग्म द्विआबंध के दो इलेक्ट्रॉन युग्मों की अपेक्षा अधिक स्थान घेरते हैं और ये दो इलेक्ट्रॉन युग्म एक आबंध के इलेक्ट्रॉन युग्मों से अधिक स्थान घेरते हैं। परन्तु, यह प्रयोगिक आधार पर पाया गया है कि बहुआबंध के ये दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्म आणविक ज्यामिति तय करने के

लिए एकल इलेक्ट्रॉन युग्म की भांति व्यवहार करते हैं। उदाहरण के लिए, बेरीलियम डाइफ्लुओराइड, कार्बन डाइऑक्साइड रेखीय आकार के होते हैं।



पहली अभिधाणा के अनुसार BeF_2 के लिए रेखीय ज्यामिति स्पष्ट है। CO_2 में केन्द्रीय कार्बन परमाणु दो द्विआबंधों से घिरा है जबकि HCN में कार्बन परमाणु त्रिआबंध से बंधा है। यह स्पष्ट रूप से दर्शाता है कि आणविक ज्यामिति आबंधित परमाणुओं के मध्य केवल प्रथम आबंध युग्म द्वारा निर्धारित की जाती है, द्वि और त्रि-आबंधों में दूसरा और तीसरा इलेक्ट्रॉन युग्म आणविक ज्यामिति को प्रभावित नहीं करता है। अतः किसी अणु की ज्यामिति मात्रात्मक रूप में बताने के लिए, एक लगभग अनुमान के रूप में, द्वि-तथा त्रि-आबंधों को एकल आबंधों की तरह माना जाता है। एकल और बहुआबंधों के लिए इलेक्ट्रॉन युग्म के आमाप में अंतर के कारण नियमित ज्यामितियों में विचलन होते हैं। आइए इसके उदाहरणों की सहायता से समझाएँ।

COF_2 में केन्द्रीय परमाणु (C) के चारों ओर तीन प्रभावी इलेक्ट्रॉन युग्म हैं। और BF_3 की तरह अणु की आकृति त्रिकोणीय आकार की है। फिर भी, BF_3 में सभी कोण बराबर हैं जबकि COF_2 में आबंध कोण भिन्न होते हैं। $\text{C}=\text{O}$ में दो इलेक्ट्रॉन युग्म ज्यादा जगह घेरते हैं और $\text{F}-\text{C}-\text{F}$ कोण को संपीड़ित करते हैं।



आबंध युग्म आमाप और आबंध कोण भी केन्द्रीय परमाणु के जुड़े परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता के बढ़ने के साथ घटते हैं। आप H_2CO के आबंध कोणों की तुलना ऊपर दिए गए F_2CO के आबंध कोणों के साथ कर सकते हैं। दो $\text{C}-\text{Cl}$ आबंधों के मध्य कोण के मान के दो $\text{C}-\text{F}$ आबंधों के मध्य कोण से कम होने का कारण फ्लुओरीन का विद्युत ऋणात्मकता का क्लोरीन की विद्युत ऋणात्मकता से अधिक होना है। अब हम देखेंगे कि वी एस ई पी आर सिद्धांत किस प्रकार अणुओं के आकार ज्यामिति बताने में काम में लाया जाता है।

जैसे पहले चर्चा की गई है लूइस द्वारा प्रस्तावित तत्पश्चात वी एस ई पी आर पद्धति अवयवी परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉन युग्मों के साझा करने से आबंध बनना इलेक्ट्रॉनों के आबंध युग्मों और एकाकी युग्मों की संख्या और अणु के आकार के बारे में काफी संतोषजनक विचार देता है। परन्तु ये विधियां यह स्पष्ट नहीं समझाती कि कैसे इलेक्ट्रॉनों के साझा करने से आबंधन होते हैं या किस प्रकार के इलेक्ट्रॉन (जैसे s, p या d) आबंधन में शामिल है और साझे के इलेक्ट्रॉनों वाले कक्षकों की प्रकृति क्या है? ये पक्ष रासायनिक बंधन के आधुनिक सिद्धांतों द्वारा स्पष्ट किए गए हैं। इन सिद्धांतों की इस खंड की अगली इकाइयों में व्याख्या की गई है।

बोध प्रश्न 6

परमाणुओं X और Y में उनके सबसे बाहरी कोशों में क्रमशः 2 और 6 संयोजकता इलेक्ट्रॉन हैं। X और Y से बनने वाला संभावित यौगिक है :

- (क) XY_2 (ख) XY (ग) YX_2 (घ) YX_3

7.5 सारांश

आइए सहसंयोजक आबंध के बारे में इस इकाई में जिस सब पर चर्चा हुई है उसका सारांश देखें। आबंधन के क्लासिकी सिद्धांत के अनुसार, एक सहसंयोजक आबंध दो या अधिक परमाणुओं के मध्य इलेक्ट्रॉनों के साझा करने से बनता है, जिसके परिणामस्वरूप अणु स्थायित्व प्राप्त करता है। साझा किए गए इलेक्ट्रॉन शामिल परमाणुओं से प्राप्त होते हैं। साझा करने से एकल, द्वि या त्रिआबंध प्राप्त होता है, जो इस पर निर्भर करता है कि दो परमाणु के मध्य क्रमशः एक, दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों का साझा हुआ है। जब दो भिन्न विद्युत् ऋणात्मकता वाले परमाणुओं के मध्य साझा होता है तब ध्रुवीय सहसंयोजक आबंध प्राप्त होता है। जब साझा किया गया इलेक्ट्रॉन युग्म केवल एक परमाणु द्वारा दिया जाता है तो एक उपसहसंयोजक आबंध बनता है। सहसंयोजक यौगिकों के भौतिक गुण आयनिक यौगिकों के भौतिक गुणों से भिन्न होते हैं। उदाहरण के लिए सहसंयोजक यौगिकों के गलनांक और क्वथनांक निम्न होते हैं जबकि आयनिक यौगिकों के गलनांक और क्वथनांक उच्च होते हैं। इसी प्रकार, सहसंयोजक यौगिक अध्रुवीय विलायकों में घुलनशील होते हैं जबकि आयनिक यौगिक ध्रुवीय विलायकों में घुलते हैं। यह व्यवहार आबंध निर्माण में शामिल परमाणुओं के मध्य विद्यमान आकर्षण बलों के आधार पर समझाया जाता है।

सहसंयोजक आबंध के विशिष्ट प्राचलों में आबंध लम्बाई, प्रबलता और ध्रुवता शामिल है। आबंध लम्बाई सहसंयोजक रूप से आबंधित परमाणुओं के केन्द्रों के मध्य की दूरी होती है जो आबंध क्रम जैसे कारकों पर निर्भर करती है। एकल आबंध की लम्बाई द्विआबंध की लम्बाई से अधिक होती है और द्विआबंध की लम्बाई त्रिआबंध की लम्बाई से अधिक होती है। आबंध ऊर्जा रासायनिक आबंध की प्रबलता का माप है। आबंध ऊर्जा जितनी अधिक होगी, आबंध उतना ही प्रबल होगा।

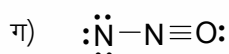
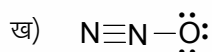
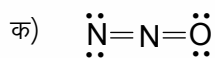
सहसंयोजक आबंध का चिरसम्मत सिद्धांत अणु के आकार का अनुमान लगाने में सक्षम नहीं है। गिलेस्पी द्वारा दिए गए संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (वी एस ई पी आर) केन्द्रीय परमाणु की प्रकृति तथा आबंधित युग्मों और उसके चारों ओर एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों को ध्यान में रखकर किसी अणु की आण्विक ज्यामिति या त्रिआयामी संरचना को समझाता है। अणुओं के आकार इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्मों की संख्या की उपस्थिति पर निर्भर करते हुए परिवर्तित होते हैं। अणुओं के आकार में रेखीय, त्रिभुजीय, वर्ग समतलीय, चतुष्फलकीय, द्विपिरैमिडी, अष्टफलकीय, इत्यादि शामिल हैं। बहुआबंध भी इसी प्रकार की परिवर्तनशीलता प्रदर्शित करते हैं। वी एस ई पी आर पद्धति की कुछ कमियाँ हैं, जैसे यह शामिल इलेक्ट्रॉनों के प्रकार और शामिल कक्षकों की आकृतियों को स्पष्ट नहीं करती है। इन पहलुओं की व्याख्या आधुनिक सिद्धांतों द्वारा की गई है।

7.6 अंत में कुछ प्रश्न

1. CH_3Br , N_2H_4 तथा CN^- में सहसंयोजक आबंधों तथा उनके प्रत्येक परमाणु पर एकाकी युग्मों की संख्या का परिकलन कीजिए।
2. निम्नलिखित के केन्द्रीय परमाणुओं में फॉर्मल आवेशों का परिकलन कीजिए :

कार्बोनेट आयन तथा जीनॉन टेट्राफ्लोराइड

3. नल का जल विद्युत् चालकता क्यों प्रदर्शित करता है ?
4. साधारण नमक शीघ्र नहीं पिघलता जबकि मोम आसानी से क्यों पिघल जाती है?
5. N_2O अणु की तीन संभव लूइस संरचनाएँ निम्नलिखित दी गई हैं :



इन संरचनाओं में प्रत्येक परमाणु पर फॉर्मल आवेश का परिकलन कीजिए तथा N_2O के लिए मुख्य लूइस संरचना की पहचान कीजिए।

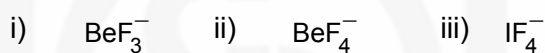
6. निम्नलिखित चार यौगिकों को उनके स्थायित्व के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए:



7. निम्नलिखित की आकृति की प्रागुक्ति करने के लिए वी एस ई पी आर सिद्धांत का उपयोग कीजिए :



8. निम्नलिखित आयनों की आकृतियों की प्रागुक्ति कीजिए :



7.7 उत्तर

बोध प्रश्न

1. $H-\ddot{P}-H$ $:\ddot{Br}-\ddot{Br}:$ $\begin{array}{c} \ddot{O}: \\ || \\ H-C-H \end{array}$ $:\ddot{C}\equiv O:$
- (3 एकल आबंध) (1 एकल आबंध) (2 एकल आबंध 1 द्विआबंध) (1 त्रिआबंध)

2. i) $[\ddot{O}=\ddot{C}=\ddot{O}]^{2-}$ ii) $\left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N-H \\ | \\ H \end{array} \right]^+$ iii) $\begin{array}{c} \ddot{O} \\ || \\ \ddot{N}-\ddot{O}-H \\ | \\ \ddot{O} \end{array}$

3. $H-\ddot{C}=\ddot{O}-H$ $\begin{array}{c} H \\ | \\ C=\ddot{O} \\ | \\ H \end{array}$ संरचना II में कोई फॉर्मल आवेश नहीं है
इसलिए यह अधिक स्थायी है।
- संरचना I संरचना II

4. i) $\checkmark$ ii) $\checkmark$ iii) $\checkmark$ iv) $\times$

5. एकल आबंध की सहसंयोजक त्रिज्या C–C आबंध लम्बाई की आधी होती है अर्थात्,

$$154 / 2 = 77 \text{ तथा } \text{Cl–Cl} = 177/2 = 88.5$$

$$\text{इसलिए C–Cl की आबंध लम्बाई} = 77 + 88.5 = 165.5 \text{ pm}$$

$$\text{C} = \text{C} \text{ की सहसंयोजक त्रिज्या} = 134 / 2 = 67$$

$$\text{O} = \text{O} \text{ की सहसंयोजक त्रिज्या} = 121 / 2 = 60.5$$

$$\text{इसलिए CO की आबंध लम्बाई} = 67 + 60.5 = 127.5 \text{ pm}$$

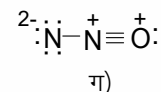
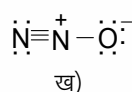
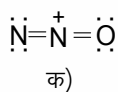
6. (ख)

अंत में कुछ प्रश्न

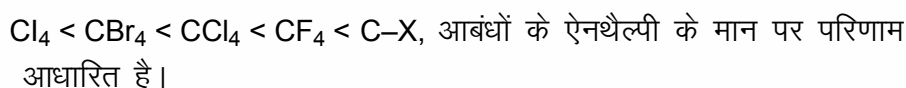
1. $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H} \\ | \quad | \\ \cdot \quad \cdot \end{array}$ $[\text{C}\equiv\text{N}]^-$
- (C पर कोई एकाकी युग्म नहीं है Br पर तीन एकाकी युग्म कुल = 4 एकल आबंध) (N पर 1 एकाकी युग्म कुल = 4 एकल आबंध 1 द्विआबंध) (C पर एक एकाकी युग्म N पर एक एकाकी युग्म कुल = 1 त्रिआबंध)

2. $\left[\begin{array}{c} \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \\ | \\ \cdot\ddot{\text{O}}=\text{C}-\ddot{\text{O}}\cdot \end{array} \right]^{2-}$ $\begin{array}{c} \cdot\ddot{\text{F}}\cdot \quad \cdot\ddot{\text{F}}\cdot \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Xe} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \cdot\ddot{\text{F}}\cdot \quad \cdot\ddot{\text{F}}\cdot \end{array}$
- C पर फॉर्मल आवेश = $4 - 0 - 4 = 0$ Xe पर फॉर्मल आवेश = $8 - 0 - 4 = 4$

3. नल के जल में विभिन्न स्रोतों से आयनन के योग्य लवण होते हैं जो इसकी चालक प्रकृति के लिए उत्तरदायी होते हैं।
4. मोम कार्बनिक अणुओं द्वारा बनी होती है जिसके घटक परमाणुओं के बीच सहसंयोजक आबंध होते हैं। इस यौगिक में अणु दुर्बल अंतरआण्विक परस्परक्रियाओं द्वारा एक दूसरे से जुड़े होते हैं जो इनके निम्न गलनांक का कारण है। जबकि, साधारण नमक जो रासायनतः सोडियम क्लोराइड होता है, एक आयनी यौगिक है। इसमें घटक स्पीशीज़ प्रबल स्थिरवैद्युत बलों द्वारा एक दूसरे से दृढ़ता से जुड़ी होती हैं और इनके उच्च गलनांक का कारण होता है।
5. संरचना (ख) अधिक स्थायी है क्योंकि ऋणात्मक O परमाणु पर ऋण आवेश अधिक होता है।



6. निम्नलिखित क्रम में स्थायित्व बढ़ता है :



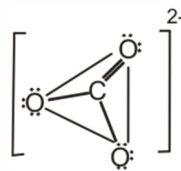
7. त्रिभुजीय द्विपिरैमिडी



चतुष्फलकीय



त्रिकोणीय समतलीय

8. i) त्रिकोणीय समतलीय
iv) रेखीयii) चतुष्फलकीय
v) त्रिभुजीय पिरैमिडी

iii) वर्ग समतलीय



संयोजकता आबंध सिद्धांत

इकाई की रूपरेखा

- | | |
|--|--|
| 8.1 प्रस्तावना
उद्देश्य | 8.6 कुछ अन्य अणुओं के लिए
संयोजकता आबंध की व्याख्या |
| 8.2 संयोजकता आबंध और अणु कक्षक
सिद्धांतों की उत्पत्ति | 8.7 कक्षकों के संकरण |
| 8.3 संयोजकता आबंध सिद्धांत के नियम | 8.8 सारांश |
| 8.4 हाइड्रोजन अणु के लिए संयोजकता
आबंध सिद्धांत | 8.9 अंत में कुछ प्रश्न |
| 8.5 अनुनाद अथवा इलेक्ट्रॉन का
अस्थानीकरण | 8.10 उत्तर |

8.1 प्रस्तावना

इकाई 7 में लूइस सिद्धांत (Lewis theory) के आधार पर सहसंयोजी आबंधों का निर्माण समझाया गया था। इसे दो क्वांटम यांत्रिकी उपगमनों (quantum mechanical approaches) संयोजकता आबंध सिद्धांत (valence bond theory) और अणु कक्षक सिद्धांत (molecular orbital theory) के आधार पर भी समझाया जा सकता है। ये दोनों सिद्धांत अणुओं की संरचना, आकार और ऊर्जा का वर्णन करते हैं। 1927 में, हाइटलर और लंडन (Heitler and London) द्वारा प्रतिपादित संयोजकता आबंध सिद्धांत इस कल्पना पर आधारित है कि संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की पारस्परिक क्रिया से अणु बनते हैं और जहां तक अंदर के कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों का सवाल है उस अणु में परमाणु अपनी विशिष्टता बनाये रखते हैं। 1930 में, हुंड, मूलिकन तथा हकल (Hund, Mullikan and Huckel) द्वारा विकसित अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार, पूरा अणु ही एक नयी इकाई है जिसमें सारे इलेक्ट्रॉन सभी नाभिकों और सभी अन्य इलेक्ट्रॉनों से प्रभावित होकर गतिशील होती हैं। अणु कक्षक सिद्धांत पर इकाई 9 में विचार किया जाएगा। यहां हम संयोजकता आबंध सिद्धांत की चर्चा करेंगे।

इस इकाई में हम संयोजकता आबंध उपगमन के मुख्य नियमों की व्याख्या करेंगे और इसके आधार पर हाइड्रोजन तथा कुछ अन्य सरल अणुओं के संरचनात्मक पहलुओं का वर्णन करेंगे। संयोजकता आबंध सिद्धांत के विमोचन के विकास के रूप में अनुनाद

(resonance) और संकरण (hybridisation) की धारणाओं की व्याख्या की जाएगी। इकाई 7 में वी.एस.ई.पी.आर. (VSEPR) या संयोजक कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (Valence shell electron pair repulsion) सिद्धांत के आधार पर कुछ अणुओं के आकार को व्युत्पन्न किया गया था। संकरण की धारणा वाले दूसरे तरीके का प्रयोग करके उन्हीं परिणामों तक पहुंचना बड़ा रोचक होगा।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद आप

- ❖ संयोजकता आबंध विधि के नियमों की व्याख्या कर सकेंगे और इनका अनुप्रयोग हाइड्रोजन अणु की संरचना ज्ञात करने के लिए कर सकेंगे;
- ❖ अनुनाद के नियमों की सूची बना सकेंगे तथा इन्हें उदाहरण सहित समझा सकेंगे;
- ❖ संकरण की व्याख्या कर सकेंगे और इसके प्रकारों की सूची बना सकेंगे; तथा
- ❖ संकरण के सिद्धांत का प्रयोग करते हुए मेथेन, एथेन, एथिलीन और ऐसीटिलीन की संरचना की व्याख्या कर सकेंगे।

8.2 संयोजकता आबंध और अणु कक्षक सिद्धांतों की उत्पत्ति

अणुओं के लिए श्रोडिंगर समीकरण को अलग-अलग प्रकार से हल करने पर दो विधियों, संयोजकता आबंध और अणु कक्षक सिद्धांतों की उत्पत्ति होती है। अणुओं के लिए श्रोडिंगर समीकरण (समीकरण 8.1) को ऐसे ही लिखा जा सकता है जैसा कि परमाणुओं के लिए।

$$H\psi = E\psi \quad \dots(8.1)$$

यहां H निकाय के लिए हैमिल्टनी प्रचालक (Hamiltonian operator) और E निकाय की ऊर्जा है। किसी भी अणु के लिए समीकरण 8.1 का बिल्कुल सही हल असंभव है।

हाइड्रोजन (H_2) जैसे सरलतम अणु के लिए H का निम्न स्वरूप होता है,

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} [\nabla_1^2 + \nabla_2^2] - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_a}{r_{a1}} + \frac{Z_b}{r_{b1}} + \frac{Z_a}{r_{a2}} + \frac{Z_b}{r_{b2}} - \frac{Z_a Z_b}{R} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

यहां

1 और 2, इलेक्ट्रॉनों को दिखाते हैं और यहां a और b दो नाभिक हैं,

R नाभिकों के बीच की दूरी है,

r_{a1} नाभिक a और इलेक्ट्रॉन 1 के बीच की दूरी है,

इसी तरह r_{a2} नाभिक a और इलेक्ट्रॉन 2 के बीच की दूरी है,

संकेत r_{b1} , r_{b2} भी इसी के अनुरूप हैं,

r_{12} इलेक्ट्रॉन 1 और 2 के बीच अंतरा-इलेक्ट्रॉनिक दूरी है,

Z_a नाभिक a का आवेश है,

Z_b नाभिक b का आवेश है,

h प्लांक का नियतांक है,

m इलेक्ट्रॉन का द्रव्यमान है।

इस समीकरण में नाभिकों की गतिज ऊर्जा (kinetic energy) को महत्व नहीं दिया गया है क्योंकि इलेक्ट्रॉनों की तुलना में उनका द्रव्यमान बहुत अधिक है। अतः उन्हें स्थिर (stationary) मान लिया गया है। इसे बॉर्न-ओपेनहाइमर सन्निकटन (Born-Oppenheimer approximation) कहते हैं। समीकरण 8.1 का हल हैमिल्टनी H में पद $1/r_{12}$ की उपस्थिति के कारण असंभव है। इसलिए इस समीकरण का हल सन्निकटन विधि से निकाला जाता है।

समीकरण 8.1 को दो गणितीय विधियों से हल किया जाता है। इन विधियों में ψ के चुनने के ढंग में अंतर है। एक बार ψ की रचना निर्धारण हो जाने पर निम्न समीकरण के आधार पर अणु की औसत ऊर्जा (average energy, E) की गणना की जा सकती है,

