

Chapter

02

रासायनिक आबंध (Chemical Bonding)

CONTENT

- परिचय
- बंध के प्रकार
- आयनिक, सहसंयोजक तथा उपसहसंयोजक बंध
- औपचारिक आवेश
- फाजान का नियम
- संयोजकता बन्ध (V.B.) सिद्धान्त
- संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धान्त
- द्विध्रुव आघूर्ण
- आण्विक कक्षक सिद्धान्त
- हाइड्रोजन बंध
- बंध पैरामीटर

परिचय (INTRODUCTION)

एक अणु का निर्माण तभी होता है, जब वह अधिक स्थायी हो तथा एकल परमाणु से कम ऊर्जा रखता हो। सामान्यतः बाहरी कक्ष में पाये जाने वाले इलेक्ट्रॉन ही बंध बनाने में सहायक होते हैं, तथा इस प्रक्रिया के पश्चात् परमाणु स्थायी अक्रिय गैस इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

रासायनिक बंध (CHEMICAL BOND)

- रासायनिक बंध— वह आकर्षण बल जो विभिन्न घटकों (परमाणु, आयन आदि) को एक साथ बांधे रखता है रासायनिक बंध कहलाता है।
- एक बल जो दो या दो से अधिक परमाणुओं के बीच एक स्थायी अणु के रूप में उन्हें एक साथ बांधे रखने के लिए कार्य करता है।
- यह दो या दो से अधिक परमाणुओं के मिलने से बनता है तथा परमाणुओं के बीच e^- का पुनर्वितरण होता है।
- यह प्रक्रिया ऊर्जा में कमी के साथ होती है।
- ऊर्जा में कमी $\propto$ बंध सामर्थ्य
- इसलिए अणु परमाणुओं की तुलना में अधिक स्थायी होते हैं।
- किसी अणु के निर्माण में केवल बाह्य कक्षक के इलेक्ट्रॉन ही रासायनिक संयोजन में भाग लेते हैं और इन्हें संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन के रूप में जाना जाता है।

बंध के प्रकार (TYPES OF BONDS)

सम्मिलित परमाणु

- धातु + अधातु
- अधातु + अधातु
- धातु + धातु

बंधता

- आयनिक बंध
सहसंयोजक बंध
धात्विक बंध

- इलेक्ट्रॉन न्यून अणु और आयन (लुईस अम्ल) तथा इलेक्ट्रॉन धनी अणु और आयन (लुईस क्षार)—उपसहसंयोजक बंध
- H तथा विद्युतऋणात्मक तत्व (N, O, F कभी-कभी Cl के साथ) हाइड्रोजन बंध

1. न्यूनतम ऊर्जा प्राप्त करने की प्रवृत्ति :

- जब दो परमाणु एक दूसरे के निकट आते हैं। एक परमाणु का नाभिक दूसरे परमाणु के इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करता है।
- दोनों परमाणुओं के नाभिक और इलेक्ट्रॉन एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं।
- यदि कुल परिणाम आकर्षण है, तो तंत्र (अणु) की कुल ऊर्जा घट जाती है और एक रासायनिक बंध बनता है।
- अतः आकर्षण $\propto 1/r$ ऊर्जा $\propto$ स्थायित्व।
- आबंध का निर्माण एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रिया है

2. उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त करने की प्रवृत्ति (अष्टक नियम या ns^2, np^6 और $1s^2$) :

- परमाणु मिलकर उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त करते हैं।
- केवल सबसे बाहरी इलेक्ट्रॉन अर्थात् ns, np और $(n-1)d$ इलेक्ट्रॉन ही बंध निर्माण में भाग लेते हैं।
- अक्रिय गैस तत्व भाग नहीं लेते हैं, क्योंकि उनका स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होता है और इसलिए न्यूनतम ऊर्जा होती है। (स्थायी विन्यास $1s^2$ या $ns^2 np^6$)

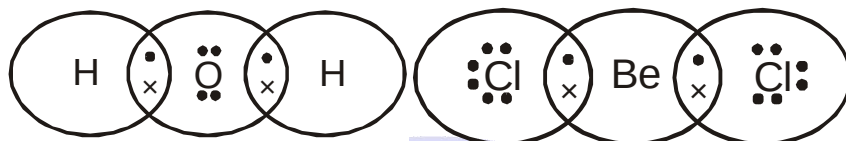
Example: जब दो परमाणु मिलकर एक अणु बनाते हैं —