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad \dots(8.2)$$

E की गणना अंतर्नाभिकीय दूरी, R के फलन के रूप में भी की जा सकती है। समीकरण 8.2 में ψ^* तरंग फलन (wave function) ψ का जटिल युग्म (complex conjugate) है। इनमें से एक विधि में, जिसे कि संयोजकता आबंध सिद्धांत (valence bond theory) कहते हैं, अलग-अलग परमाणुओं के तरंग फलनों से अणु के लगभग तरंग फलनों (approximate wave functions) की गणना कर ली जाती है। एक तरह से यह विधि लूइस के इलेक्ट्रॉन-युग्म आबंध की धारणा की क्वांटम यांत्रिकीय व्याख्या है और इसलिए इसका नाम संयोजकता आबंध विधि है। दूसरी विधि, अणु कक्षक सिद्धांत (molecular orbital theory) में लगभग तरंग फलनों की गणना अणु कक्षकों से कर ली जाती है, जो कि उनके घटक परमाणुओं (constituent atoms) के कक्षकों से बने होते हैं। फिर अणुओं के इलेक्ट्रॉन को आफबाऊ नियम के अनुरूप अणु कक्षकों में बांटा जाता है। इस इकाई में हम संयोजकता आबंध विधि तथा सरल अणुओं में इसके अनुप्रयोग का अध्ययन करेंगे। इकाई 9 में हम अणु कक्षक सिद्धांत का विस्तार से अध्ययन करेंगे।

8.3 संयोजकता आबंध सिद्धांत के नियम

संयोजकता आबंध सिद्धांत के अनुसार किसी अणु की संरचना निर्धारित करने के निम्न मुख्य चरण हैं:

- संयोजन इलेक्ट्रॉनों के आविष्क तरंग फलन (molecular wave function) उनके घटक परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के तरंग फलनों का गुणनफल होता है। उदाहरण के लिए अगर हाइड्रोजन के दो परमाणुओं में से प्रत्येक के एकमात्र $1s$ इलेक्ट्रॉन का तरंग फलन ψ_A तथा ψ_B हैं तो आविष्क तरंग फलन, ψ को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\psi = \psi_A \cdot \psi_B \quad \dots(8.3)$$

दूसरे शब्दों में, अणु बनने की प्रक्रिया में घटक परमाणु अपनी सर्वसमता (identity) बनाए रहते हैं।

- ii) अणुओं के बनने से संबंधित विभिन्न धारणाओं के अनुरूप अनेक अभिप्रायोगिक फलनों (trial functions) ψ का निर्धारण किया जाता है। इस भिन्न-भिन्न अभिप्रायोगिक फलनों का प्रतिपादन हमारी अणु की संरचना की विभिन्न तरीकों की व्याख्या की कोशिशों को दर्शाता है। इनमें प्रभावी नाभिकीय आवेश (effective nuclear charge), अनुनाद (resonance), आबंधन इलेक्ट्रॉनों की अविभेद्यता (indistinguishability) आदि का ध्यान रखा जाता है।
- iii) हर अभिप्रायोगिक फलन को उपयुक्त श्रोडिंगर समीकरण (समीकरण (8.2)) में रखा जाता है और अंतरापरमाणुक दूरी (R) के फलन के रूप में ऊर्जा के मान (E) निकाल लिए जाते हैं।
- iv) हर अभिप्रायोगिक फलन के लिए अंतरापरमाणुक दूरी (R) के सापेक्ष ऊर्जा के मान (E) को आरेखित करते हैं, ये ऊर्जा आरेख कहलाते हैं (चित्र 8.1)। इन आरेखों में वक्रों के न्यूनतम बिंदु (minima) से अणुओं के बनने के स्थायित्व का पता चलता है। विशिष्ट अभिप्रायोगिक फलन के अनुसार गणना करने पर दो वियुक्त परमाणुओं की कुल ऊर्जा और वक्र के न्यूनतम बिंदु की ऊर्जा के अंतर से आबंध ऊर्जा (bond energy) का पता चलता है। न्यूनतम बिंदु पर (R) का मान साम्य अंतरापरमाणुक दूरी (equilibrium interatomic distance) या आबंध दूरी (bond distance) बताता है।

विभिन्न अभिप्रायोगिक फलनों की प्राप्ति के लिए ये चरण कई बार दोहराए जाते हैं। जिस अभिप्रायोगिक फलन के लिए गणना की गई आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी के मान प्रयोगों से प्राप्त मान से सबसे ज्यादा मिलते हैं, उस फलन को सही मान लिया जाता है और इस फलन के आधार पर अनुमानित संरचना संबंधी लक्षणों को भी सही मान लिया जाता है।

अगले भाग में इस विधि के आधार पर हाइड्रोजन के संरचनात्मक लक्षणों का पता लगाया जाएगा। इससे पहले आप इस प्रश्न को हल करने की कोशिश कीजिए।

बोध प्रश्न 1

एक अणु के लिए किसी विशिष्ट अभिप्रायोगिक फलन के चुनाव के लिए किन कारकों को ध्यान में रखा जाता है?

8.4 हाइड्रोजन अणु के लिए संयोजकता आबंध सिद्धांत

इस भाग में हम, पिछले भाग में बताये गये संयोजकता आबंध सिद्धांत के नियमों को हाइड्रोजन (H_2) अणु की संरचना समझने के लिए लागू करेंगे।

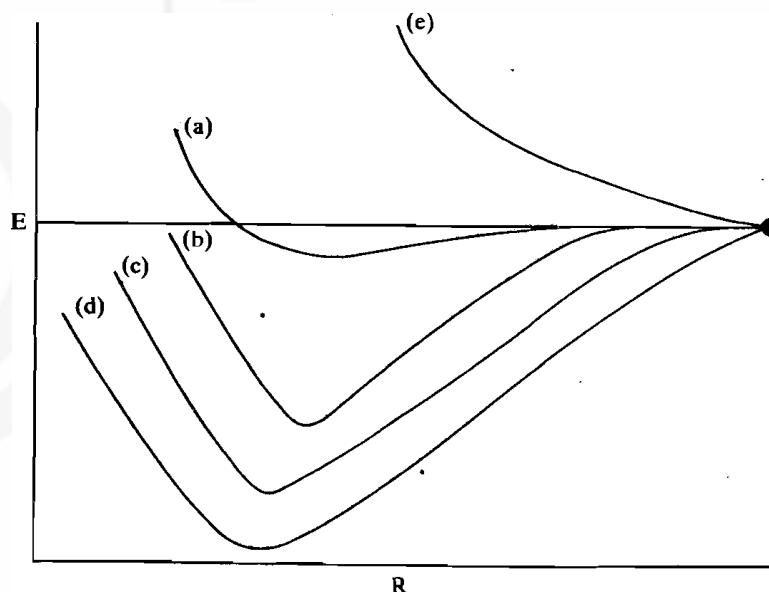
सबसे पहले हम हाइड्रोजन के दो ऐसे अलग-अलग स्थित परमाणुओं को लेंगे जिनके बीच कोई स्पष्ट अनोन्यक्रिया नहीं होती है। अब यह मानें कि इन दोनों परमाणुओं की

कुल ऊर्जा चित्र 8.1 के L बिंदु से प्रकट होती है। स्वेच्छा से इस बिंदु को हमने पैमाने पर शून्य मान लिया है। हालांकि हाइड्रोजन के दोनों परमाणु बिल्कुल एक जैसे होंगे, लेकिन अपनी सुविधा के लिए हम इनके इलेक्ट्रॉनों को 1 और 2 तथा उनके नाभिकों को A और B मान सकते हैं। इन दोनों हाइड्रोजन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन 1 और 2 के कक्षक तरंग फलन (orbital wave function) क्रमशः $\psi_A(1)$ और $\psi_B(2)$ कहे जा सकते हैं। समीकरण 8.3 के अनुसार हाइड्रोजन अणु का अभिप्रायोगिक आविष्क तरंग फलन (trial molecular wave function) (जो वास्तव में दो अलग-अलग हाइड्रोजन परमाणुओं का निकाय है) इस रूप में लिखा जा सकता है –

$$\psi_1 = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2)$$

अब समीकरण 8.2 में इस तरंग फलन को रख कर अंतर्नाभिकीय दूरी (R) के फलन के रूप में, दो समान हाइड्रोजन परमाणुओं निकाय के लिए ऊर्जा (E) की गणना कर सकते हैं। E और R के प्राप्त मानों से ऊर्जा आरेख 8.1 a बनाया जाता है। 8.1 a वक्र के बिंदु L जो कि दो अलग-अलग हाइड्रोजन परमाणुओं की कुल ऊर्जा को दर्शाता है, और न्यूनतम बिंदु की ऊर्जाओं के मान में अंतर से 24 किलोजूल मोल⁻¹ (kJ mol⁻¹) परिकलित (calculated) आबंध ऊर्जा का मान प्राप्त होता है। साम्य अंतरापरमाणुक दूरी का मान 90 पीकोमीटर आता है। लेकिन हाइड्रोजन अणु के लिए कई वास्तविक आबंध ऊर्जा 436 किलोजूल मोल⁻¹ तथा अंतरापरमाणुक दूरी 74 पीकोमीटर है।

साम्य अंतरापरमाणुक दूरी (r_0) होने पर अणु का स्थायी अस्तित्व होता है। इससे कम या ज्यादा अंतरापरमाणुक दूरी होने पर अणु कम स्थायी होता है।



चित्र 8.1 : हाइड्रोजन अणु के लिए सैद्धांतिक ऊर्जा वक्रों (a-c,e) की प्रायोगिक वक्र (d) से तुलना।

इसका अर्थ है कि अभिप्रायोगिक फलन, ψ_1 में ली गई यह अभिधारणा (कल्पना) कि इलेक्ट्रॉन 1 हाइड्रोजन परमाणु A पर और इलेक्ट्रॉन 2 हाइड्रोजन परमाणु B पर रहता है, स्वीकार योग्य नहीं है।

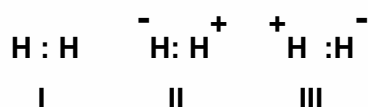
अब हम शोधित तरंग फलन, ψ_{cov} की रचना करते हैं, जिसके अनुसार दोनों में से कोई भी इलेक्ट्रॉन किसी भी परमाणु पर रह सकता है। यह भी मान लिया जाता है कि दोनों इलेक्ट्रॉनों का बराबरी का साझा होता है क्योंकि परमाणु समान हैं। सहसंयोजी आबंधन को दर्शाने के लिए इस अभिप्रायोगिक फलन को ψ_{cov} कहा जाता है।

$$\psi_{cov} = \psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1) \quad \dots(8.4)$$

अब इस अभिप्रायोगिक फलन को समीकरण (8.2) में ψ के स्थान पर रखकर विभिन्न दूरी मानों (R) के संगत ऊर्जा मान निकाले जाते हैं। इस गणना के आधार पर आबंध ऊर्जा 303 किलोजूल मोल⁻¹ तथा आबंध दूरी 86.9 पीकोमीटर आती है। ऊर्जा-दूरी वक्र चित्र 8.1b में दिखाया गया है। इसका अर्थ है कि इस अभिप्रायोगिक फलन में और अधिक शोधन की आवश्यकता है।

अब हम निम्न लक्षणों के आधार पर तरंग फलन ψ_2 की गणना करते हैं :

- दोनों इलेक्ट्रॉन वास्तव में नाभिकीय आवेश से एक-दूसरे की परिरक्षा (shield) करते हैं। इसलिए प्रभावी नाभिकीय आवेश (effective nuclear charge) के मान $Z=1$ मानने की बजाय हम Z^* मानेंगे।
- हाइड्रोजन अणुओं की सहसंयोजक संरचना (I) और आयनिक संरचनाएं (II) और (III) मानी जा सकती है :



इस आयनी स्वरूपों के संगत तरंग फलन इस समीकरण के अनुरूप होगा :

$$\psi_{\text{ion}} = \psi_A(1) \cdot \psi_A(2) + \psi_B(1) \cdot \psi_B(2) \quad \dots(8.5)$$

दायीं ओर का पहला पद ऐसी स्थिति को बताता है कि दोनों इलेक्ट्रॉन हाइड्रोजन परमाणु A पर स्थित हैं, जबकि दूसरे पद में दोनों इलेक्ट्रॉन हाइड्रोजन परमाणु B पर स्थित हैं। इन संरचनाओं (I, II और III) को विहित (canonical) या अनुनादी संरचनाएं कहते हैं, जबकि वास्तविक संरचना इन तीनों का अनुनाद संकर (resonance hybrid) होती है। अगले भाग में आप अनुनाद के बारे में और अधिक पढ़ेंगे। आयनिक और सहसंयोजक स्वरूपों का यह मिश्रण आयनिक-सहसंयोजक अनुनाद (ionic-covalent resonance) कहलाता है।

अब ψ_{cov} तथा ψ_{ion} को मिलाकर संयुक्त तरंग फलन (combined wave function), ψ_2 बनाया गया है,

$$\psi_2 = C_1 (C_2 \psi_{\text{cov}} + C_3 \psi_{\text{ion}}) \quad \dots(8.6)$$

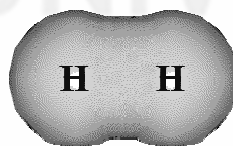
इसी समीकरण में C_1, C_2, C_3 , स्थिरांक (constant) है, जो इस बात पर निर्भर करते हैं कि आयनी तरंग फलन और सहसंयोजक तरंग फलन के मिश्रण का अनुपात क्या है। जब तरंग फलन समीकरण 8.2 में रखकर आबंध दूरी (R) के विभिन्न मानों के सापेक्ष ऊर्जा मानों की गणना की जाती है तो 8.1 (c) वक्र प्राप्त होता है। इस गणना के अनुसार आबंध ऊर्जा तथा आबंध दूरी क्रमशः 388 किलोजूल मोल⁻¹ तथा 74.9 पीकोमीटर प्राप्त होती है। इस प्रकार, यह अभिप्रायोगिक फलन में नए पदों के जुड़ने से आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी के मान प्रायोगिक मानों के ज्यादा करीब हो जाते हैं। सहसंयोजक संरचना (I) की तुलना में अनुनादी रचनाएं (I - III) हाइड्रोजन अणु की संरचना को बेहतर तरीके से स्पष्ट करती हैं। सारणी 8.1 में इन अभिप्रायोगिक फलनों से प्राप्त आबंध ऊर्जा तथा आबंध दूरी के मानों को संक्षेप में दिया गया है।

सारणी 8.1 : हाइड्रोजन अणु के विभिन्न अभिप्रायोगिक फलनों के अनुरूप आबंध ऊर्जा तथा आबंध दूरी

अभिप्रायोगिक फलन		ऊर्जा	दूरी	अभिप्रायोगिक फलनों का वक्र
प्रकार	सार्थकता	किलोजूल मोल ⁻¹	पीकोमीटर	
ψ_1	दो अलग-अलग हाइड्रोजन परमाणुओं का निकाय, दोनों इलेक्ट्रॉन विभेद्य (distinguishable) है।	24	90	8.1 a
ψ_{cov}	सहसंयोजक संरचना और दोनों इलेक्ट्रॉन अविभेद्य (indistinguishable) हैं।	303	86.9	8.1 b
ψ_2	प्रभावी नाभिकीय आवेश और आयनिक सहसंयोजक अनुनाद को माना जाता है।	388	74.9	8.1 c
	प्रायोगिक वक्र	436	74	8.1 d

जब तरंग फलन में करीब 100 विभिन्न पदों को जोड़ा जाता है, तब गणना की गई आबंध ऊर्जा तथा आबंध दूरी के मान प्रायोगिक आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी के मानों के करीब-करीब बराबर होते हैं। प्रायोगिक मानों के संगत ऊर्जा आरेख चित्र 8.1d में दर्शाये गये हैं।

संयोजकता आबंध सिद्धांत इस तथ्य को प्रकाशित करता है कि कोई भी आबंध न पूरी तरह आयनी आबंध होता है और न ही पूरी तरह सहसंयोजी आबंध। इससे यह भी निष्कर्ष निकला है कि इलेक्ट्रॉनों के घनत्व की वितरण नाभिकों से गुजरते अक्ष (axis) के समाकृतिक (symmetrical) होता है (चित्र 8.2)। अंतर्नाभिकीय अक्ष के समाकृतिक इलेक्ट्रॉन घनत्व वाले ऐसे आबंधों को σ (sigma) आबंध कहते हैं।



चित्र 8.2 : हाइड्रोजन अणु में σ आबंध

$\psi_A(1)$, $\psi_B(2)$, आदि जैसे परमाणु तरंग फलनों की रचना में संयोजक इलेक्ट्रॉनों के प्रचक्रण (spins) को एक दूसरे की विपरीत दिशा में माना जाता है।

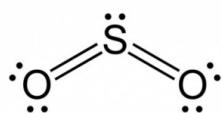
इस प्रकार, हाइड्रोजन अणु के बनने को प्रचक्रण-युग्मन की प्रक्रिया भी कहा जा सकता है। दूसरी ओर, अगर हाइड्रोजन के दो परमाणु ऐसे एक-दूसरे के पास आएँ कि प्रचक्रण एक ही दिशा में हो तो संपर्क का कुल बल प्रतिकर्षण का होता है। जब दो हाइड्रोजन परमाणु, जिनका प्रचक्रण मान समान है, एक-दूसरे के संपर्क में आते हैं तो निकाय की ऊर्जा बढ़ती है। यह स्थिति चित्र 8.1e में दिखाई गई है। निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर देने का प्रयास कीजिए ताकि आप अंदाज लगा सकें कि ऊपर समझाई गई बातें आप कितनी समझ पाए हैं।

बोध प्रश्न 2

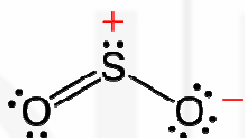
इस तथ्य की व्याख्या कीजिए कि हाइड्रोजन अणु के लिए सहसंयोजी संरचना, आयनिक संरचना से ज्यादा महत्वपूर्ण है। (संकेत आबंध ऊर्जा मानों का आधार लीजिए।)

8.5 अनुनाद अथवा इलेक्ट्रॉन का अस्थानीकरण

एकमात्र लूइस संरचना के आधार पर अणु या आयन के गुण पूरी तरह प्रदर्शित नहीं होते। पिछले भाग में हमने यह देखा कि हाइड्रोजन की संरचना (I), (II) या (III) में से किसी भी संरचना से पूरी तरह प्रदर्शित नहीं होती। इसकी संरचना को प्रदर्शित करने के लिए तीनों रचनाओं को शामिल करना पड़ेगा। ऐसी संरचनाओं को अनुनादी रचनाएं (resonating structures) कहते हैं। इनकी इलेक्ट्रॉन व्यवस्था तो अलग होती है, परंतु परमाणु व्यवस्था समान होती है। आइए उदाहरण के लिए एक दूसरा अणु सल्फर डाइऑक्साइड SO_2 लें :

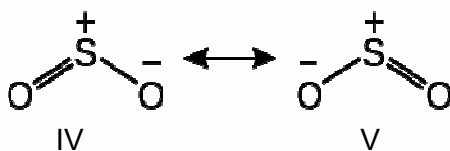


अथवा

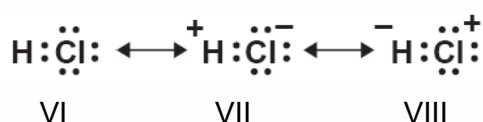


प्रदर्शित आवेश फॉर्मल आवेश (formal charges) हैं, जिनके बारे में आप इकाई 7 में पढ़ चुके हैं। उक्त संरचना के अनुसार, सल्फर-ऑक्सीजन आबंध अवश्य ही अलग-अलग तरीके के होने चाहिए, एक एकल-आबंध (single bond) और दूसरा द्वि-आबंध (double bond), लेकिन सल्फर डाइऑक्साइड के अणु में दोनों आबंध समान लंबाई के होते हैं। अतः, इस अणु को प्रदर्शित करने के लिए भी (iv) या (v) जैसी दो या अधिक संयोजक आबंध संरचनाओं की मदद लेनी होगी। अणु को (IV) और (V) संरचनाओं का अनुनाद संकर (resonance hybrid) कहा जाता है तथा (IV) और (V) संरचनाओं को विहित या अनुनादी (canonical or resonating) संरचनाएं कहते हैं।

π आबंध परमाणु कक्षकों के पार्श्व अतिव्याप्ति (lateral overlap) से बनता है। π आबंध (π bond) बनाने वाले इलेक्ट्रॉन (π electrons) कहते हैं।



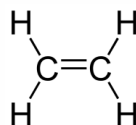
सल्फर डाइऑक्साइड की वास्तविक संरचना इन दोनों अनुनादी रचनाओं में से किसी से भी पूरी तरह नहीं मिलती लेकिन उसकी संरचना इन दोनों रचनाओं के मध्यवर्ती होती है। सल्फर डाइऑक्साइड की दोनों अनुनादी संरचनाएँ बराबर (equivalent) हैं लेकिन कुछ अणुओं, जैसे हाइड्रोजन क्लोराइड (HCl) में, अनुनादी संरचनाएँ बराबर नहीं होतीं।



सहसंयोजक संरचनाओं की तुलना में कम आबंध क्रम मान (bond order value) वाली आयनी-अनुनादी संरचनाएं कम महत्वपूर्ण हैं। इस तरह, हाइड्रोजन क्लोराइड की आयनिक संरचनाओं (VII) और (VIII), जिनके आबंध क्रम मान शून्य हैं, एक आबंध क्रम वाली सहसंयोजक संरचना (VI) से कम महत्वपूर्ण हैं। ऐसा σ इलेक्ट्रॉन के शामिल होने से होता है जिसका अनुनादी संरचनाओं में खास महत्व नहीं होता। ज्यादातर अणुओं में अनुनादी संरचनाओं में π इलेक्ट्रॉन का परिवर्तनीय वितरण होता है। इसलिए अनुनाद को π इलेक्ट्रॉन अस्थानीकरण (delocalisation) भी कहा जाता है।

π इलेक्ट्रॉनों के स्थानीकरण (localisation) का अर्थ π इलेक्ट्रॉनों को दो विशिष्ट परमाणुओं में व्यवस्थित करना है, जैसे एथिलीन में।

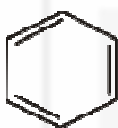
ऐल्कीनों में युगल आबंध को स्थानीकृत (localised) कहा जाता है क्योंकि इसकी स्थिति दो विशिष्ट कार्बन परमाणुओं के बीच निश्चित है।