- ऊर्जा मुक्त या उत्सर्जित होती है।
- ऊर्जा अवशोषित होती है
- ऊर्जा न तो मुक्त होती है और न ही अवशोषित होती है
- ऊर्जा या तो मुक्त या अवशोषित हो सकती है

Solution: (1)

स्थायित्व प्राप्त करने के लिए ऊर्जा मुक्त या उत्सर्जित होती है।

- (I) प्रत्येक परमाणु की सबसे बाहरी अष्टक पूर्ण करने की प्रवृत्ति होती है।
- (II) H में अपना द्विलक पूर्ण करने की प्रवृत्ति होती है।
- (III) अक्रिय गैस विन्यास प्राप्त करने के लिए परमाणु बंध बनाते हैं या इलेक्ट्रॉन प्राप्त करते हैं या इलेक्ट्रॉन साझा करते हैं।
- (IV) परमाणुओं की अपने सबसे बाहरी कोश में आठ इलेक्ट्रॉन प्राप्त करने की प्रवृत्ति को लुईस अष्टक नियम के रूप में जाना जाता है।



अष्टक नियम का पालन करता है

अष्टक नियम का पालन नहीं करता

अष्टक नियम का अपवाद (Limitation of Octet Rule):

(a) अपूर्ण अष्टक अणु: — या (इलेक्ट्रॉन अक्षम अणु)/ हाइपरवैलेंट एनोटेशन

वह यौगिक जिसमें केंद्रीय परमाणु की सबसे बाहरी कक्षा में अष्टक पूर्ण नहीं होता है।

उदाहरण — IIIA समूहों के हैलाइड, BF_3 , AlCl_3 , BCl_3 , III A/13th समूह के हाइड्राइड आदि।

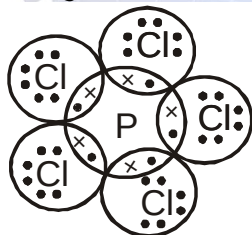


अन्य उदाहरण - BeCl_2 ($4e^-$), ZnCl_2 ($4e^-$), $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ($6e^-$)

(b) अष्टक का विस्तार या (इलेक्ट्रॉन आधिक्य अणु)/हाइपरवैलेंट अणु

वह यौगिक जिसमें केंद्रीय परमाणु की बाह्यतम कक्षाओं में $8e^-$ होते हैं।

उदाहरण — PCl_5 , SF_6 , IF_7 में, केंद्रीय परमाणु P, S और I में क्रमशः 10, 12 और 14 इलेक्ट्रॉन होते हैं।



PCl_5 का इलेक्ट्रॉन बिन्दु सूत्र

(c) छद्म अक्रिय गैस विन्यास :-

Pb^{+4} etc. $ns^2np^6nd^{10} \rightarrow$ छद्म अक्रिय गैस विन्यास

$ns^2np^6 \rightarrow$ अक्रिय गैस विन्यास (He को छोड़कर)

संक्रमण धातुओं के धनायन, जिसमें सबसे बाहरी कक्षा में 18 इलेक्ट्रॉन होते हैं

उदाहरण: Ga^{+3} , Cu^+ , Ag^+ , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Sn^{+4} , Pb^{+4} etc.

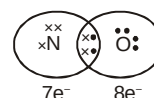
Ga का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास - $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^6 3d^{10}, 4s^2 4p^1$

Ga^{+3} का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास - $1s^2, 2s^2 2p^6, \underline{3s^2 3p^6 3d^{10}}$
18e⁻

(d) विषम इलेक्ट्रॉन अणु :-

केंद्रीय परमाणु में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन तथा सबसे बाहरी कोश में विषम संख्या ($7e^-$, $11e^-$ आदि) में इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं।

उदाहरण : NO , NO_2 , ClO_2 etc.



Example: निम्न में से कौन अष्टक नियम का पालन करता है –

(1) FeCl₂

(2) AgCl

(3) CaCl₂

(4) CuCl

Solution: (3)