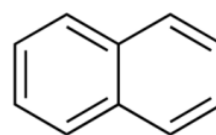
एथिलीन

बेन्जीन और नैपथलीन जैसे यौगिकों में अस्थानीकृत π इलेक्ट्रॉन संरचना होती है। इसका अर्थ है कि π इलेक्ट्रॉन किन्हीं दो विशिष्ट कार्बन परमाणुओं के बीच स्थिर नहीं है।

किसी अनुनाद संकर में प्रत्येक अनुनादी संरचना के योगदान के प्रतिशत से इस बात का संकेत मिलता है कि उसके अणु के अभिलक्षणों की व्याख्या किस सीमा तक अनुनादी संरचना के गुणों के आधार पर की जा सकती है।



बेन्जीन



नैपथलीन

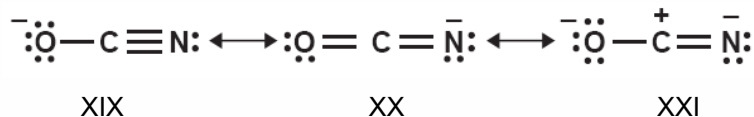
इनमें इलेक्ट्रॉन सभी कार्बन परमाणुओं में अस्थानीकृत हैं।

कुछ संरचनाओं की ऊर्जा अपेक्षाकृत कम होने से, उनका योगदान संकर में ज्यादा होता है। अनुनाद संकर में आपेक्षिक योगदान और महत्व को निर्धारित करने के लिए अनुनादी संरचनाओं का आकलन (evaluation) किया जाना चाहिए। अनुनाद संकर में प्रत्येक अनुनादी संरचना के प्रतिशत के योगदान को अणुओं के लिए निर्धारित श्रोडिंगर समीकरण के हल से निकाला जा सकता है।

हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा (heat of hydrogenation), ऊष्मा की वह मात्रा है जो एक असंतृप्त (unsaturated) यौगिक के एक मोल द्वारा हाइड्रोजन ग्रहण करने पर उत्सर्जित (evolved) होती है या अवशोषित (absorbed) की जाती है।

किसी अणु या आयन द्वारा विभिन्न योगदान करने वाली अनुनादी रचनाओं से प्राप्त स्थिरता को अनुनाद ऊर्जा (resonance energy) के आधार पर समझा जा सकता है। अगर किसी पदार्थ में पर्याप्त अनुनाद ऊर्जा है तो उसे अनुनाद-स्थायी (resonance stabilised) कहा जाता है। उदाहरण के तौर पर आइए बेन्जीन की अनुनाद ऊर्जा की गणना करें। बेन्जीन की अनुनाद ऊर्जा, तीन स्थानीकृत (localised) द्वि-आबंधों (double bonds) वाली संरचना की हाइड्रोजनीकरण उष्मा और प्रयोग द्वारा प्राप्त ऊर्जा का अंतर है। बेन्जीन की स्थानीकृत संरचना के लिए हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा की गणना इस कल्पना के आधार पर की जाती है कि बेन्जीन के तीन युगल-आबंध, साइक्लोहेक्सीन (cyclohexene) के तीन अणुओं की तरह, हाइड्रोजन ग्रहण करते हैं। अर्थात् बेन्जीन की गणना की गई हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा, साइक्लोहेक्सीन के हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा की तीन गुनी होती है। प्रयोग से प्राप्त, बेन्जीन के हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा 209 किलोजूल मोल⁻¹ होती है।

- 4) फॉर्मल आवेश देते समय, अधिक ऋण विद्युती (electronegative) परमाणु पर फॉर्मल ऋणावेश रहेगा और कम ऋण विद्युती परमाणु पर धनावेश रहेगा। इस तरह, हाइड्रोजन क्लोराइड की संरचना (VIII) कम महत्वपूर्ण है क्योंकि ज्यादा ऋण विद्युती क्लोरीन परमाणु पर फॉर्मल धनावेश है।
- 5) किसी अणु या आयन की अनुनादी संरचनाओं में आमतौर पर समान संख्या में सहभाजित इलेक्ट्रॉन (shared electrons) होंगे। सायनेट (cyanate) आयन की तीन संरचनाओं (XIX-XXI) में संरचना (XXI) कम महत्वपूर्ण है क्योंकि इसमें केवल तीन सहभाजित युग्म (shared pair) हैं, अन्य संरचनाओं (XIX) और (XX) में चार सहभाजित युग्म हैं।



- 6) अगर किसी अनुनाद संकर (resonance hybrid) की दो या दो से अधिक अनुनादी संरचनाएं, ऊर्जा की दृष्टि से समान हों तो इसे स्थायी कहा जाता है। बेन्जीन की दो समान ऊर्जा वाली केकुले संरचनाएं इसकी पर्याप्त अनुनाद ऊर्जा तथा अनुनाद स्थायीकरण के लिए जिम्मेदार हैं।
- 7) अगर अणु समतलीय (coplanar) हो तो किसी असंतृप्त निकाय के इलेक्ट्रॉनों में अधिकतम अस्थानीकरण (delocalisation) होता है।

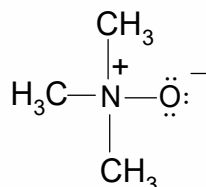
अनुनाद-स्थायी बेन्जीन अणु समतली (planar) है। इसमें कार्बन के 6 परमाणुओं के चारों तरफ इलेक्ट्रॉनों का समान घनत्व होता है, जैसा कि एक्स-किरण विवर्तन (X-ray diffraction) से पता चलता है। दूसरी ओर, बेन्जीन का समावयवी (isomer) बाइसाइक्लोहेक्साडाईन (bicyclohexadiene) अपनी असमतलीयता (nonplanarity) के कारण ज्यादा अनुनाद-स्थायी नहीं है।



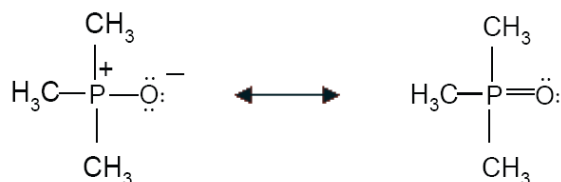
समावयवी अणुओं का अलग अस्तित्व होता है। अनुनादी संरचनाओं का स्वतंत्र अस्तित्व नहीं होता।

- 8) तीसरे और अधिक आवर्तों (period) के तत्वों के यौगिकों की अनुनादी संरचनाएं होती हैं, जिनमें d कक्षक सम्मिलित होते हैं। दूसरे आवर्त के तत्वों की ऐसी संरचनाएं नहीं होती। उदाहरण के लिए फॉस्फोरस और सल्फर के यौगिकों की d कक्षक की मदद से अनुनाद संरचनाएं होती हैं। ये दो तत्व अपने यौगिकों में आठ से ज्यादा इलेक्ट्रॉन अपनी बाहरी कक्षा में रख सकते हैं। दूसरे आवर्त के तत्वों, जैसे नाइट्रोजन में d कक्षक नहीं होने के कारण ऐसा नहीं हो पाता।

उदाहरण के लिए ट्राइमेथिलऐमीन ऑक्साइड (trimethylamine oxide) की एक ही संरचना होती है, जबकि ट्राइमेथिलफॉस्फीन ऑक्साइड (trimethylphosphine oxide) की दो अनुनादी संरचनाएं होती हैं।

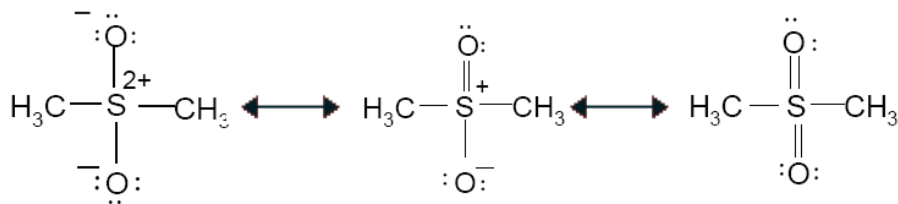


ट्राइमेथिलऐमीन ऑक्साइड : अनुनादी संरचना संभव नहीं।



ट्राइमेथिलफॉस्फीन ऑक्साइड

इसी तरह डाइमेथिलसल्फोन (dimethyl sulphone) की निम्न अनुनादी संरचनाएं होती हैं :



डाइमेथिलसल्फोन

इन नियमों का इस्तेमाल करते हुए निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल कीजिए।

बोध प्रश्न 3

नाइट्रेट आयन की अनुनादी संरचना लिखिए।

(संकेत : NO_3^- आयन की लूइस संरचना से प्रारंभ कीजिए।)

8.6 कुछ अन्य अणुओं के लिए संयोजकता आबंध की व्याख्या

संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर अनेक सहसंयोजक अणुओं की संरचना समझाई जा सकती हैं। इस सिद्धांत के अनुसार, ऐसे दो परमाणु, जिनमें कम से कम एक-एक अयुग्मित (unpaired) इलेक्ट्रॉन है, आपस में मिलकर आबंध बना सकते हैं और जिनमें ये इलेक्ट्रॉन युग्मित (paired) हो जाते हैं। अणु की वास्तविक संरचना जानने के लिए अनेक अभिप्रायोगिक फलन डिज़ाइन किए जाते हैं, जैसा कि हाइड्रोजन अणु के लिए किया गया था। ऐसे फलन तब तक डिज़ाइन किए जाते हैं, जब तक कि ऐसा संतोषजनक अभिप्रायोगिक फलन न प्राप्त हो जाए जिससे अणु के आबंध ऊर्जा, आबंध लंबाई जैसे गुणों की सही-सही व्याख्या हो सके। इस स्वीकृति फलन के अनुरूप संरचना को ही अणु की वास्तविक संरचना की व्याख्या के लिए ध्यान में रखा जाता है।

इस तरीके के प्रयोग से प्राप्त कुछ अणुओं की अनुनादी संरचनाएं सारणी 8.2 में दी गई हैं।

इन नियमों के आधार पर हम ऑक्सीजन अणु की निम्न संरचना मान सकते हैं:



लेकिन इन संरचनाओं से ऑक्सीजन के प्रयोग द्वारा प्राप्त अनुचुंबकीय (paramagnetic), गुणों की व्याख्या नहीं हो पाती। हम देखेंगे कि क्या अणु कक्षक सिद्धांत से, जिसे हम अगली इकाई में बताएंगे, इस व्यावहारिक व्याख्या हो पाती है कि नहीं।

सारणी 8.2 : कुछ अणुओं की संयोजकता आबंध संरचनाएं

अणु	संयोग करने वाले परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	अयुग्मित इलेक्ट्रॉन	अनुनादी संरचनाएँ
Cl ₂	Cl 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p _x ² 3p _y ² 3p _z ¹	हर क्लोरीन परमाणु के 3p _z इलेक्ट्रॉन	$\begin{array}{c} :\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}: \longleftrightarrow {}^+\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:^- \\ \updownarrow \\ ^-\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:^+ \end{array}$
N ₂	N 1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ 2p _z ¹	हर नाइट्रोजन परमाणु के 2p _x , 2p _y , 2p _z इलेक्ट्रॉन	$\begin{array}{c} :\text{N}::\text{N}: \longleftrightarrow {}^+\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}:^- \\ \updownarrow \\ ^-\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{N}}:^+ \end{array}$
CO	C 1s ² 2s ² 2p _x ¹ 2p _y ¹ O 1s ² 2s ² 2p _x ² 2p _y ¹ 2p _z ¹	कार्बन परमाणु के 2p _x तथा 2p _y इलेक्ट्रॉन और ऑक्सीजन परमाणु के 2p _y और 2p _z इलेक्ट्रॉन	$\begin{array}{c} :\text{C}::\ddot{\text{O}}: \longleftrightarrow {}^+\text{C}::\ddot{\text{O}}:^- \\ \updownarrow \\ ^-\text{C}::\ddot{\text{O}}:^+ \end{array}$
HCl	H 1s ¹ Cl 1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p _x ² 3p _y ² 3p _z ¹	हाइड्रोजन परमाणु का 1s इलेक्ट्रॉन और क्लोरीन परमाणु का 3p _z इलेक्ट्रॉन	$\begin{array}{c} \text{H}:\ddot{\text{Cl}}: \longleftrightarrow {}^+\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:^- \\ \updownarrow \\ ^-\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:^+ \end{array}$ (VIII) (VIII) का महत्व कम है क्योंकि क्लोरीन की विद्युत् ऋणात्मकता अधिक है।

अगले भाग में हम संयोजकता आबंध सिद्धांत के एक और पहलू, कक्षकों के संकरण (hybridisation) के बारे में पढ़ेंगे। अब ऊपर बताए गए सिद्धांत के आधार पर निम्नलिखित बोध प्रश्न का उत्तर दीजिए।

बोध प्रश्न 4

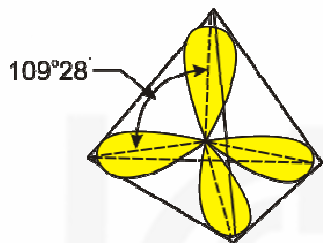
फ्लोरोरीन अणु की संयोजकता आबंध संरचना की व्याख्या कीजिए।

8.7 कक्षकों के संकरण

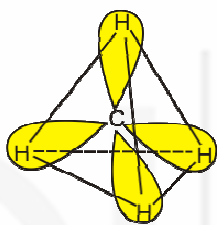
संयोजकता आबंध सिद्धांत के जिन नियमों के आधार पर अब तक अणुओं की संरचना समझाई गई है, उन नियमों के आधार पर मथैन की संरचना नहीं समझाई जा सकती। मूल अवस्था (ground state) में कार्बन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास 1s²2s²2p_x¹2p_y¹ है। ऊपर बताए गए संयोजकता आबंध सिद्धांत के अनुसार 2p_x तथा 2p_y कक्षकों के

अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के एक-एक इलेक्ट्रॉन से युग्म बनाकर CH_2 अणु बनाना चाहिए। लेकिन CH_2 स्थायी अणु नहीं है। सरलतम स्थायी हाइड्रोकार्बन CH_4 (मेथेन) है। अब सवाल यह उठता है कि इसकी हमें कैसी व्याख्या करनी चाहिए?

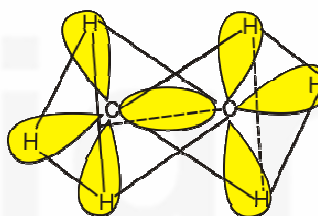
प्रायोगिक प्रमाण और संयोजकता आबंध सिद्धांत में तालमेल बिटाने के लिए पॉलिंग (Pauling) ने एक मॉडल बनाया, जिसमें कार्बन का एक $2s$ इलेक्ट्रॉन उन्नत होकर खाली $2p_z$ कक्षक में पहुंच जाता है। कार्बन परमाणु के $2s$ तथा तीन $2p$ कक्षक मिलकर चार समान कक्षक बनाते हैं। इन्हें sp^3 संकर कक्षक (hybrid orbitals) कहते हैं। sp^3 कक्षकों के अक्ष एक चतुष्फलक (tetrahedron) के कोनों की ओर अभिविन्यस्त होते हैं। किन्हीं दो कक्षकों के अक्षों के बीच $109^\circ 28'$ का कोण बनता है (चित्र 8.3क)। अलग-अलग ऊर्जा वाले दो या अधिक कक्षकों के मिलने से जब उतनी ही संख्या में कम ऊर्जा के संकर कक्षक बनते हैं, तो इस प्रक्रिया को संकरण (hybridisation) कहते हैं। यह बात हमेशा ध्यान में रहनी चाहिए कि संकरण मात्र एक गणितीय धारणा है। इलेक्ट्रॉनों का उन्नत होकर उच्च कक्षा में चले जाना तथा कक्षकों का मिश्रण ऐसी मानसिक अभिधारणाएं हैं, जिनसे आबंधों के बनने की प्रक्रिया को समझने में मदद मिलती है।



चित्र 8.3 : क) कार्बन के चार (sp^3) परमाण्विक कक्षक : कक्षकों की छोटी पिछली पालियां (lobes) नहीं दिखाई गई हैं।



ख) मेथेन की चतुष्फलकीय संरचना



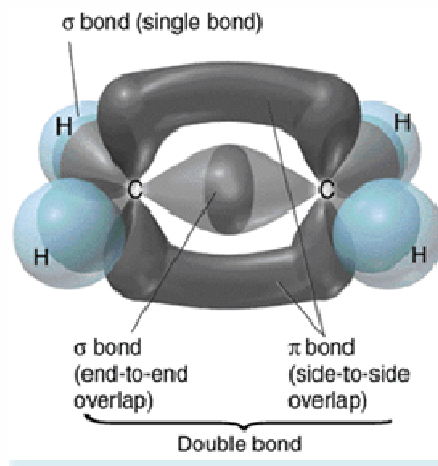
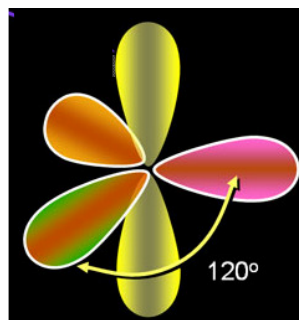
ग) एथेन की संरचना

मेथेन के लिए सबसे उपयुक्त अभिप्रायोगिक फलन से संकेत मिलता है कि संकर कक्षक में s कक्षक की एक चौथाई और p कक्षक की तीन चौथाई गुण हैं। कार्बन के चार sp^3 संकर कक्षकों के चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, चार हाइड्रोजन परमाणु के $1s$ इलेक्ट्रॉनों के साथ मिलकर σ आबंध बनाते हैं। चार C-H आबंधों के बनने में जो ऊर्जा मुक्त होती है, वह :

- $2s$ इलेक्ट्रॉन को $2p_z$ कक्षक में पहुंचाने के लिए आवश्यक ऊर्जा,
- s और p कक्षकों के मिलने के लिए जरूरी ऊर्जा; तथा
- चार अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों को आपसी तथा कक्षक प्रचक्रण अनोन्यक्रियाओं से मुक्त रखने के लिए आवश्यक ऊर्जा से अधिक होती है।

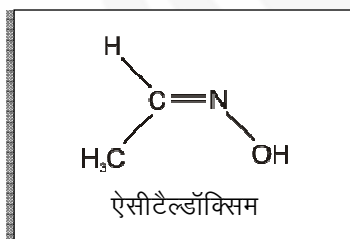
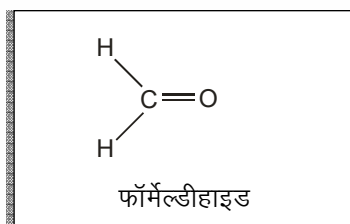
मेथेन का आकार चतुष्फलकीय होता है (चित्र 8.3ख), आबंध कोण $109^\circ 28'$ होता है। पिछली इकाई 7 के भाग 7.4 में हमने VSEPR सिद्धांत से यही परिणाम प्राप्त किए थे। एथेन (चित्र 8.3ग) तथा अन्य उच्च ऐल्केनों में भी कार्बन परमाणु sp^3 संकर अवस्था में होते हैं। एथेन में C-C आबंध दूरी 154 पीकोमीटर पाई गई है। sp^3 संकरित कार्बन की सहसंयोजक त्रिज्या 77 पीकोमीटर होती है।

आइए अब हम एथिलीन की संरचना की ओर अपना ध्यान केंद्रित करें। दोनों कार्बन परमाणुओं में से प्रत्येक का $2s$ इलेक्ट्रॉन, पिछले उदाहरण की तरह खाली $2p_z$ स्तर पर उन्नत हो जाता है। $2s$, $2p_x$ और $2p_y$ कक्षक संकरित होकर तीन sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं (चित्र 8.4क)। $2p_z$ कक्षक को संकरण के लिए उपयोग में नहीं लाया जाता। हर sp^2 संकर कक्षक के एक-तिहाई गुण s कक्षक जैसे और दो-तिहाई गुण p कक्षक जैसे होते हैं।



चित्र 8.4 : क) कार्बन परमाणु के तीन त्रिकोणीय sp^2 संकर कक्षकों को प्रदर्शित करने वाला रेखाचित्र। ये संकर कक्षक एक ही तल पर हैं और एकमात्र असंकरित p कक्षक इस तल के लम्बवत् है।

ख) एथिलीन की संरचना।

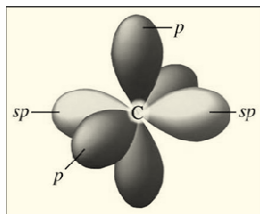


एथिलीन के दोनों कार्बन परमाणुओं में से प्रत्येक तीन σ आबंध बनाते हैं। दो σ आबंध दो हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ और एक σ आबंध दूसरे कार्बन परमाणु के साथ बनता है। चौथा आबंध π आबंध होता है और यह दोनों कार्बन परमाणुओं के $2p_z$ कक्षकों के पार्श्व अतिव्याप्ति (lateral overlap) से बनता है। इस तरह, एथिलीन में दो कार्बन परमाणुओं के बीच द्वि-आबंध (चित्र 8.4 ख) होता है। इनमें से एक σ आबंध है और दूसरा अणु के तल के लम्बवत् π आबंध। $C=C$ आबंध लंबाई 134 पीकोमीटर है, जो एथेन की $C-C$ आबंध की लंबाई से कम है। sp^2 संकरित द्वि-आबंधित कार्बन की सहसंयोजक त्रिज्या 67 पीकोमीटर है। एथिलीन तथा अन्य sp^2 संकरित निकायों में आबंध कोण, करीब 120° होता है। इस अणु को त्रिकोणीय आकार का माना जाता है। अर्थात्, हर कार्बन परमाणु के चारों ओर के कक्षक एक त्रिकोण के शीर्ष की दिशा में होते हैं। VSEPR सिद्धांत के आधार पर भी समान परिणाम प्राप्त होते हैं। अन्य ऐल्कीनों में द्वि-आबंधित कार्बन के चारों ओर की संरचना भी एथिलीन जैसी ही होती है। फॉर्मेलीहाइड और ऐसीटैल्डॉक्सिम जैसे यौगिकों में द्वि-आबंधित कार्बन परमाणु sp^2 संकरित अवस्था में है।

अगले भाग में आप देखेंगे कि कैसे sp^2 संकरण और अनुनाद की धारणाओं के एक साथ उपयोग से बेन्ज़ीन की संरचना समझाई जा सकती है।

ऐसीटिलीन में कार्बन परमाणु sp संकरित अवस्था में होते हैं। दोनों कार्बन परमाणुओं में $2s$ इलेक्ट्रॉनों में से एक, खाली $2p_z$ स्तर पर उन्नत हो जाता है। $2s$ तथा $2p_x$ कक्षक दो sp संकर कक्षक बनाते हैं। उनके अक्ष रैखिक ढंग से व्यवस्थित होते हैं

(चित्र 8.5 क)। हर sp संकर कक्षक में 50% s गुण तथा 50% p गुण होता है। प्रत्येक कार्बन परमाणु के दो संकर कक्षक, दो σ आबंध बनाते हैं। इनमें से एक कार्बन और हाइड्रोजन के बीच तथा दूसरा दोनों कार्बन परमाणुओं के बीच होता है। संकरण के काम न आए हर कार्बन परमाणु के $2p_y$ तथा $2p_z$ कक्षक मिलकर दो π आबंध बनाते हैं। ये π आबंध एक-दूसरे के तथा तल के भी लम्बवत् होते हैं। दो π आबंध दो कार्बन परमाणुओं के गिर्द बेलनाकार आवरण बनाते हैं। इस तरह, ऐसीटिलीन में दो कार्बन परमाणुओं के बीच त्रि-आबंधन होता है (चित्र 8.5 ख) तथा आबंध कोण 180° और अणु, रैखिय संरचना का होता है। VSEPR सिद्धांत का प्रयोग, यही परिणाम प्राप्त करने के लिए किया जा सकता है। $C \equiv C$ आबंध की लंबाई 120 पीकोमीटर होती है तथा sp संकरित त्रि-आबंध वाले कार्बन की सहसंयोजक त्रिज्या 60 पीकोमीटर होती है।



चित्र 8.5 : क) कार्बन परमाणु के दो रैखिक sp कक्षकों का आरेख ये सीधी रेखा में हैं (धूसर रंग से दिखाए गए हैं)। दो असंकरित p कक्षकों को काला रंग से दिखाया गया है।

ख) ऐसीटिलीन की संरचना।

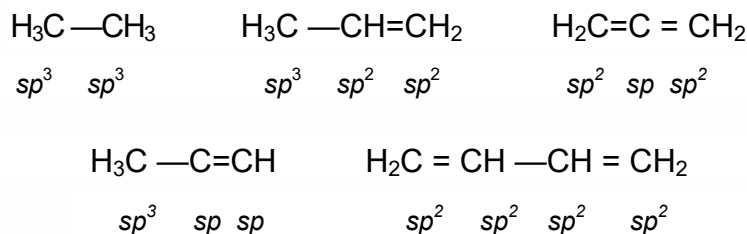
आप देख सकते हैं कि sp^3 , sp^2 और sp संकरित कार्बन परमाणुओं में सहसंयोजक त्रिज्या sp^3 के लिए सर्वाधिक तथा sp के लिए न्यूनतम होती है और s गुण sp संकरित कार्बन में सर्वाधिक तथा sp^3 में न्यूनतम होता है। संकरित कार्बन परमाणु में s गुण की वृद्धि होने से इसकी सहसंयोजक त्रिज्या में कमी होती है क्योंकि s इलेक्ट्रॉन, p इलेक्ट्रॉनों की तुलना में ज़्यादा मजबूती से पकड़ में होते हैं। पिछली इकाई में हमने बताया था कि आबंध का क्रम (bond order) ऊंचा होने पर आबंध लंबाई कम होती है।

सारणी 8.3 में एथेन, एथिलीन और ऐसीटिलीन की तुलनात्मक संरचना संबंधी विशेषताएं बताई गई हैं।

सारणी 8.3 : एथेन, एथिलीन और ऐसीटिलीन की तुलना

यौगिक का नाम	संकरण का प्रकार	संरचना	प्रत्येक कार्बन परमाणु के लिए आबंध का प्रकार	आबंध कोण	कार्बन-कार्बन आबंध	
					आबंध का प्रकार	आबंध लंबाई पीकोमीटर
एथेन	sp^3		4 σ आबंध	$109^\circ 28'$	एकल-आबंध	154
एथिलीन	sp^2		3 σ आबंध और एक π आबंध	120°	द्वि-आबंध	134
ऐसीटिलीन	sp	$H-C \equiv C-H$	2 σ आबंध और 2 π आबंध	180°	त्रि-आबंध	120

सारणी 8.3 में दी गई कार्बन-कार्बन आबंध लंबाईयां sp^3, sp^2, sp कार्बन परमाणुओं के क्रमशः एकल-, द्वि-तथा त्रि-आबंधों के अनुरूप हैं। लेकिन किन्हीं भी दो समान या असमान संकरित कार्बन परमाणुओं के बीच एकल-आबंध हो सकता है। इसी प्रकार $sp^2 - sp^2, sp^2 - sp$ और $sp - sp$ किस्म के द्वि-आबंध भी हो सकते हैं।



कार्बन-कार्बन आबंध लंबाईयां, आबंध के प्रकार तथा जुड़े कार्बन परमाणुओं के संकरण की स्थिति, दोनों पर निर्भर है, जैसा कि सारणी 8.4 में दिखाया गया है।

सारणी 8.4 : संकरण की स्थितियां, आबंधों के प्रकार तथा आबंध लंबाईयां

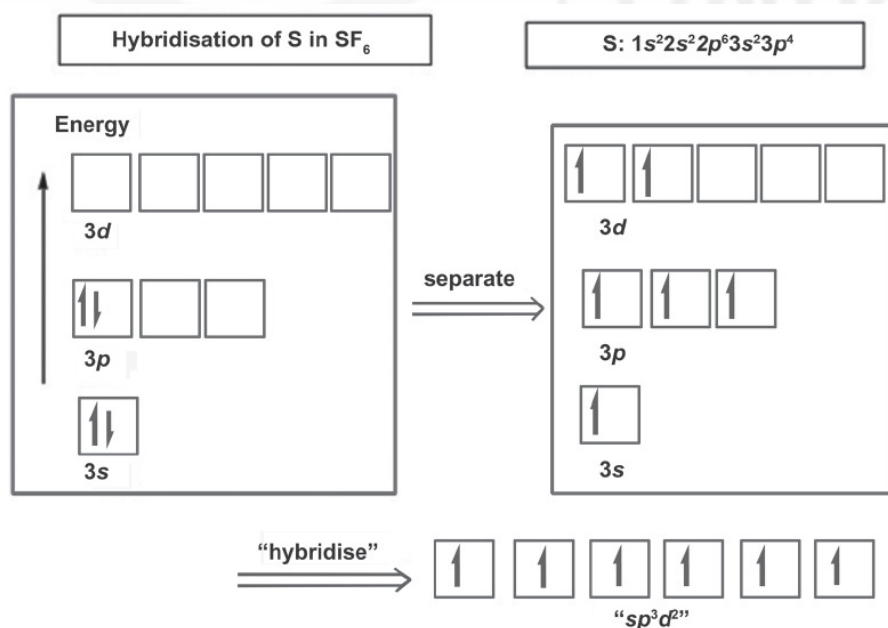
आबंध का प्रकार	(आबंध लंबाई) पीकोमीटर	आबंध का प्रकार	(आबंध लंबाई) पीकोमीटर	आबंध का प्रकार	(आबंध लंबाई) पीकोमीटर
C-C		C = C		C-H	
$sp^3 - sp^3$	154	$sp^2 - sp^2$	134	$C_{sp^3} - H$	111
$sp^3 - sp^2$	150	$sp^2 - sp$	131	$C_{sp^2} - H$	110
$sp^3 - sp$	146	$sp - sp$	128	$C_{sp} - H$	108
$sp^2 - sp^2$	148				
$sp^2 - sp$	143	$\text{C} \equiv \text{C}$			
$sp - sp$	138	$sp - sp$	120		

संकरण केवल s और p कक्षक तक सीमित ही है। सामान्यतः अन्य प्रकार के कक्षकों में भी मिश्रण हो सकता है, लेकिन ऊर्जा स्तरों में ज्यादा अंतर नहीं होना चाहिए। d कक्षक के मिश्रण वाले संकर कक्षक ज्यादा भारी तत्वों में अक्सर पाए जाते हैं। संक्रमण तत्वों (transition elements) के यौगिकों में यह संकरण बहुत महत्वपूर्ण होता है। यद्यपि संकर कक्षक सामान्यतः समान होते हैं फिर भी कभी-कभी असमान संकर कक्षक भी बनते हैं। इस तरह dsp^3 संकरण में चाहे वह त्रिकोणीय द्वि-पिरैमिडी या वर्ग पिरैमिडी किस्म का हो, आबंधों के दो प्रकार-अक्षीय (axial-a) तथा निरक्षीय (equatorial-e) है। पिछली इकाई में आपने VSEPR सिद्धांत के अंतर्गत पढ़ा था कि ये दो प्रकार के आबंध अक्षीय तथा निरक्षीय केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर पांच इलेक्ट्रॉन युग्मों वाले अणुओं में होती हैं। सारणी 8.5 में d कक्षक के शामिल होने वाले संकरण के कुछ उदाहरण दिए गए हैं।

सारणी 8.5 : d कक्षक के साथ संकरण

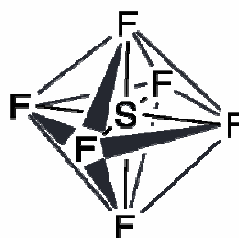
प्रकार	प्रयुक्त कक्षक	ज्यामिति	आबंधी युग्म	आकृति	संकर कक्षक समान (स) या असमान (अ)	उदाहरण
sp^3d^2	$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	अष्टफलक	4	वर्ग	स	XeF_4
			5	वर्ग पिरैमिड	स	BrF_5
			6	अष्टफलक	स	SF_6
d^2sp^3	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	अष्टफलक	6	अष्टफलक	स	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
sp^3d	$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	त्रिकोणीय द्वि-पिरैमिड	2	रेखीय	अ	XeF_2
			3	टी-आकारी	अ	SbCl_3
			4	ढैकुली	अ	SF_4
			5	त्रिकोणीय द्वि-पिरैमिड	अ	$\text{PF}_5, \text{PCl}_5$
dsp^3	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$	वर्ग पिरैमिड	5	वर्ग पिरैमिड	अ	$[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$
dsp^2	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	वर्ग समतली	4	वर्ग समतली	स	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

संकरण सिद्धांत के आधार पर अनेक समन्वय संकुलों (coordination complexes) और फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड तथा सल्फर हेक्साफ्लुओराइड जैसे अणुओं की संरचनाएं समझाई जा सकती हैं। इकाई 7 में आपने पढ़ा था कि VSEPR सिद्धांत के अनुसार सल्फर हेक्साफ्लुओराइड अष्टफलकीय है। हम संकरण की धारणा के आधार पर भी यही परिणाम प्राप्त कर सकते हैं। सल्फर का मूल अवस्था विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ है। $3s$ और $3p_x$ के इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होकर $3d_{z^2}$ और $3d_{x^2-y^2}$ कक्षकों में उन्नत हो जाते हैं तथा छह कक्षक : $3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{x^2-y^2}$ और $3d_{z^2}$ संकरित होकर छह sp^3d^2 किस्म के कक्षक बनते हैं। प्रत्येक छह कक्षकों में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है। इन छह अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों का छह फ्लुओरीन परमाणुओं में उपस्थित $2p_z$ इलेक्ट्रॉनों से युग्मित होने पर सल्फर हेक्साफ्लुओराइड अणु बनता है। इसका चित्रात्मक प्रदर्शन निम्नलिखित है:



चित्र 8.6: सल्फर परमाणु में sp^3d^2 संकरण : छह अयुग्मित इलेक्ट्रॉन, छह फ्लुओरीन परमाणुओं के $2p_z$ इलेक्ट्रॉनों से युग्मित होने के लिए उपलब्ध हैं।

sp^3d^2 कक्षक की पालियां (lobes) अष्टफलक के अक्ष की दिशा में होती हैं। दूसरे शब्दों में सल्फर हेक्साफ्लुओराइड अष्टफलकीय है (चित्र 8.7)।



चित्र 8.7: सल्फर हेक्साफ्लुओराइड की संरचना

ऊपर दिए गए विचारों का प्रयोग करते हुए, क्यों न आप निम्नलिखित बोध प्रश्न को हल करने की कोशिश करें?

बोध प्रश्न 5

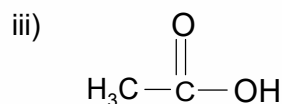
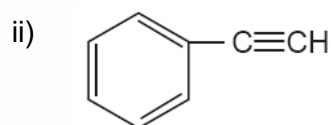
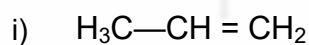
फॉस्फोरस पेंटाक्लोराइड में संकरण के प्रकार की व्याख्या कीजिए।

8.8 सारांश

इस इकाई में हमने संयोजकता आबंध सिद्धांत के विकास और सरल अणुओं की व्याख्या में इसके उपयोग का अध्ययन किया। अनुनाद और संकरण की धारणाओं को भी समझाया गया तथा इनके आधार पर मेथेन, एथिलीन और ऐसीटिलीन की संरचनाओं की व्याख्या की। अगली इकाई में आप अणु कक्षक सिद्धांत के आधार पर हाइड्रोजन, ऑक्सीजन और कार्बन मोनोऑक्साइड की संरचनाएं समझेंगे।

8.9 अंत में कुछ प्रश्न

1. संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर किसी अणु की संरचना का पता लगाने में आवश्यक चरण क्या है?
2. इनमें से प्रत्येक कार्बन परमाणु में संकरण का प्रकार बताइए :

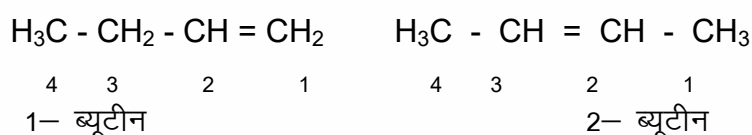


3. CCl_4 अणु की आकृति VSEPR और संकरण सिद्धांत से समझाइए।
4. निम्नलिखित में से सही उत्तर के लिए “स” और गलत के लिए “ग” का निशान लगाइए :

क) हाइड्रोजन अणु में इलेक्ट्रॉनों का अंतर स्पष्ट रूप से बताया जा सकता है। ☐

- ख) अभिप्रायोगिक फलन में ज्यादा से ज्यादा पदों को शामिल करने से ☐
आबंध ऊर्जा का ज्यादा स्वीकृत मान मिलता है।
- ग) समनाभिकीय अणुओं जैसे N_2 और O_2 में, संयोजकता आबंध संरचनाओं ☐
में आयन पद (ionic terms) नहीं होते।
- घ) कार्बोनेट आयन में कार्बन परमाणु sp^3 संकरित स्थिति में होता है। ☐
- च) विभिन्न संकरण अवस्थाओं में s गुण के बढ़ने के साथ-साथ कार्बन ☐
की सहसंयोजक त्रिज्या भी बढ़ती है।

5. संकरण सिद्धांत के आधार पर मरक्यूरिक क्लोराइड की संरचना समझाइए।
6. निम्नलिखित समावयवों में कार्बन-कार्बन आबंध लंबाइयों के आधार पर अंतर बताइए :

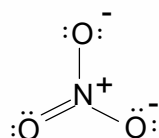


7. VSEPR सिद्धांत के आधार पर कार्बन डाइऑक्साइड की संरचना रैखिक है। इस अणु की रैखिक संरचना को ध्यान में रखते हुए इसके कार्बन परमाणु के संकरण का प्रकार बताइए।

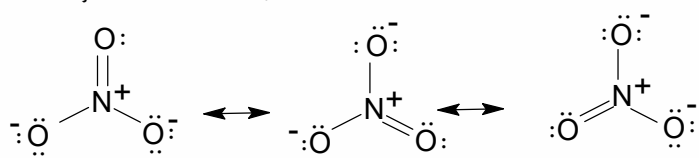
8.10 उत्तर

बोध प्रश्न

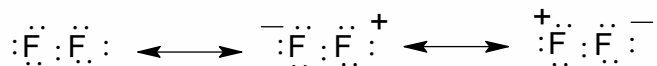
- जिस अभिप्रायोगिक फलन में गणना से प्राप्त आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी के मान इसके प्रायोगिक मान के सबसे ज़्यादा करीब होते हैं, उस फलन को सही माना जाता है।
- अविभेद्य (indistinguishable) इलेक्ट्रॉनों की सहसंयोजक संरचना मान लेने पर आबंध ऊर्जा का मान ज़्यादा सही होकर 24 किलोजूल मोल⁻¹ से 303 किलोजूल मोल⁻¹ हो जाता है। इलेक्ट्रॉन के आवरण प्रभाव को और आयन तथा सहसंयोजक, दोनों ही संरचनाओं को ध्यान में रखने से इस मान में सामान्य सुधार ही होता है और यह 388 किलोजूल मोल⁻¹ हो जाता है। इस तरह, अन्य कारकों की तुलना में सहसंयोजक संरचना का महत्व अधिक है।
- नाइट्रेट आयन के लिए लूइस संरचना निम्नलिखित है :



अनुनाद संरचनाएं निम्नलिखित हैं :



4. दो फ्लुओरीन परमाणुओं के $2p_z$ इलेक्ट्रॉन युग्मित होकर फ्लुओरीन अणु बनाते हैं। निम्नलिखित अनुनाद संरचनाएं संभव हैं :

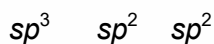


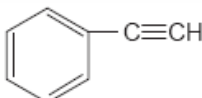
5. sp^3d संकर कक्षकों के पांच अयुग्मित इलेक्ट्रॉन पांच क्लोरीन परमाणुओं के एक-एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन से मिलते हैं।

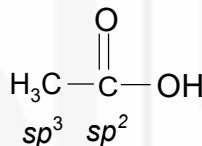
अंत में कुछ प्रश्न

1. अणु तरंग फलन बनाए जाते हैं और ऊर्जा-अंतरापरमाणुक वक्र (E vs. R curve) आरेखित किया जाता है। जिस तरंग फलन पर E और R का मान प्रायोगिक आबंध ऊर्जा और आबंध दूरी मान के सबसे निकट होता है, उसे स्वीकृत तरंग फलन मान लिया जाता है। इस तरंग फलन पर प्राप्त संरचना संबंधी विशेषताओं को सही मान लिया जाता है।

2. i) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$



- ii)  बेन्ज़ीन वलय के सभी कार्बन परमाणु sp^2 संकरित हैं।

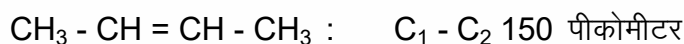
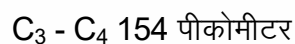
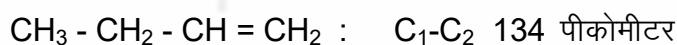
- iii) 

3. धारणाओं के आधार पर चतुष्फलकीय।

4. (क) ग (ख) स (ग) ग (घ) स (च) ग

5. sp संकरण; रेखीय संरचना।

6. सारणी 8.4 को उपयोग में लाएं।



7. कार्बन परमाणु sp संकरित है।

अणु कक्षक सिद्धांत

इकाई की रूपरेखा

9.1 प्रस्तावना	9.4 समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु
उद्देश्य	9.5 विषमनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु
9.2 अणु कक्षक सिद्धांत	9.6 संयोजकता आबंध सिद्धांत और अणु कक्षक सिद्धांत की तुलना
LCAO विधि	9.7 सारांश
आबंधी और अनाबंधी अणु कक्षक	9.8 अंत में कुछ प्रश्न
अणु कक्षक और उनके गुणधर्म	9.9 उत्तर
9.3 परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन के नियम	

9.1 प्रस्तावना

खंड 1 की इकाईयों 1 से 5 में आपने परमाणु संरचना की बुनियादी धारणाओं का अध्ययन किया और अब आप यह जानते हैं कि इलेक्ट्रॉन अपनी ऊर्जा के अनुसार विभिन्न कक्षकों जैसे s , p , d और f कक्षकों में उपस्थित हैं। ये कक्षक विभिन्न नियमों, जैसे पॉउली अपवर्जन सिद्धांत (Pauli exclusion principle), ऑफबाऊ (*aufbau*) सिद्धांत और हुंड नियम (Hund's rule) के अनुसार भरे जाते हैं। आइए, अब इन सिद्धांतों को अणुओं पर लागू करके, अणु कक्षकों के बनने के आधार पर, अणुओं की संरचना के विषय में अध्ययन करें।

जब हम अणुओं की बात करते हैं, तो हम यह समझते हैं कि अणु परमाणुओं से बने हैं। किसी अणु के परमाणु आकर्षण के बल से एक-दूसरे से जुड़े होते हैं। सहसंयोजक अणुओं में, परमाणु इलेक्ट्रॉन युग्मों को साझा करते हैं। पिछली इकाई में संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर सहसंयोजी आबंधों का बनना बताया गया था। अब आप एक दूसरे तरीके जिसे अणु कक्षक सिद्धांत कहते हैं, के आधार पर अणुओं का बनना समझेंगे।

यहाँ आप पहले अणु कक्षकों की प्रकृति के बारे में पढ़ेंगे। उसके बाद विभिन्न अणु कक्षकों के संयोजन की परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन (LCAO) विधि की

व्याख्या की जाएगी। यहाँ पर हम $s-s$, $s-p$, $p-p$ परमाणु कक्षकों के संयोजनों के बारे में बताएंगे और इन संयोजनों से प्राप्त अणु कक्षकों के प्रकार के बारे में समझेंगे। यहाँ परमाणु कक्षकों के अनाबंधी संयोजन के बारे में भी चर्चा की जाएगी। उसके बाद परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन के विभिन्न नियमों का वर्णन किया जाएगा।

ऊपर दी गई इन अवधारणाओं को समझने के बाद विभिन्न सरल समनाभिकीय अणुओं के अणु कक्षक विन्यास को लिखने के बारे में तथा इनके ऊर्जा स्तर आरेख बनाने के बारे में बताया जाएगा। यहाँ आप अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं के विभिन्न अणु कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरने के बारे में भी पढ़ेंगे।

उसके बाद कुछ सरल विषमनाभिकीय अणुओं जैसे कार्बन मोनॉक्साइड, नाइट्रोजन ऑक्साइड आदि के अणु कक्षक विन्यासों की चर्चा की जाएगी। आप यह भी सीखेंगे कि अणु कक्षक विन्यास से आबंध क्रम की गणना कैसे की जाती है। अणु कक्षक विन्यास से किसी अणु के चुंबकीय गुणधर्मों को जानने के बारे में भी सहायता मिलती है।

उद्देश्य

इस इकाई को पढ़ने के बाद, आप :

- ❖ अणु कक्षक सिद्धांत का वर्णन कर सकेंगे;
- ❖ परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन की व्याख्या कर सकेंगे;
- ❖ आबंधी, प्रतिआबंधी और अनाबंधी कक्षकों की चर्चा कर सकेंगे;
- ❖ s और p परमाणु कक्षकों के विभिन्न संयोजनों से प्राप्त अणु कक्षकों को उचित चित्रों द्वारा दर्शा सकेंगे;
- ❖ समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं के विभिन्न अणु कक्षकों को ऊर्जा के बढ़ते क्रम में लिख सकेंगे तथा उनके ऊर्जा स्तरों का चित्र बना सकेंगे;
- ❖ सरल समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं के लिए अणु कक्षक विन्यास लिख सकेंगे;
- ❖ सरल विषमनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं का अणु कक्षक विन्यास बता पाएंगे; तथा
- ❖ किसी अणु के अणु कक्षक विन्यास से उसके आबंध क्रम की गणना कर सकेंगे और उसके चुंबकीय व्यवहार के बारे में निष्कर्ष निकाल सकेंगे।

9.2 अणु कक्षक सिद्धांत

किसी अणु को दो या अधिक परमाणुओं के स्थायी संयोजन के रूप में परिभाषित किया जाता है। स्थायी संयोजन से हम यह समझते हैं कि जब दो परमाणु मिलकर एक अणु बनाते हैं, तब इस अणु की ऊर्जा दोनों परमाणुओं की ऊर्जा से कम होती है। जब एक जैसे परमाणु अणु बनाते हैं, तब अणु **समनाभिकीय अणु** (homonuclear molecule) कहलाते हैं। उदाहरण के लिए, विभिन्न तत्वों, जैसे H_2 , N_2 , O_2 आदि के अणु

समनाभिकीय हैं। जब अणु भिन्न परमाणुओं से मिलकर बनता है, तब उसे विषमनाभिकीय अणु (heteronuclear molecule) कहते हैं। विभिन्न यौगिकों के अणु विषमनाभिकीय अणुओं की श्रेणी में आते हैं जैसे HCl और H₂O के अणु। प्रकृति में CO₂, SO₂, CH₄ और NH₃ जैसे सरल अणु भी होते हैं और प्रोटीन तथा कार्बोहाइड्रेट जैसे बहुपरमाणु अणु भी होते हैं। अणुओं का स्वरूप चाहे कैसा भी हो, वे परमाणुओं से, कुछ मूलभूत नियमों के आधार पर ही बनते हैं।

पिछली इकाई में आपने संयोजकता आबंध सिद्धांत के बारे में पढ़ा। अब हम एक दूसरे दृष्टिकोण अर्थात् अणु कक्षक सिद्धांत के आधार पर अणुओं का बनना समझेंगे। आइए, अब हम एक ऐसी स्थिति के बारे में सोचें जिसमें नाभिक संतुलित स्थिति या साम्यावस्था में हों और इलेक्ट्रॉन अणु कक्षकों में हों। ये अणु कक्षक परमाणु कक्षकों की तरह ही होते हैं। इन अणु कक्षकों के बनने के कुछ सिद्धांत इस प्रकार हैं:

1. अणु कक्षक बहुनाभिकीय होगा अर्थात् यह अणु के सभी नाभिकों से संबद्ध होगा और अणु कक्षक के लिए तरंग फलन की सार्थकता परमाणु कक्षकों के तरंग फलन की सार्थकता जैसी ही होगी। अर्थात् $\psi^2 d\tau$ दिए गए आयतन $d\tau$ में इलेक्ट्रॉन की प्रायिकता के समानुपाती होगा। प्रत्येक इलेक्ट्रॉन एक निश्चित अणु कक्षक या ऊर्जा स्तर में होता है जिसको विभिन्न क्वांटम संख्याओं द्वारा दर्शाया जा सकता है।
2. हर आण्विक तरंग फलन के संगत एक निश्चित ऊर्जा मान होता है तथा अणु की कुल ऊर्जा, अणु कक्षकों में अलग-अलग इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा के योग को, विभिन्न अन्योन्य क्रियाओं (interactions) के अनुरूप संशोधित करके प्राप्त की जा सकती है।
3. इलेक्ट्रॉन उपलब्ध अणु कक्षकों को एक-एक करके भरते हैं। सबसे पहले सबसे कम ऊर्जा वाला कक्षक भरा जाता है। इलेक्ट्रॉन विन्यास निर्धारित करने के लिए ऑफबाऊ सिद्धांत, पॉउली अपवर्जन सिद्धांत और हुंड नियम का प्रयोग किया जाता है। पॉउली अपवर्जन सिद्धांत के अनुसार एक अणु कक्षक में ज्यादा से ज्यादा दो इलेक्ट्रॉन आ सकते हैं बशर्ते उनके स्पिन (spins) विपरीत दिशा में हों।

परमाणुओं की तरह ही हम अणुओं के लिए भी श्रोडिंगर समीकरण लिख सकते हैं। यहाँ भी, इस समीकरण के एकदम सही हल प्राप्त नहीं किए जा सकते और कुछ सन्निकटनों (approximations) का प्रयोग करना पड़ता है।

सन्निकटन के दो तरीके हैं- पहला परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोजन (यानि Linear Combination of Atomic Orbitals या LCAO) तरीका और दूसरा संयुक्त परमाणु (United Atom) तरीका। इस इकाई में हम केवल परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन के तरीके का ही अध्ययन करेंगे।

9.2.1 LCAO विधि

अब हम दो परमाणुओं A और B पर विचार करते हैं, जिनके परमाणु कक्षकों की ऊर्जा समान है और जिनका तरंग फलनों क्रमशः ψ_A तथा ψ_B द्वारा वर्णन किया जा सकता है। जब यह परमाणु एक आबंध बनाते हैं, तब इन परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन अणु कक्षकों

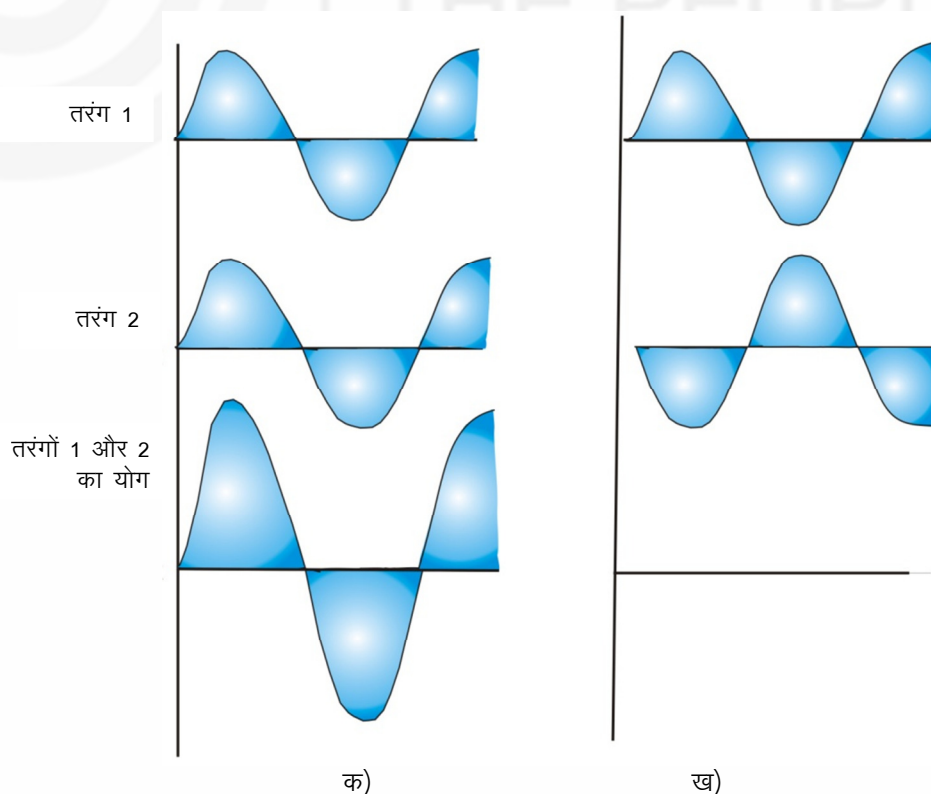
में भरे जाते हैं। इन अणु कक्षकों को परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। उपलब्ध अणु कक्षकों की संख्या परमाणु कक्षकों की संख्या के योग के बराबर होती है। इस प्रकार प्राप्त अणु कक्षकों को हम इस रूप में लिख सकते हैं:

$$\psi(g) = \psi_A + \psi_B \quad \dots(9.1)$$

$$\psi(u) = \psi_A - \psi_B \quad \dots(9.2)$$

यहाँ g तथा u क्रमशः गिराड (gerade) और अनगिराड (ungerade) को चिन्हित करते हैं तथा इनका अर्थ क्रमशः सम तथा विषम है। ये अक्षर, g तथा u , कक्षक की, केन्द्र के संदर्भ में सममिति बताते हैं। अगर कक्षक के तरंग फलन ψ का चिन्ह, कक्षक को केन्द्र से प्रतिबिंबित करने पर (अर्थात् ψ में अक्ष x, y तथा z को बदल कर $-x, -y, -z$ करने पर) बदलता नहीं है, तब इसे सम या गिराड कहा जाता है। अगर आप इकाई 4 में पढ़ चुके परमाणु कक्षकों के प्रकारों को फिर से देखें, (चित्र 4.11) तो आप इस बात से सहमत होंगे कि s कक्षक केन्द्र के संदर्भ में सममित है, अतः यह सम या गिराड है। इसी तरह, विषम या अनगिराड कक्षक वह है जो कि केन्द्र से प्रतिबिंबित होने पर अपना चिन्ह बदल लेते हैं। उदाहरण के लिए, इकाई 4 में चित्र 4.11 में दिखाए गए p कक्षक जिनमें प्रत्येक के ऊपर तथा नीचे के पिंडकों के चिह्न और सममिति भिन्न होते हैं, विषम हैं। क्या आप d कक्षकों के बारे में अनुमान लगा सकते हैं? जी हाँ, ये सभी सम हैं।

अब अगर हम ψ_A को धन चिह्न दें, तब ψ_B का चिह्न धन या ऋण हो सकता है। समान चिह्न के तरंग फलन वाली तरंगें समकला में (*in phase*) होती हैं। इस तरह की तरंगों का संयोजन रचनात्मक व्यतिकरण (constructive interference) द्वारा होता है जिससे प्राप्त तरंग का आयाम प्रत्येक बिन्दु पर ψ_A तथा ψ_B के आयाम का योग होता है, देखें, चित्र 9.1 क)।

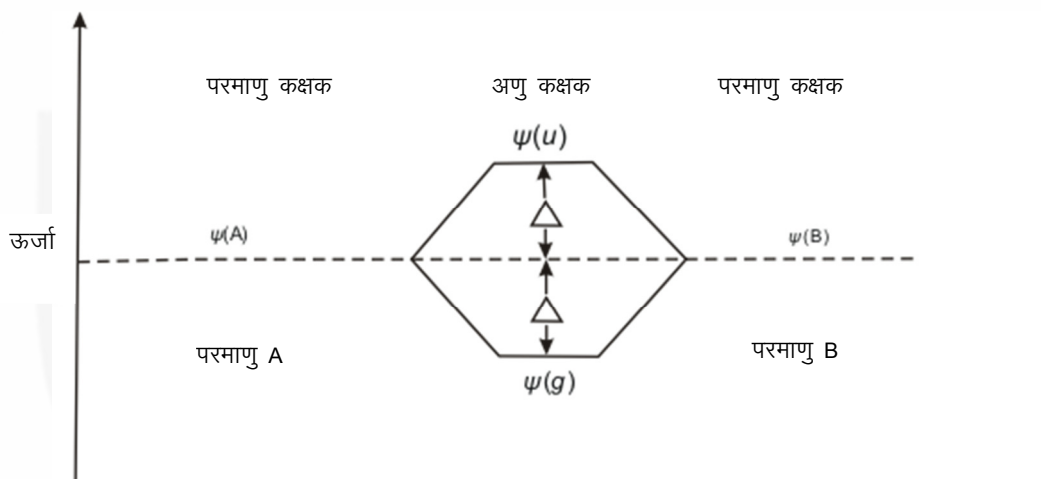


चित्र 9.1: तरंगों का अध्यारोपण : क) रचनात्मक व्यतिकरण और ख) विनाशात्मक व्यतिकरण

इसी तरह विपरीत चिह्न वाले तरंग फलन समकला से बाहर (*out of phase*) तरंगों को प्रदर्शित करते हैं। यह तरंगों संयोजन के पश्चात् विनाशात्मक व्यतिकरण (*destructive interference*) द्वारा एक दूसरे को नष्ट कर देती हैं, जैसा कि चित्र 9.1 ख) में दिखाया गया है।

9.2.2 आबंधी और अनाबंधी अणु कक्षक

जब एक सममिति वाले दो तरंग फलनों, ψ_A तथा ψ_B का संयोजन होता है, तब दोनों नाभिकों के बीच में इलेक्ट्रॉन-घनत्व बढ़ जाता है तथा इस प्रकार प्राप्त अणु कक्षक को $\psi(g)$ द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। इस अणु कक्षक को आबंधी अणु कक्षक (*bonding molecular orbital*) कहते हैं तथा इसकी ऊर्जा परमाणु-कक्षकों, ψ_A तथा ψ_B की ऊर्जा से कम होती है। इसी प्रकार, भिन्न सममिति वाले दो तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B के संयोजन के परिणामस्वरूप नाभिकों के बीच में इलेक्ट्रॉन-घनत्व शून्य होगा और इस प्रकार प्राप्त अणु कक्षक को $\psi(u)$ द्वारा दिखाया जा सकता है। ऐसे अणु कक्षक को प्रतिआबंधी अणु कक्षक (*antibonding molecular orbital*) कहा जाता है तथा इसकी ऊर्जा, परमाणु कक्षकों ψ_A तथा ψ_B की ऊर्जा से अधिक होती है, जैसा कि चित्र 9.2 में दिखाया गया है।



चित्र 9.2: परमाणु तथा अणु कक्षकों के ऊर्जा स्तर

जैसा कि आप चित्र 9.2 में देख सकते हैं, आबंधी अणु कक्षक $\psi(g)$ की ऊर्जा, परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से Δ मात्रा में कम है। Δ को स्थायीकरण ऊर्जा (*stabilization energy*) भी कहा जाता है। इसी प्रकार, प्रतिआबंधी अणु कक्षक की ऊर्जा, परमाणु कक्षक की ऊर्जा से Δ मात्रा अधिक होती है। अब हम *s* और *p* कक्षकों के विभिन्न संयोजनों से प्राप्त अणु कक्षकों के बारे में पढ़ेंगे।

इलेक्ट्रॉनों की गति हमेशा नाभिकस्नेही से इलेक्ट्रॉनस्नेही की तरफ दर्शाई जाती है :
नाभिकस्नेही → इलेक्ट्रॉनस्नेही

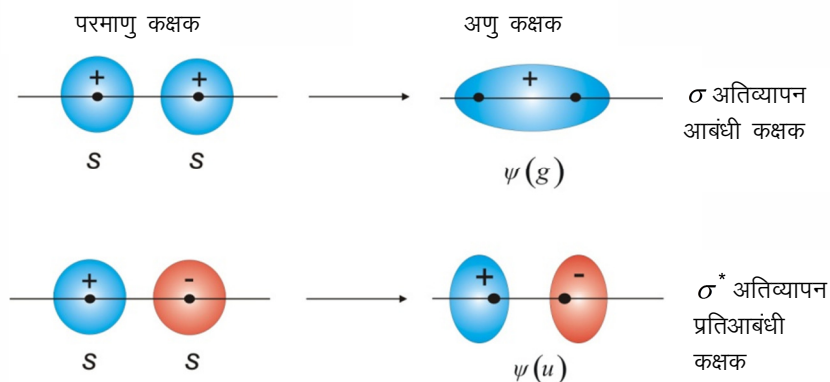
9.2.3 अणु कक्षक और उनके गुणधर्म

इस उपभाग में हम *s* और *p* कक्षकों के संयोजन से प्राप्त विभिन्न अणु कक्षकों और उनके गुणधर्मों के बारे में पढ़ेंगे।

i) *s-s* परमाणु कक्षकों का संयोजन

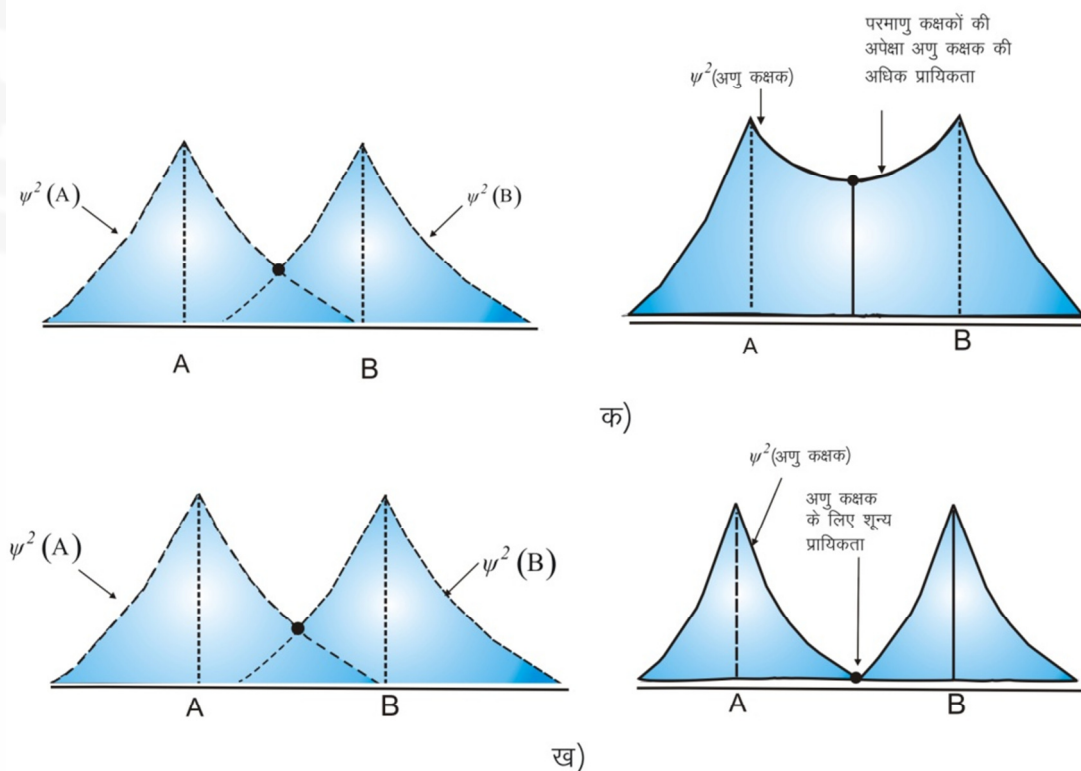
आइए, अब हम H_2^+ अर्थात् हाइड्रोजन अणु के आयन पर विचार करें। यह आयन, हाइड्रोजन के कम दाब पर विद्युत-विसर्जन पर बनता है और इसका अस्तित्व

स्पेक्ट्रमी विधियों द्वारा ज्ञात किया जा सकता है। इसकी आबंध लम्बाई 106 pm तथा आबंध ऊर्जा $269.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ है। इस निकाय में दो प्रोटॉन तथा एक इलेक्ट्रॉन है और इस प्रकार यहाँ ψ_A और ψ_B दोनों 1s कक्षक हैं। इनके रैखिक संयोजन से दो अणु कक्षक उपलब्ध होंगे, जिनमें से एक आबंधी अणु कक्षक होगा तथा दूसरा प्रतिआबंधी अणु कक्षक होगा। इस आयन की मूल अवस्था में इलेक्ट्रॉन आबंधी कक्षक में रहेगा। दो 1s परमाणु कक्षकों के संयोजन से प्राप्त अणु कक्षकों को चित्र 9.3 में दिखाया गया है।



चित्र 9.3: s-s परमाणु कक्षकों का संयोजन

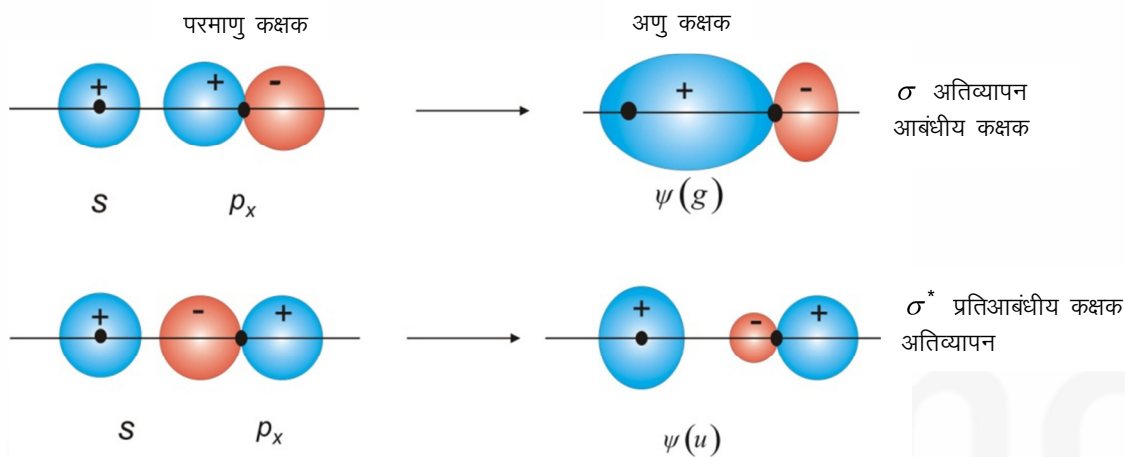
इस प्रकार, 1s परमाणु कक्षकों के संयोजन से प्राप्त अणु कक्षकों को हम $\sigma 1s$ और $\sigma^* 1s$ द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं। यहाँ $\sigma 1s$ आबंधी तथा $\sigma^* 1s$ प्रतिआबंधी कक्षक को दर्शाता है। σ कक्षकों की मुख्य विशेषता यह है कि यह अणु के अक्ष के चारों ओर सममित होते हैं। चित्र 9.4 में आबंधी तथा प्रतिआबंधी कक्षकों के लिए इलेक्ट्रॉन प्रायिकता घनत्व का आलेख दिया हुआ है।



चित्र 9.4: क) परमाणुओं A और B का इलेक्ट्रॉन-घनत्व तथा आबंधी कक्षक का दोनों परमाणुओं A और B के बीच का अधिक इलेक्ट्रॉन-घनत्व और ख) परमाणुओं A और B के बीच के कम इलेक्ट्रॉन-घनत्व को दर्शाता प्रतिआबंधी कक्षक।

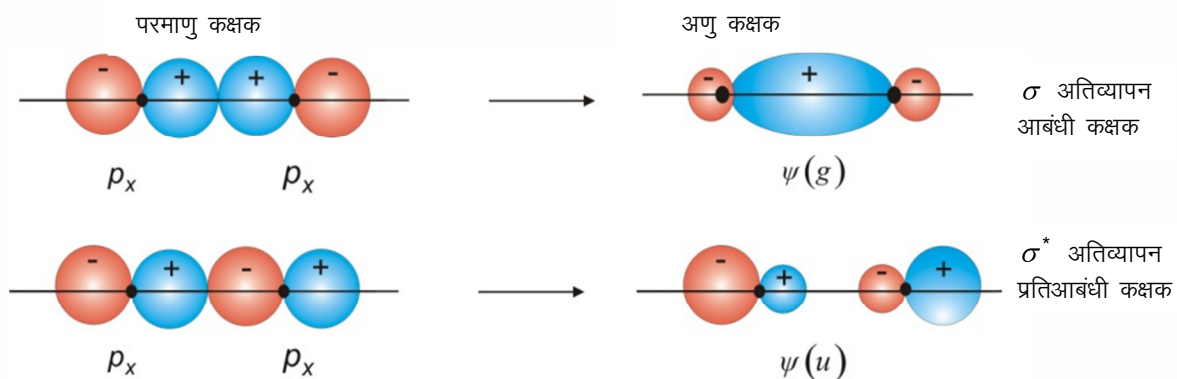
ii) $s-p$ परमाणु कक्षकों का संयोजन

आइए, अब हम s और p परमाणु कक्षकों के संयोजन से उत्पन्न अणु कक्षकों का अध्ययन करें। किसी दी हुई मुख्य क्वांटम संख्या के लिए एक जैसे तीन p कक्षक होते हैं जिन्हें p_x , p_y तथा p_z द्वारा दिखाया जा सकता है। किसी s कक्षक का p कक्षक के साथ संयोजन तभी संभव है, जब p कक्षक के पिंडक, नाभिकों को जोड़ने वाले अक्ष की दिशा में हों। सबसे पहले हम s और p_x कक्षकों के संयोजन पर विचार करते हैं। जब इन दोनों कक्षकों के चिह्न एक जैसे होते हैं, तब यह आबंधी अणु कक्षक बनाते हैं जबकि प्रतिआबंधी कक्षक इन दोनों कक्षकों के चिह्न समान न होने की स्थिति में प्राप्त होता है, (चित्र 9.5 देखें)। s कक्षक के p_y तथा p_z कक्षकों के साथ संयोजनों के बारे में आप इसी इकाई में बाद में पढ़ेंगे।

चित्र 9.5: s और p_x परमाणु कक्षकों का संयोजन

इकाई 4 में आप पढ़ चुके हैं कि $+$ तथा $-$ चिह्न तरंग फलन की सममिति को दर्शाते हैं और इनका विद्युत् आवेश से कोई संबंध नहीं है क्योंकि इलेक्ट्रॉन का आवेश सदैव ऋणात्मक होता है।

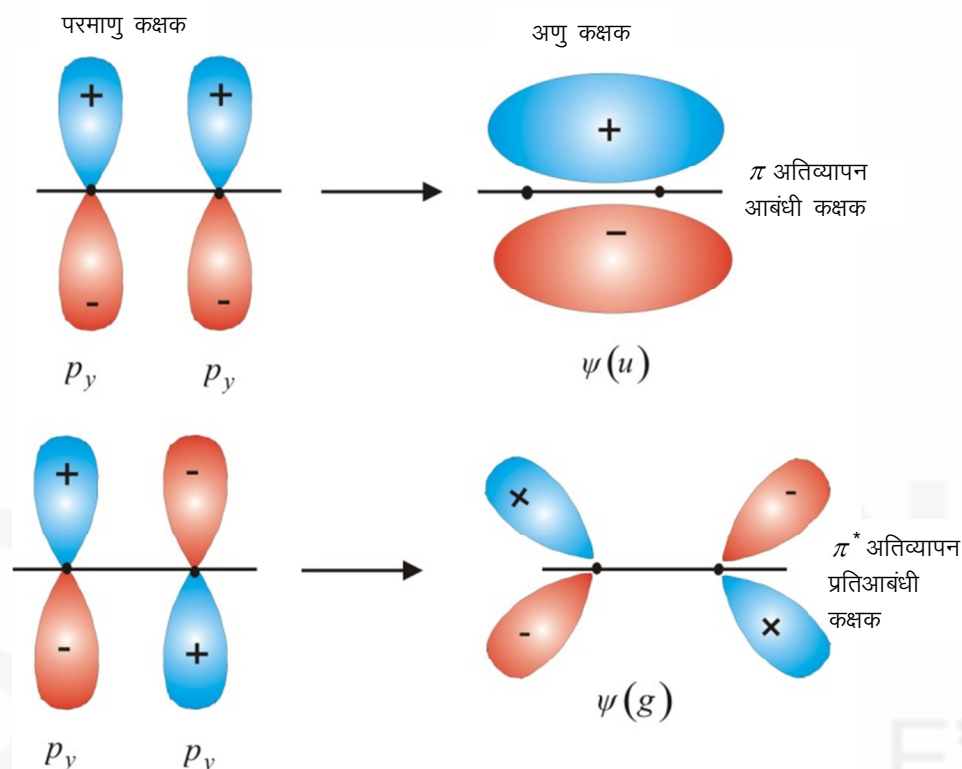
यहाँ यह बात भी ध्यान देने योग्य है कि s और p_x कक्षकों के संयोजन से प्राप्त अणु कक्षक, अंतरानाभिक अक्ष के चारों ओर सममित हैं, इसलिए इन्हें भी सिग्मा (σ , sigma) अणु कक्षक कहा जाता है।

iii) $p-p$ कक्षकों का संयोजनचित्र 9.6: $p_x - p_x$ कक्षकों का संयोजन

चूंकि किसी p कक्षक के दोनों पिंडकों के चिह्न विपरीत होते हैं, दो p_x कक्षकों, जिनके पिंडक अंतरानाभिक अक्ष की ओर निर्दिष्ट हैं, के संयोजन से σ आबंधी

तथा σ^* प्रतिआबंधी अणु कक्षकों का बनना चित्र 9.6 के अनुसार दिखाया जा सकता है। यहाँ यह स्पष्ट है कि कक्षकों का आबंधी या प्रतिआबंधी होना चिह्नों की प्रकृति पर निर्भर करता है।

अब हम ऐसे दो p कक्षकों के संयोजन पर विचार करेंगे जिनके पिंडक अंतरानाभिक अक्ष से लंब बनाते हों। इन p कक्षकों के पार्श्वीय अतिव्यापन से π (pi) आबंधी तथा π^* (pi star) प्रतिआबंधी अणु कक्षक बनते हैं, जैसा कि चित्र 9.7 में p_y कक्षकों के लिए दिखाया गया है।



चित्र 9.7: $p_y - p_y$ कक्षकों के संयोजन से π आबंध का बनना

p_y तथा p_z कक्षक भी इसी प्रकार से π तथा π^* अणु कक्षक बनाते हैं। चित्र 9.7 को देखकर आप p_z कक्षकों के लिए भी π तथा π^* अणु कक्षकों को चित्रित कर सकते हैं। आगे खंड 4 में इकाईयों 16 से 20 आप ऐसे कुछ अणुओं जैसे एथीन, ऐसीटीलीन और बेन्जीन आदि के बारे में पढ़ेंगे जिनमें π आबंध उपस्थित होते हैं।

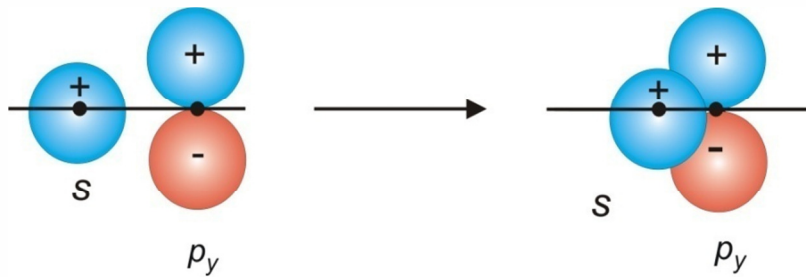
$s - s$, $s_x - p_x$ और $p_x - p_x$ कक्षकों के संयोजन से सिग्मा (σ) आबंध बनते हैं जबकि

$p_y - p_y$ और $p_z - p_z$ कक्षकों के संयोजन द्वारा पाई (π) आबंध बनते हैं।

इसी प्रकार, एक p कक्षक और एक d कक्षक के अतिव्यापन द्वारा भी आबंधी तथा प्रतिआबंधी अणु कक्षक प्राप्त होते हैं। $d - d$ कक्षकों का संयोजन भी ठीक इसी प्रकार संभव है और इससे प्राप्त आबंधी अणु कक्षक को δ तथा प्रतिआबंधी अणु कक्षक को δ^* से दर्शाया जा सकता है।

परमाणु कक्षकों का अनाबंधी संयोजन

अब तक आपने दो तरह के अणु कक्षकों अर्थात् आबंधी तथा प्रतिआबंधी कक्षकों के बारे में पढ़ा। तीसरी तरह के कक्षक जिन्हें अनाबंधी अणु कक्षक (non-bonding molecular orbitals) कहा जाता है, भी संभव है। इन कक्षकों को चित्र 9.8 में दिखाए गए s कक्षक के p_y या p_z कक्षक के साथ संयोजन द्वारा समझा जा सकता है।



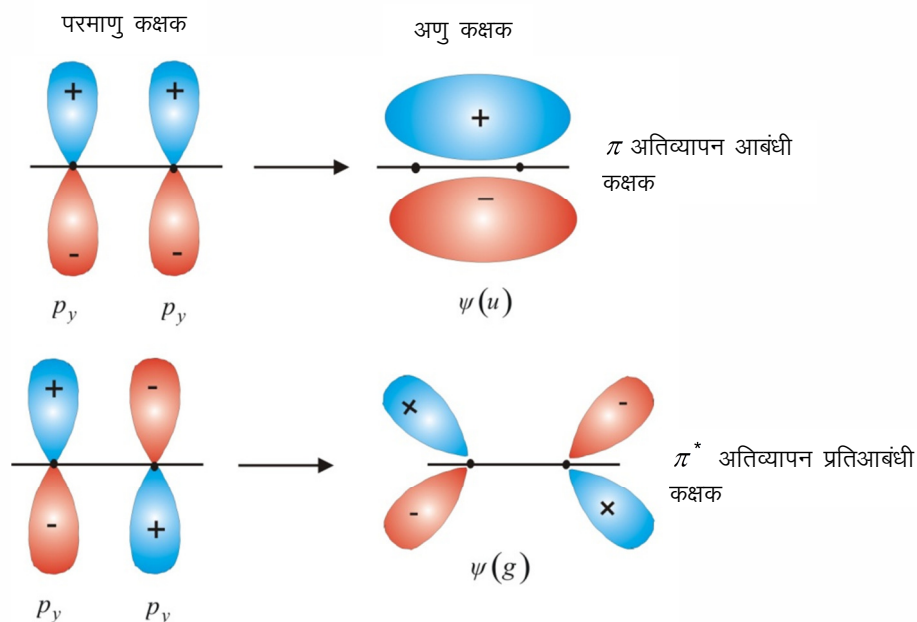
चित्र 9.8: s और p_y परमाणु कक्षकों का संयोजन : इस से प्राप्त अणु कक्षक अनाबंधी होता है। s और p_z कक्षकों का संयोजन भी इसी प्रकार होता है।

इस प्रकार के संयोजन में, परमाणु कक्षकों के $+$ और $+$ क्षेत्र के अतिव्यापन से प्राप्त स्थायीकरण, इन कक्षकों के $+$ और $-$ क्षेत्र के अतिव्यापन से समाप्त हो जाता है। इससे यह स्पष्ट हो जाता है कि परमाणु कक्षकों के संयोजन से ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता। इसलिए कोई आबंध नहीं बनता और इस स्थिति को कक्षकों का अनाबंधी संयोजन कहा जाता है।

परमाणु कक्षकों के विभिन्न संयोजनों को पढ़ने के बाद, आइए, अब इन रैखिक संयोजनों से संबंधित के बारे में जानें।

9.3 परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन के नियम

1. रैखिक संयोजन में भाग लेने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए। उदाहरण के लिए, $1s$ और $2s$ या $1s$ और $2p$ कक्षकों का, समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में, संयोजन सार्थक नहीं होगा क्योंकि उनकी ऊर्जाएँ भिन्न होती हैं। विषमनाभिकीय अणुओं में ऐसे संयोजन संभव हैं क्योंकि उनमें A और B परमाणुओं के कक्षकों की ऊर्जाएँ तुलनीय हो सकती हैं। उदाहरण के लिए, HF के अणुओं में ऐसा संभव है।
2. प्रभावी अतिव्यापन के लिए परमाणुओं का एक-दूसरे के पास होना आवश्यक है। इसका अर्थ यह है कि इस दूरी पर दोनों परमाणुओं के त्रिज्य वितरण फलन, (radial distribution function) $R(r)$ समान होने चाहिए। त्रिज्य वितरण फलनों के बारे में आप इकाई 4 में पहले पढ़ चुके हैं।
3. आबंधी और प्रतिआबंधी अणु कक्षक बनाने के लिए, दोनों परमाणु कक्षकों की सममिति, अंतरानाभिक अक्ष पर घुमाने से, या तो अपरिवर्तित रहनी चाहिए (जैसे $p_x - p_x$ संयोजन में) या दोनों परमाणु कक्षकों की सममिति में समान रूप से परिवर्तन होना चाहिए (जैसे $p_y - p_y$ और $p_z - p_z$ संयोजन में)। उदाहरण के लिए, चित्र 9.6 में, जब p_x कक्षकों को अंतरानाभिक अक्ष पर घुमाया जाता है, तो इनकी सममिति में कोई परिवर्तन नहीं होता, इसीलिए आबंधी तथा प्रतिआबंधी अणु कक्षक चित्र 9.6 के अनुरूप ही बनते हैं। लेकिन, $p_y - p_y$ संयोजन से बनने वाले π आबंध में, अगर (चित्र 9.7 क) p_y कक्षकों को अंतरानाभिक अक्ष पर घुमाएं, तो घुमाने के बाद परमाणु कक्षकों से चित्र 9.9 क) जैसा आबंधी अणु कक्षक प्राप्त होगा। इसी तरह, दूसरी संभावना में कक्षकों के अक्ष पर घूर्णन से चित्र 9.9 ख) में दिखाया गया प्रतिआबंधी कक्षक प्राप्त होगा।



चित्र 9.9: p_y कक्षकों को अंतरानाभिक अक्ष के चारों ओर घुमाने से प्राप्त कक्षकों का $p_y - p_y$ संयोजन; क) π आबंधी कक्षक और ख) π^* प्रतिआबंधी कक्षक।

बोध प्रश्न 1

मान लीजिए दो p_y कक्षक उपलब्ध हैं और इनमें से केवल एक ही सममिति अंतरानाभिक अक्ष के चारों ओर घुमाने से बदलती है। इस स्थिति में किस प्रकार के अणु कक्षक प्राप्त होंगे?

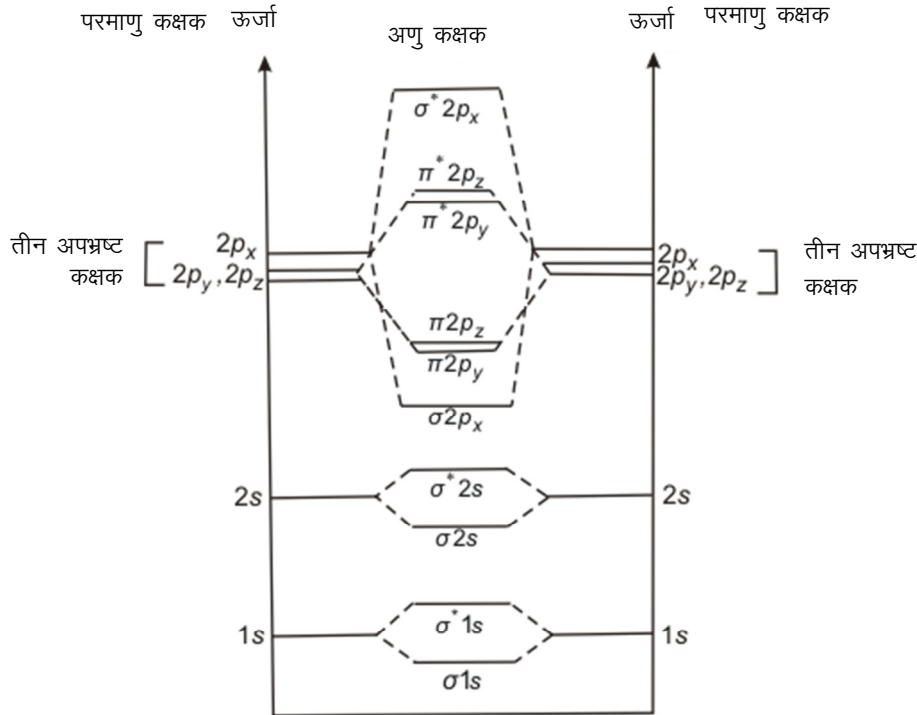
विभिन्न अणु कक्षकों की ऊर्जा अलग-अलग होती है और इन्हें भी परमाणु कक्षकों की तरह चार क्वांटम संख्याओं से व्यक्त किया जाता है। मुख्य क्वांटम संख्या, n और दिगंशी क्वांटम संख्या, l परमाणु कक्षकों जैसी ही होती है और यहाँ भी उनकी सार्थकता वही है जो कि परमाणुओं में परमाणु कक्षकों के लिए थी। लेकिन चुंबकीय क्वांटम संख्या m_l के स्थान पर एक नई क्वांटम संख्या, λ का प्रयोग किया जाता है। द्वि-परमाणुक अणुओं में अंतरानाभिक अक्ष को संदर्भ अक्ष माना जाता है और यहाँ भी परमाणुओं की तरह, कोणीय संवेग का क्वांटमीकरण, $\frac{h}{2\pi}$ मात्रकों में इसी अक्ष के संदर्भ में दिखाया जाता है।

अणुओं के लिए λ का मान वही होता है, जो परमाणुओं के लिए m_l का होता है, अर्थात् $\lambda = -l, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, l$ । जब $\lambda = 0$ हो, तब कक्षक अंतरानाभिक अक्ष के चारों ओर सममित होते हैं, अतः इन्हें सिग्मा (σ) कक्षक कहते हैं। जब $\lambda = \pm 1$ हो, तब कक्षकों को पाई (π) कक्षक कहते हैं और जब $\lambda = \pm 2$ हो, तो कक्षक, δ कक्षक कहलाते हैं। स्पिन क्वांटम संख्या, m_s परमाणु कक्षकों के समान होती है और इसका मान $\pm \frac{1}{2}$ होता है।

अणु कक्षकों की ऊर्जा का क्रम स्पेक्ट्रमी आँकड़ों के आधार पर निर्धारित किया जाता है। समानाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं में, अणु कक्षकों को उनकी ऊर्जा के अनुसार बढ़ते क्रम में इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\sigma 1s, \sigma^* 1s, \sigma 2s, \sigma^* 2s, \sigma 2p_x, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y \\ \pi 2p_z \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \pi^* 2p_y \\ \pi^* 2p_z \end{matrix} \right\}, \sigma^* 2p_x$$

समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं में अणु कक्षकों के लिए ऊर्जा स्तर का आरेख चित्र 9.10 में दिखाया गया है।



चित्र 9.10: समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं में अणु कक्षकों का ऊर्जा स्तर आरेख।

हालांकि तीन $2p$ कक्षक अपभ्रष्ट होते हैं, फिर भी स्पष्ट रूप से दिखाने के लिए p_x कक्षक को p_y और p_z कक्षकों से ऊपर दिखाया गया है।

यहाँ $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षकों की ऊर्जा समान है, इसलिए इन्हें अपभ्रष्ट कक्षक (degenerate orbitals) कहते हैं। इसी तरह, $\pi^* 2p_y$ और $\pi^* 2p_z$ कक्षक भी, ऐसे ही अपभ्रष्ट कक्षकों का दूसरा समूह है। $\sigma 2p_x$ और $\pi 2p_y$ या $\pi 2p_z$ कक्षकों की ऊर्जा लगभग बराबर होती है। अतः कुछ निकायों में ऊपर दिया क्रम बदल जाता है, अर्थात् कुछ अणुओं में $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षकों की ऊर्जा $\sigma 2p_x$ कक्षक की ऊर्जा से कम हो सकती है।?

बोध प्रश्न 2

रिक्त स्थानों पर उपयुक्त शब्द भरें :

- σ अतिव्यापन की स्थिति में परमाणु कक्षकों के पिंडक अंतरानाभिक अक्ष..... होते हैं जबकि π अतिव्यापन में पिंडक अंतरानाभिक अक्ष के होते हैं।
- σ कक्षकों के विपरीत, π कक्षकों में, अंतरानाभिक अक्ष की दिशा में, ψ और ψ^2 दोनों होते हैं।

बोध प्रश्न 3

निम्नलिखित अणु कक्षकों में कौन से कक्षक सम हैं और कौन से विषम?

- π आबंधी कक्षक
- σ आबंधी कक्षक
- σ^* प्रतिआबंधी कक्षक
- π^* प्रतिआबंधी कक्षक

9.4 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु

अब तक आप परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन की विधि की अनेक बातों से परिचित हो चुके हैं। अब हम इस विधि के आधार पर कुछ सरल समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं (homonuclear diatomic molecules) (अर्थात् समान नाभिक वाले दोनों परमाणुओं वाले अणुओं) का अध्ययन करेंगे।

H_2^+ अणु-आयन – जैसा कि पहले बताया जा चुका है, इसमें केवल एक इलेक्ट्रॉन होता है। अतः आप इसके अणु कक्षक विन्यास को $\sigma 1s^1$ लिख सकते हैं। इसका अर्थ यह है कि H_2^+ आयन में इलेक्ट्रॉन $\sigma 1s$ आबंधी कक्षक में होता है।

H_2 अणु – इस अणु में प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु एक इलेक्ट्रॉन देता है। अतः दोनों इलेक्ट्रॉन कम ऊर्जा वाले $\sigma 1s$ आबंधी कक्षक में जाते हैं और इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $\sigma 1s^2$ के रूप में लिखा जा सकता है। इस अणु की आबंध ऊर्जा 436 kJ mol^{-1} और आबंध लंबाई 74 pm है। H_2^+ आयन के लिए उप-भाग 9.2.3 में दिए आँकड़ों से इन आँकड़ों की तुलना करने के बाद आप यह समझ सकेंगे कि H_2 अणु के आबंधी $\sigma 1s$ कक्षक में एक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन के आ जाने से यह अणु H_2^+ आयन की तुलना में अधिक स्थायी होगा और इसलिए H_2 अणु की आबंध ऊर्जा, H_2^+ आयन की आबंध ऊर्जा से अधिक और आबंध लंबाई H_2^+ आयन की आबंध लंबाई से कम होती है।

एक अधिक प्रबल आबंध की आबंध ऊर्जा अधिक तथा आबंध लंबाई कम होगी।

He_2^+ आयन— चूंकि He_2^+ में तीन इलेक्ट्रॉन होते हैं, अतः इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $\sigma^* 1s^2, \sigma^* 1s^1$ होगा। यहाँ एक इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधी कक्षक में है और यह आबंध प्रबलता को कम करता है। इस आयन के लिए आबंध ऊर्जा 436 kJ mol^{-1} है और अंतरानाभिक दूरी 108 pm है।

He_2 अणु— सिद्धांततः हर He परमाणु दो इलेक्ट्रॉन देता है और इस तरह He_2 अणु में कुल चार इलेक्ट्रॉन होते हैं। इन्हें, $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2$ की तरह कक्षकों में भरा जा सकता है। चूंकि, आबंधी और प्रतिआबंधी कक्षक, दोनों ही सामान्य रूप से भरे हैं, अतः हीलियम परमाणु की तुलना में He_2 अणु की ऊर्जा में कोई परिवर्तन नहीं होता। अतः सामान्य परिस्थितियों में He_2 का अस्तित्व नहीं होता।

अब हम यहाँ आबंध क्रम (bond order) के बारे में जानकारी देंगे। आप जानते हैं कि दो आबंधी इलेक्ट्रॉन आबंध बनाते हैं। आबंध क्रम को आबंधी इलेक्ट्रॉनों की संख्या (N_b)

और प्रतिआबंधी इलेक्ट्रॉनों की संख्या (N_a) के बीच के अंतर को आधा करने पर प्राप्त किया जा सकता है। अतः

$$\text{आबंध क्रम} = \frac{1}{2} (N_b - N_a)$$

He_2 में N_b और N_a दोनों संख्याओं का मान दो है। इसलिए, यहाँ आबंध क्रम

$$= \frac{1}{2}(2 - 2) = 0 \text{ है।}$$

अर्थात् दोनों He परमाणुओं के बीच कोई आबंध नहीं है और He_2 का अस्तित्व नहीं है। लेकिन He_2 का अस्तित्व विसर्जन नलिका (discharge tube) में ज्ञात किया जा सकता है। यहाँ, यह σ^*1s स्तर से दो इलेक्ट्रॉनों के $\sigma2s$ स्तर में चले जाने के कारण इसका अस्तित्व होता है। अतः इसका विन्यास निम्नलिखित होता है :

$$\sigma1s^2, \sigma2s^2$$

यहाँ, यह विन्यास दो सामान्य अयुग्मित हीलियम परमाणुओं की तुलना में अधिक ऊर्जा वाला है। परन्तु, फिर भी यह दो अलग-अलग उत्तेजित परमाणुओं से ज्यादा स्थायी होता है।

Li₂ अणु— हर लीथियम परमाणु के आंतरिक $1s$ कक्षक में दो और बाहरी $2s$ कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। इस तरह Li_2 अणु में कुल छः इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिन्हें इस तरह व्यवस्थित किया जाता है।

$$\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2$$

भरे हुए $\sigma1s$ और σ^*1s अणु कक्षक आबंध में योगदान नहीं देते, जैसा कि ऊपर He_2 के मामले में पहले बताया जा चुका है। इन कक्षकों के इलेक्ट्रॉनों को सामूहिक रूप से KK के रूप में दिखाया जा सकता है और Li_2 के विन्यास को $KK, \sigma2s^2$ लिख सकते हैं। यहाँ $\sigma2s$ कक्षक के भरने से आबंध बनता है और वाष्प अवस्था में Li_2 का अस्तित्व होता है।

Be₂ अणु— प्रत्येक Be परमाणु के चार-चार इलेक्ट्रॉनों के संयोजन से Be_2 अणु बनता है, जिसमें कुल आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं और इन्हें $\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2, \sigma^*2s^2$, या $KK, \sigma2s^2, \sigma^*2s^2$ के रूप में व्यवस्थित किया जा सकता है।

यहाँ भी, $2s$ स्तर के आबंधी कक्षक का प्रभाव इसके प्रतिआबंधी कक्षक के प्रभाव से समाप्त हो जाता है। अतः कुल स्थायीकरण शून्य हो जाता है और इसलिए इस अणु का स्थायी होना संभव नहीं है।

B₂ अणु — इस अणु में कुल दस इलेक्ट्रॉन होते हैं क्योंकि प्रत्येक कार्बन परमाणु छः इलेक्ट्रॉन देता है। इस अणु का अणु कक्षक विन्यास इस प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\sigma1s^2, \sigma^*1s^2, \sigma2s^2, \sigma^*2s^2, \left\{ \begin{array}{l} \pi2p_y^1 \\ \pi2p_z^1 \end{array} \right.$$

B_2 और C_2 के अणुओं में $\sigma 2p_x$ कक्षक की ऊर्जा $\pi 2p_y$ या $\pi 2p_z$ कक्षक की ऊर्जा से अधिक होती है। ऐसा $2s$ और $2p_x$ कक्षकों के बीच प्रतिकर्षण के कारण होता है, क्योंकि ये एक ही क्षेत्र में स्थित होते हैं। ज्यादा इलेक्ट्रॉन वाले तत्वों में यह प्रभाव कम हो जाता है और O_2 तथा F_2 के अणुओं में $\sigma 2p_x$ कक्षक की ऊर्जा $\pi 2p_y$ या $\pi 2p_z$ कक्षक की तुलना में कम होती है।

यहाँ यह बात ध्यान देने योग्य है कि $\pi 2p$ कक्षक $\sigma 2p_x$ कक्षक से कम ऊर्जा वाले हैं। चूंकि $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षक अपभ्रष्ट हैं, इसलिए, हुंड के नियम के अनुसार इनमें एक-एक इलेक्ट्रॉन भरता है। यहाँ $\pi 2p$ कक्षकों के भरने से स्थायित्व आता है और इसीलिए इस अणु का अस्तित्व होता है।

C_2 अणु – इस अणु में 12 इलेक्ट्रॉन होते हैं क्योंकि प्रत्येक कार्बन परमाणु छः इलेक्ट्रॉन देता है। इसमें अणु कक्षक इस प्रकार भरे जाते हैं :

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \begin{cases} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{cases}$$

यहाँ भी B_2 की तरह $\pi 2p$ कक्षक, $\sigma 2p_x$ कक्षक से कम ऊर्जा वाले हैं जो कि पहले दिए गए क्रम के अनुसार इलेक्ट्रॉनों के अणु कक्षकों में भरे जाने के सामान्य नियम के प्रतिकूल हैं।

N_2 अणु – नाइट्रोजन अणु में 14 इलेक्ट्रॉन होते हैं जो अणु कक्षकों में निम्नलिखित प्रकार से व्यवस्थित होते हैं :

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \begin{cases} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{cases}$$

यह मान लेने पर कि आंतरिक कक्षक आबंध बनाने में भाग नहीं लेते, इस अणु में $\sigma 2p_x$, $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षकों में छः इलेक्ट्रॉनों के भरने से बने आबंध इसे स्थायित्व प्रदान करते हैं। अतः यहाँ आबंध क्रम

$$\frac{1}{2}(N_b - N_a) = \frac{1}{2}(6 - 0) = 3 \text{ होगा।}$$

O_2 अणु – प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु में आठ इलेक्ट्रॉन होते हैं। इस तरह ऑक्सीजन अणु में कुल 16 इलेक्ट्रॉन होंगे, जिनकी अणु कक्षकों में व्यवस्था निम्नलिखित है :

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \begin{cases} \pi 2p_y^1 \\ \pi 2p_z^1 \end{cases}$$

$\pi^* 2p_y$ और $\pi^* 2p_z$ कक्षकों में हुंड नियम के अनुसार एक-एक इलेक्ट्रॉन ही है। चूंकि दोनों अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के स्पिन समानांतर हैं, इसलिए ऑक्सीजन अनुचुंबकीय होती है।

ऑक्सीजन अणु का आबंध क्रम 2 है क्योंकि $\sigma 2p_x$ और $\pi 2p$ आबंधी कक्षकों में छः इलेक्ट्रॉन तथा $\pi^* 2p$ प्रतिआबंधी कक्षकों में 2 इलेक्ट्रॉन हैं।

F_2 अणु – फ्लुओरीन अणु में कुल 18 इलेक्ट्रॉन होते हैं। अतः इसके अणु कक्षक इस प्रकार भरे जाते हैं :

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \begin{cases} \pi^* 2p_y^2 \\ \pi^* 2p_z^2 \end{cases}$$

आंतरिक $1s$ कक्षक अनाबंधी हैं और भरे हुए $\sigma 2s$, $\pi 2p_y$ और $\pi 2p_z$ कक्षक उनके संगत प्रतिआबंधी कक्षकों से प्रभावहीन हो जाते हैं। इस प्रकार, केवल $\sigma 2p_x$ कक्षक ही

अनुचुंबकीय पदार्थ वे पदार्थ होते हैं जिनमें अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, जिनके स्पिन समांतर होते हैं। इन पदार्थों में चुंबकीय क्षेत्र की ओर आकर्षित होने की प्रवृत्ति होती है।

आबंध के लिए बचता है। चूंकि आबंधी $\sigma 2p_x$ कक्षक में दो इलेक्ट्रॉन हैं, इसलिए F_2 का आबंध क्रम एक होगा।

इकाई 7 के भाग 7.2 में हमने बताया था कि आबंध क्रम बढ़ने से आबंध लंबाई कम होती है और आबंध ऊर्जा बढ़ती है। इसके बारे में आपने इकाई 8 के भाग 8.6 में भी पढ़ा होगा। अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार फ्लुओरीन, ऑक्सीजन तथा नाइट्रोजन के आबंध क्रम क्रमशः 1, 2, 3 हैं। सारणी 9.1 में आप देख सकते हैं कि यह क्रम इन अणुओं की आबंध ऊर्जा और आबंध लंबाई के मानों के अनुरूप है।

तालिका 9.1: आबंध लंबाई, आबंध ऊर्जा तथा आबंध क्रम

अणु	आबंध क्रम (अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार)	प्रायोगिक मान	
		आबंध लंबाई (pm)	आबंध ऊर्जा (kJ mol^{-1})
F_2	1	144	155
O_2	2	121	497
N_2	3	110	945

बोध प्रश्न 4

निम्नलिखित के लिए आबंध क्रम ज्ञात कीजिए।

क) H_2^+ ख) H_2 और ग) He_2^+

बोध प्रश्न 5

निम्नलिखित में से कौन-सा अनुचुंबकीय हैं और क्यों?

क) O_2 ख) O_2^{2-}

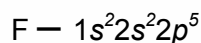
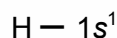
9.5 विषमनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु

विषमनाभिकीय अणुओं के लिए भी वही सिद्धांत लागू होते हैं जो समनाभिकीय अणुओं के लिए हम पिछले भाग में पढ़ चुके हैं। आप यह तो जानते ही हैं कि विषमनाभिकीय अणुओं में दोनों नाभिक अलग-अलग होते हैं। यहाँ यह भी ध्यान देने योग्य है कि अणु कक्षक बनाने के लिए, परमाणु कक्षकों पर निम्नलिखित प्रतिबंध होते हैं:

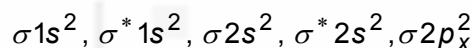
1. परमाणु कक्षकों की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए।
2. परमाणु कक्षकों के आवेश के अग्रों का अतिव्यापन ज्यादा से ज्यादा होना चाहिए।

3. विभिन्न परमाणु कक्षकों की, अंतरानाभिक अक्ष के संदर्भ में, सममिति एक जैसी होनी चाहिए।

अब, हम एक विषमनाभिकीय अणु, **HF** पर विचार करते हैं। इसके परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास इस प्रकार है :



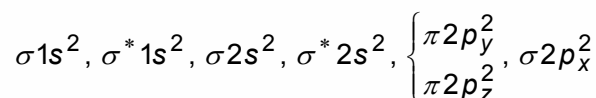
फ्लुओरीन के आंतरिक $1s$ तथा $2s$ कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन आबंध बनाने में हिस्सा नहीं लेते क्योंकि इन कक्षकों की ऊर्जा हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक की ऊर्जा की तुलना में काफी कम होती है। इसलिए प्रभावी अतिव्यापन केवल हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक और फ्लुओरीन के $2p_x$ कक्षक के बीच ही संभव है क्योंकि केवल $2p_x$ कक्षक ही अंतरानाभिकीय अक्ष की दिशा में स्थित है। इन कक्षकों के संयोजन से चित्र 9.5 के अनुरूप $s - p_x$ कक्षकों के संयोजन जैसे आबंधी तथा प्रतिआबंधी कक्षक बनते हैं। अन्य संभावनाओं, जैसे $s - p_y$ और $s - p_z$ संयोजनों में, चित्र 9.8 में दर्शायी गई अनाबंधी स्थिति होती है। अतः HF अणु में उपलब्ध दस इलेक्ट्रॉनों का विन्यास इस प्रकार लिखा जा सकता है :



चूंकि आंतरिक $\sigma 1s$ और $\sigma^* 1s$ कक्षक आबंधन में भाग नहीं लेते और भरे हुए $\sigma 2s$ कक्षक से प्राप्त स्थायित्व, $\sigma^* 2s$ कक्षक के भरने से प्रभावहीन हो जाता है। अतः $\sigma 2p_x$ कक्षक के दो इलेक्ट्रॉन ही आबंध बनाते हैं। अतः आबंध क्रम 1 होगा जो कि इस प्रकार ज्ञात किया जा सकता है।

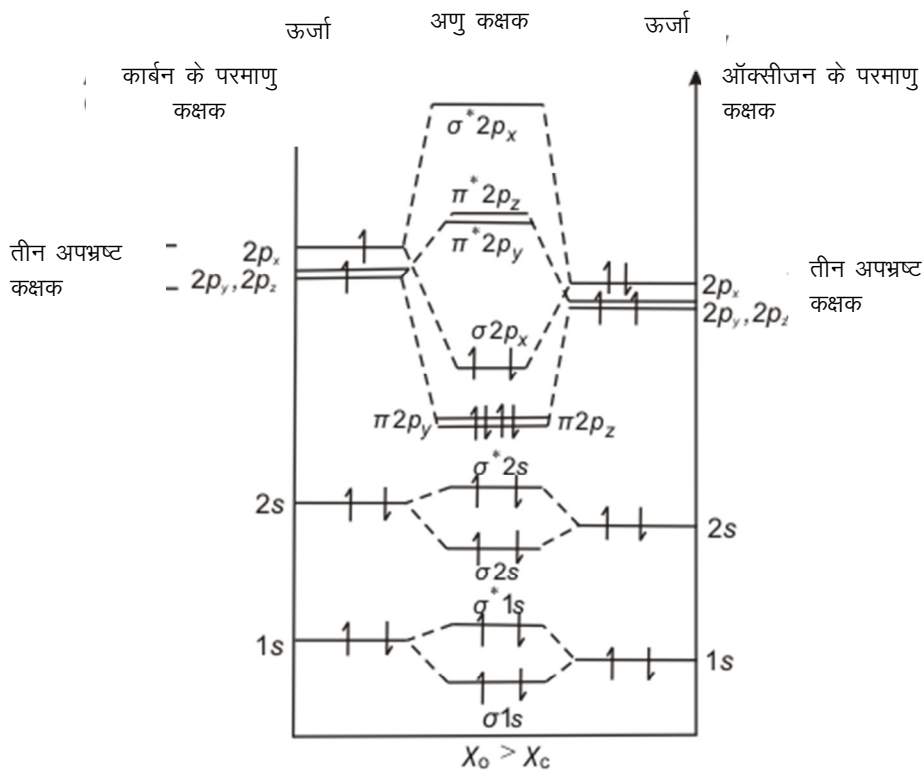
$$\begin{aligned} \text{आबंध क्रम} &= \frac{1}{2}(N_b - N_a) \\ &= \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \end{aligned}$$

आइए, अब हम **CO** अणु के बारे में विचार करते हैं। कार्बन परमाणु छः इलेक्ट्रॉन और ऑक्सीजन परमाणु आठ इलेक्ट्रॉन देता है। इन चौदह इलेक्ट्रॉनों को अणु कक्षकों में निम्नलिखित क्रम में व्यवस्थित किया जा सकता है।



यहाँ भी, आंतरिक $1s$ इलेक्ट्रॉन आबंध बनाने में हिस्सा नहीं लेते और $\sigma 2s^2$ कक्षक $\sigma^* 2s^2$ कक्षक से प्रभावहीन हो जाता है। अब हमारे पास आबंधन के लिए $\sigma 2p_x$, $\sigma 2p_y$ और $\sigma 2p_z$ कक्षकों में 6 इलेक्ट्रॉन बचते हैं। इस प्रकार प्राप्त आबंध क्रम का मान 3 है। यहाँ कार्बन और ऑक्सीजन की विद्युत-ऋणात्मकता अलग-अलग होने के कारण आरंभिक परमाणु कक्षकों की ऊर्जा अलग-अलग होती है। जैसा चित्र 9.11 से यह स्पष्ट है, ऑक्सीजन का $2s$ कक्षक कार्बन के $2s$ कक्षक की तुलना में कम ऊर्जा वाला है।

यहाँ ध्यान दें कि अणु में आबंधी $\pi 2p$ कक्षकों की ऊर्जा, $\pi 2p_x$ कक्षक की ऊर्जा से कम है।

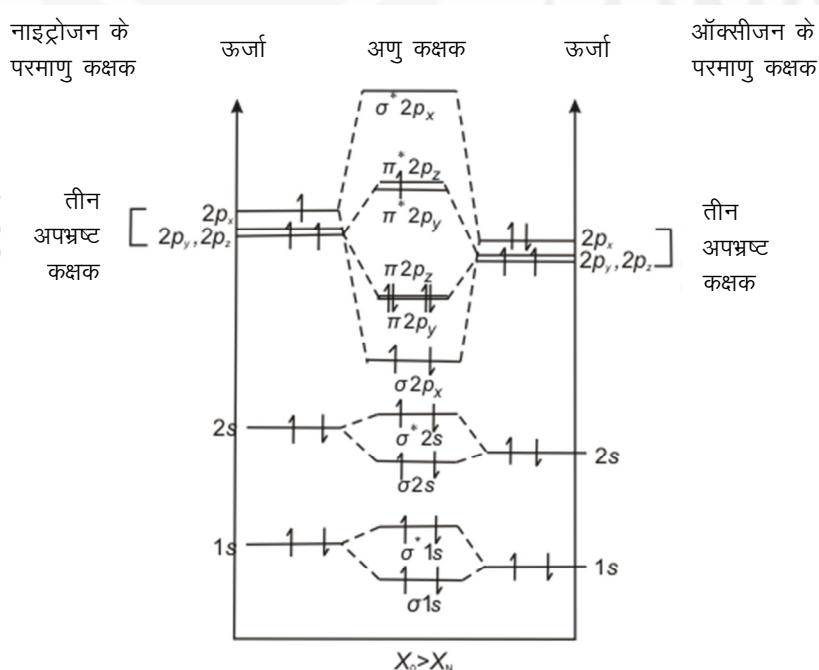


चित्र 9.11: कार्बन मोनोऑक्साइड के अणु कक्षक।

आइए, अब NO अणु के अणु कक्षक विन्यास के बारे में जानें। NO अणु में, नाइट्रोजन के सात और ऑक्सीजन के आठ इलेक्ट्रॉन हैं। अतः इस अणु में NO कुल पन्द्रह इलेक्ट्रॉन हैं और इसका अणु कक्षक विन्यास इस प्रकार होता है :

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y^1 \\ \pi 2p_z^0 \end{matrix} \right\}$$

इस अणु के अणु कक्षकों को चित्र 9.12 में दिखाया गया है।

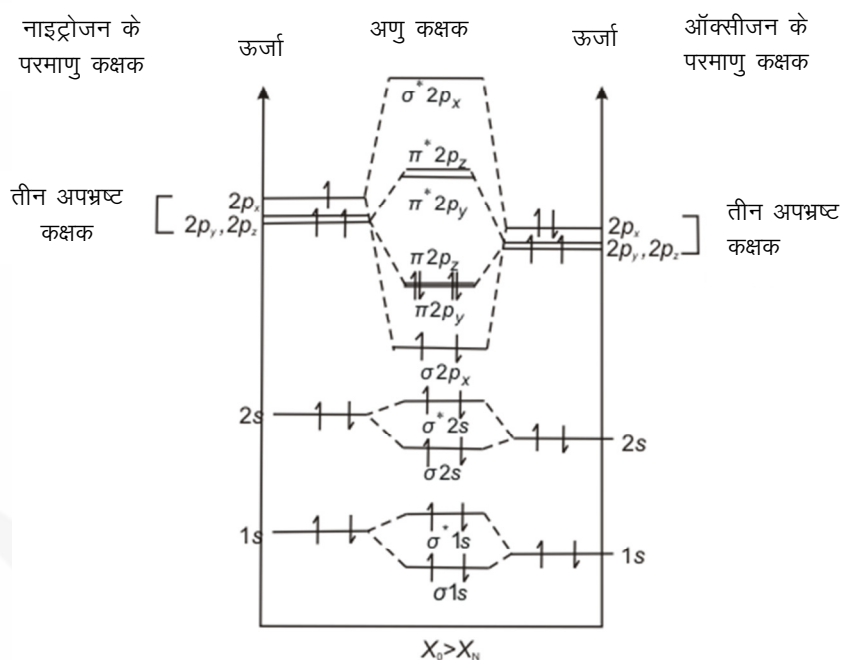


चित्र 9.12: NO अणु के अणु कक्षक।

आइए, अब देखें कि NO^+ में क्या होता है। इसमें NO से एक इलेक्ट्रॉन कम होता है। अतः NO^+ में इलेक्ट्रॉनों की संख्या चौदह होती है। इन चौदह इलेक्ट्रॉनों को विभिन्न अणु कक्षकों में निम्नलिखित प्रकार से व्यवस्थित किया जा सकता है।

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \begin{cases} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{cases}$$

इस अणु कक्षक विन्यास के अनुरूप NO^+ का ऊर्जा-स्तर आरेख नीचे चित्र 9.13 में दिया गया है।



चित्र 9.13: NO^+ का ऊर्जा-स्तर आरेख।

आप ऊपर देख सकते हैं कि आबंधी अणु कक्षकों में दस इलेक्ट्रॉन उपस्थित हैं और चार इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधी अणु कक्षकों को भरते हैं। अतः NO^+ का आबंध क्रम निम्नलिखित प्रकार से परिकलित किया जा सकता है।

$$\begin{aligned} \text{आबंध क्रम} &= \frac{1}{2}(N_b - N_a) \\ &= \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \\ &= 3 \end{aligned}$$

बोध प्रश्न 6

NO अणु के आबंध क्रम की गणना कीजिए।

बोध प्रश्न 7

क्या NO अणु अनुचुंबकीय है? हाँ अथवा नहीं? अपने उत्तर के लिए कारण भी बताइए।

9.6 संयोजकता आबंध सिद्धांत तथा अणु कक्षक सिद्धांत की तुलना

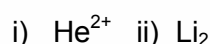
पिछली इकाई में आपने संयोजकता आबंध सिद्धांत के बारे में पढ़ा। अब आप अणु कक्षक सिद्धांत से भी परिचित हो चुके हैं। अब हम इन दोनों दृष्टिकोणों की तुलना कर सकते हैं। दोनों सिद्धांतों में कक्षकों को भरने के नियम समान हैं, अर्थात् हुंड नियम, ऑफबाऊ सिद्धांत और पॉउली अपवर्जन सिद्धांत आदि। संयोजकता आबंध सिद्धांत में परमाणुओं के निजी अस्तित्व को बनाए रखा जाता है और आबंध को, अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के युग्मन के संदर्भ में समझा जाता है। अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार, परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन से अणु कक्षक बनते हैं। ये अणु कक्षक परमाणु कक्षकों की तरह ही होते हैं, परन्तु यह सभी नाभिकों को घेरे रहते हैं। इसलिए ये बहुनाभिकीय होते हैं। इस प्रकार, इस दृष्टिकोण के अनुसार परमाणु का अपना निजी अस्तित्व नहीं होता और सभी नाभिकों को एक इकाई जैसा माना जाता है जिसके चारों ओर इलेक्ट्रॉन, अणु कक्षकों में स्थित होते हैं। इस दृष्टिकोण में परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन अर्थात् LCAO तरीके का उपयोग किया जाता है जबकि संयोजकता आबंध सिद्धांत में अणुओं का स्वरूप समझने के लिए अनुनाद तथा संकरण की धारणाओं का प्रयोग होता है। लेकिन केवल अणु कक्षक सिद्धांत द्वारा दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के आधार पर ऑक्सीजन अणु की अनुचुंबकीय प्रकृति समझायी जा सकती है, जबकि संयोजकता आबंध सिद्धांत द्वारा इस प्रकृति की व्याख्या नहीं दी जा सकती।

9.7 सारांश

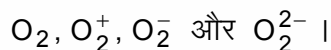
इस इकाई में आपने अणु कक्षक सिद्धांत के बारे में पढ़ा। इसमें अणु कक्षक बनाने के लिए परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोजन को समझाया गया है। आपने आबंधी, प्रतिआबंधी और अनाबंधी कक्षक बनाने वाले s और p कक्षकों के विविध संयोजनों का भी अध्ययन किया। इसके बाद, इन कक्षकों की ऊर्जा और उन्हें भरे जाने की जानकारी दी गई। कुछ सरल समनाभिकीय और विषमनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणुओं पर, इन विचारों को लागू करके उनके इलेक्ट्रॉनिक विन्यास जानने के बारे में बताया गया। इन इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों के आधार पर इन अणुओं के आबंध क्रम तथा स्थायित्व की तुलना भी की गई। अंत में हमने पिछली इकाई में बताए गए संयोजकता आबंध सिद्धांत से अणु कक्षक सिद्धांत की तुलना की।

9.8 अंत में कुछ प्रश्न

1. $p_y - d_{xy}$ कक्षकों के संयोजन से प्राप्त आबंधी और प्रतिआबंधी अणु कक्षकों को चित्र द्वारा दिखाइए।
2. क) आबंध क्रम की परिभाषा दीजिए।
ख) निम्नलिखित के लिए आबंध क्रम की गणना कीजिए:



3. निम्नलिखित को उनके स्थायित्व के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित कीजिए :



4. Na_2 का अणु कक्षक विन्यास लिखिए।

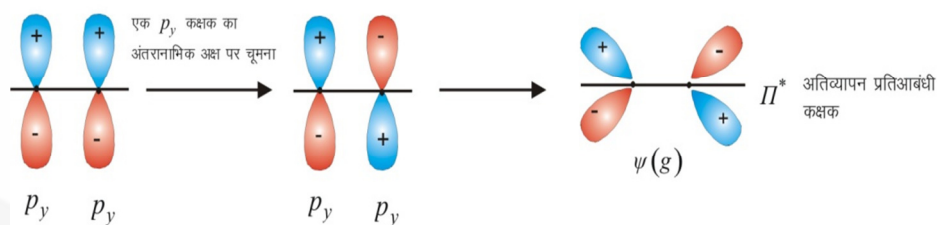
5. क्लोरीन के $1s, 2s, 2p$ और $3s$ परमाणु कक्षकों की ऊर्जा को हाइड्रोजन के परमाणु कक्षक की ऊर्जा की तुलना में बहुत कम मानते हुए, HCl अणु के अणु कक्षकों की व्याख्या कीजिए।

6. NO^+ की अनुचुंबकीय प्रकृति पर टिप्पणी कीजिए।

9.9 उत्तर

बोध प्रश्न

1. परमाणु कक्षक



चित्रानुसार जब केवल एक p_y कक्षक अंतरानाभिक अक्ष पर घुमाने के बाद अपना चिह्न बदलता है, तब प्राप्त अणु कक्षक प्रतिआबंधी होगा।

2. i) की ओर, के लंबवत

ii) शून्य

3. i) विषम ii) सम iii) विषम iv) विषम

4. क) $\frac{1}{2}$ ख) 1 ग) $\frac{1}{2}$

5. $\text{O}_2 - \sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2 \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y^1 \\ \pi 2p_z^1 \end{matrix} \right\}$

इसमें दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हैं, अतः यह अनुचुंबकीय है।

$\text{O}_2^- - \sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_z^2 \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \pi 2p_y^2 \\ \pi 2p_z^2 \end{matrix} \right\}$

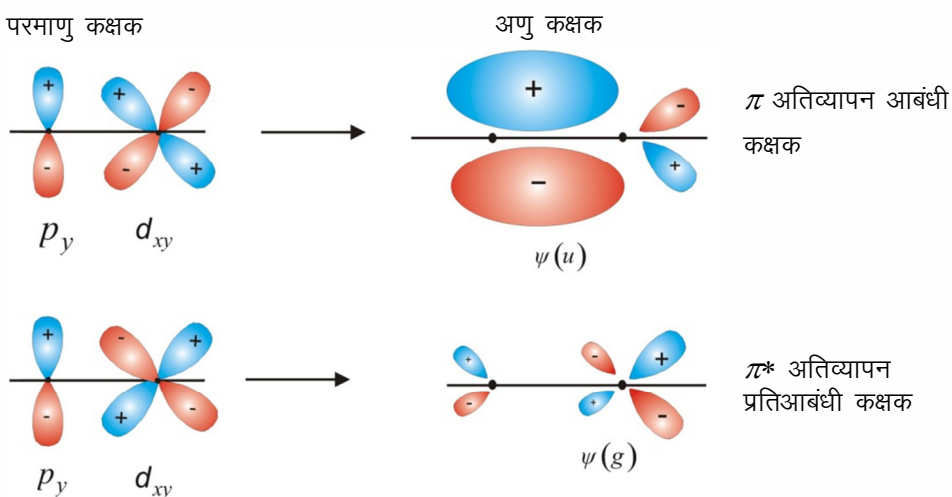
इसमें कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं हैं, अतः यह अनुचुंबकीय नहीं होता है।

6. 2.5

7. यह $\pi^* 2p_y$ कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने के कारण अनुचुंबकीय है।

अंत में कुछ प्रश्न

1. परमाणु कक्षक



p_y और d_{xy} परमाणु कक्षकों का संयोजन

2. क) यह आबंधी और प्रतिआबंधी कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अंतर का आधा होता है।

ख) i) 1 ii) 1 iii) 1 iv) 2

3. $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$

पहले आबंध क्रम परिकलित कीजिए जो इस प्रकार हैं :

$$O_2 - 2, O_2^+ - 2.5, O_2^- 1.5 \text{ और } O_2^{2-} - 1$$

फिर बढ़ते आबंध क्रम में व्यवस्थित करने पर आप ऊपर का क्रम पाएंगे।

4. $Na_2 - KK, LL, \sigma 3s^2$

5. क्लोरीन में उपलब्ध तीन $3p$ कक्षकों में से $3p_x$ या $2p_y$ कक्षकों का, हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक से संयोजन अनाबंधी होता है। अतः केवल क्लोरीन के $3p_x$ कक्षक और हाइड्रोजन के $1s$ कक्षक में ही प्रभावी अतिव्यापन संभव है। यहाँ, क्लोरीन के $3p_x$ कक्षक को छोड़कर सभी परमाणु कक्षक अपना मूल कक्षक स्वरूप बनाए रखते हैं और $3s$, $3p_y$ और $3p_z$ कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों को अनाबंधी या एकाकी युग्म (lone pair) माना जाता है। $1s$ और $3p_x$ परमाणु कक्षकों के संयोजन से आबंधी तथा प्रतिआबंधी कक्षक बनते हैं, जिनमें से आबंधी कक्षक में दो इलेक्ट्रॉन रहते हैं और इसका संगत प्रतिआबंधी कक्षक खाली रहता है। इस प्रकार, अणु कक्षक सिद्धांत के अनुसार HCl का आबंध क्रम एक है।

6. NO^+ के अणु कक्षक विन्यास से यह विदित होता है कि इसमें कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं होता है। अतः इसकी अनुचुंबकीय प्रकृति नहीं होती है।

कुछ उपयोगी पुस्तकें :

1. Lee, J.D. *Concise Inorganic Chemistry* ELBS, 1991.
2. Cotton, F.A., Wilkinson, G. & Gaus, P.L. *Basic Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Wiley.
3. Douglas, B.E., McDaniel, D.H. & Alexander, J.J. *Concepts and Models in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons.
4. Huheey, J.E., Keiter, E.A., Keiter, R.L. & Medhi, O.K. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Pearson Education India.
5. Chang, R., Goldsby, K. *Chemistry*, Mc Graw Hill Higher Education.



अनुक्रमणिका

अणु कक्षक गुणधर्म, 93	H_2 अणु, 100
अणु कक्षक सिद्धांत, 70, 90	H_2^+ अणु आयन, 100
अणुओं में अणु कक्षकों का ऊर्जा स्तर आरेख, 99	He_2^+ आयन
अणुओं में आबंधन, 7	HF, 104
अनगिराड, 92	एथेन की संरचना, 81
अनाबंधी,	एथिलीन की संरचना, 82
अणु कक्षक, 96	NO अणु के अणु कक्षक, 105
इलेक्ट्रॉन युग्म, 45	NO^+ का ऊर्जा स्तर आरेख, 106
अनुनाद, 71, 75	N_2 अणु, 102
ऊर्जा, 76	F_2 अणु, 102
संकर, 73, 75, 78	Li_2 अणु, 101
अनुनादी संरचनाएं, 73, 75	sp^3 संकर कक्षक, 81
अभिप्रायोगिक फलन, 71, 72	$s-s$ परमाणु कक्षकों का संयोजन
ऑक्सीजन अणु, 79	s और p_x परमाणु
आणविक ज्यामिति, 57	s और p_y परमाणु कक्षकों का संयोजन, 97
आणविक तरंग फलन, 70	ऐसीटिलीन की संरचना, 83
आबंध ऊर्जा, 71	ऐसीटैल्डॉक्सिम, 82
आबंध क्रम, 101	O_2 अणु, 102
आबंध दूरी, 71	कक्षक तरंग फलन, 72
आबंध ध्रुवता, 28	कक्षकों का संयोजन, 95
आबंध प्रबलता, 57	कार्बन मोनोऑक्साइड के अणु कक्षक, 105
आबंध के प्राचल, 55	कुछ अणुओं की आबंध दूरी और
आबंध लंबाई, 55	आबंध ऊर्जा, 56
आबंधन युग्म, 45	कुछ अणुओं की संयोजकता
आबंध युग्म तथा एकाकी युग्म युक्त केन्द्रीय	आबंध संरचनाएं, 80
परमाणु, 60	कुछ आयनी यौगिकों की जालक ऊर्जाएं, 22
आबंधन सांतत्यक, 27	केवल आबंध युग्म युक्त केन्द्रीय परमाणु, 58
आबंधी अणु कक्षक, 93	गिराड, 92
आबंधी और अनाबंधी अणु कक्षक, 93	ग्राही, 53
आबंधी तथा प्रतिआबंधी कक्षकों के लिए इलेक्ट्रॉन	जलयोजन ऊर्जा, 23
प्रायिकता घनत्व, 94	जालक ऊर्जा, 18, 19
आयनन ऊर्जा, 8	जालक ऊर्जा की गणना, 20
आयनिक और सहसंयोजक यौगिकों के गुणों की	ट्राइमेथिलऐमीन ऑक्साइड, 78
तुलना, 55	ट्राइमेथिलफॉस्फीन ऑक्साइड, 78, 79
आयनिक त्रिज्या, 15	d कक्षक के साथ संकरण, 85
आयनी आबंध, 7, 13	तरंगों का अध्यारोपण, 92
आयनी यौगिकों के गुण, 14	त्रि-आबंध, 46
आवरणांक, 7	त्रिकोणीय पिरैमिड, 60
आल्फ़ा और रोचो मापक्रम, 12	त्रिज्या अनुपात और क्रिस्टल ज्यामिति, 17
इलेक्ट्रॉन अस्थानीकरण, 76, 78	ऋणायन की ध्रुवता, 25
इलेक्ट्रॉन बंधुता, 10	
उत्पत्ति, 69	
उपसहसंयोजी संख्या, 17	
उपसहसंयोजकता आबंध, 7	
एकल आबंध, 46	
He_2 अणु, 100	दाता, 7, 53
	दाता आबंध, 53

- द्वि-आबंध, 46
 द्वि-ध्रुव, 30
 द्वि-ध्रुव आघूर्ण, 30
 द्वि-ध्रुव आघूर्ण के अध्ययन के अनुप्रयोग, 34
 द्वि-ध्रुव आघूर्ण का निर्धारण, 32
- धात्विक आबंधन, 28
 ध्रुवण, 25
 ध्रुवण क्षमता, 25
 ध्रुवीय तथा अध्रुवी अणु, 34
- परमाणु कक्षकों का अनाबंधी संयोजन, 96
 परमाणु कक्षकों का रेखिक संयोजन तरीका, 91
 परमाणु तथा अणु कक्षकों के ऊर्जा स्तर, 93
 पॉउली अपवर्जन सिद्धांत, 90
 पॉलिंग मापक्रम, 12
 $p-p$ कक्षकों का संयोजन, 95
 $p_y - p_y$ कक्षकों का संयोजन, 96
 $p_y - p_y$ कक्षकों का संयोजन, 18
 प्रतिआबंधी अणु कक्षक, 93
 प्रभावी नाभिकी आवेश, 73
- फॉर्मल आवेश, 75, 78
 फॉर्मल आवेश, 50
 फॉर्मलहाइड्रोजन, 82
 फायान्स नियम, 26
- बहुआबंध, 46
 बहुआबंध युक्त केन्द्रीय परमाणु, 62
 बाइसाइक्लोहेक्साडाइ-ईन, 78
 बॉर्न-ओपेनहाइमर सन्निकटन, 70
 बॉर्न-हाबर चक्र, 20
 B2 अणु, 101
- मेथेन की चतुष्फलकीय संरचना, 81
 मोलीय ध्रुवण, 32
 मेथेन की चतुष्फलकीय संरचना, 92
 रासायनिक आबंधन, 6
 लूइस प्रतीक, 45
- लूइस संरचनाएँ लिखना, 47
- वर्ग पिरेमिडी, 62
 वॉन अर्केल-केटेलार आबंध त्रिकोण, 28
 वॉर्न-लैन्डे समीकरण, 20
 विद्युत्-ऋणात्मकता, 12
 विनाशात्मक व्यतिकरण, 92
 विलायकयोजन पूर्ण ऊष्मा, 23
- विलेयता और विलायकयोजन ऊर्जा, 23
 विषमनाभिकीय अणु, 90
 विषमनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु, 103
- शोधित तरंग फलन, 72
- संकरण, 80, 81
 संकलन के हैस नियम, 20
 संयोजकता, 6
 संयोजकता आबंध सिद्धांत, 70
 संयोजकता आबंध सिद्धांत के नियम, 70
 समकला में तरंगें, 92
 समनाभिकीय अणु, 90
 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणु, 100
 सल्फर परमाणु में sp^3d^2 संकरण, 85
 सल्फर हेक्साफ्लुओराइड, 86
 सहसंयोजक आबंध, 52
 सहसंयोजक आबंध का क्लासिकी सिद्धान्त, 44
 सहसंयोजक आबंध की लूइस संकल्पना, 45
 सहसंयोजक त्रिज्या, 55
 सहसंयोजक यौगिकों के अभिलक्षण, 54
 सहसंयोजी आबंध, 7
 CO अणु, 104
 σ (sigma) आबंध, 74
 C2 अणु, 102
 सोडियम क्लोराइड क्रिस्टल के लिए बॉर्न-हाबर चक्र, 21
 हाइड्रोजन अणु के लिए संयोजकता आबंध सिद्धांत, 71
 हाइड्रोजनीकरण ऊष्मा, 76
 हैमिल्टनी प्रचालक, 69