क्योंकि अन्य यौगिकों में केंद्रीय परमाणु के सबसे बाहरी कोश में 8 से अधिक e⁻ हैं।

Example: अष्टक नियम का पालन नहीं किया जाता है –

(1) CO₂

(2) BCl₃

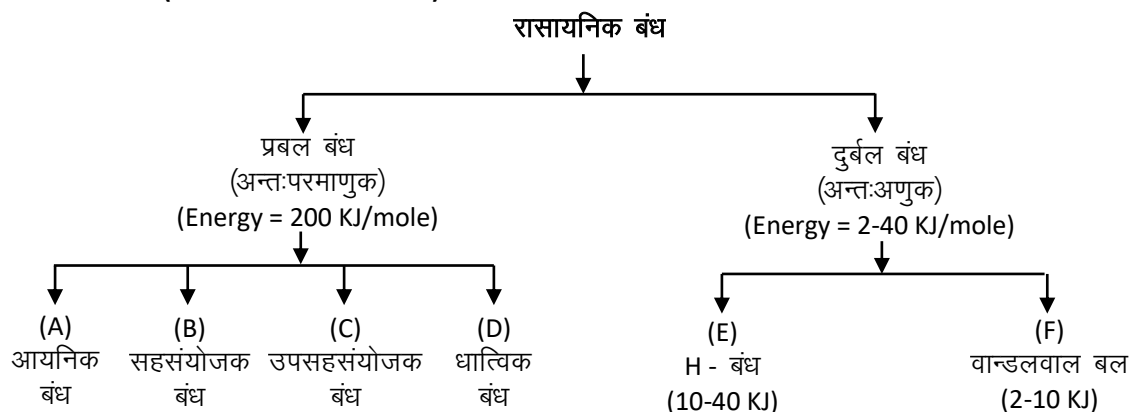
(3) PCl₅

(4) SiF₄

Solution: (2) और (3)

चूँकि B इलेक्ट्रॉन की कमी और P में अष्टक विस्तार होता है।

बंधों का वर्गीकरण (Classification of bonds):



आयनिक, सहसंयोजक तथा उपसहसंयोजक बन्ध (IONIC, COVALENT AND COORDINATE BONDING):

- जब एक धातु परमाणु एक या अधिक इलेक्ट्रॉन एक अधातु परमाणु को स्थानान्तरित करता है तो आयनिक बंध बनता है।



- विपरीत आवेशित आयन आपस में स्थिर विद्युत बल द्वारा आकर्षित रहते हैं।

आयनिक यौगिकों के गुण :

- धात्विक अवस्था में प्रत्येक धनायन अपने आस-पास से ऋणायन तथा ऋणायन, धनायन से घिरा हुआ होता है। यह अत्यधिक संख्या में, आयन आपस में व्यवस्थित रहते हुए आयनिक क्रिस्टल बना लेते हैं।
- यह जलीय विलयन तथा गलित अवस्था में विद्युत के अच्छे चालक होते हैं।
- यह सामान्यतः ध्रुवीय विलायकों में घुलनशील तथा अध्रुवीय विलायकों में अघुलनशील होते हैं।
- सहसंयोजक यौगिकों की तुलना में उच्च गलनांक तथा क्वथनांक रखते हैं।

- धनायन तथा ऋणायन के मध्य प्रभावी आकर्षण बल पाया जाता है। (कुलॉम्बिक बल)
$$F = \frac{KZ_1Z_2e^2}{r^2}$$

जहां Z₁ तथा Z₂ आयन पर आवेश है, K (4πε₀) माध्यम का परावैद्युत स्थिरांक है तथा r अन्तर आयनिक दूरी है। (अर्थात् बंध लम्बाई)

- सामान्य तौर पर तुलनात्मक रूप से कम आयनन एन्थैल्पी वाले तत्वों और इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी के तुलनात्मक रूप से उच्च ऋणात्मक मान वाले तत्वों के बीच आयनिक बंध अधिक आसानी से बनेंगे।

आयनिक बंध बनाने की शर्तें (Conditions for Forming Ionic Bonds):

आयनिक बंध का बनना इन तीन कारकों पर निर्भर करता है –

(a) आयनन ऊर्जा (Ionisation energy):

किसी विलगित गैसीय परमाणु की सबसे बाहरी कक्षा से एक इलेक्ट्रॉन को निकालने के लिए धनायन निर्माण के लिए आवश्यक ऊर्जा की मात्रा। (ऊर्जा अवशोषित)

कम आयनन ऊर्जा → धनायन बनाने की अधिक प्रवृत्ति।

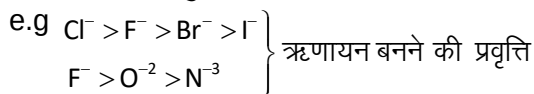
e.g Na⁺ > Mg²⁺ > Al³⁺

Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺ } धनायन बनने की प्रवृत्ति

(b) इलेक्ट्रॉन बन्धुता (Electron affinity):

जब एक विलगित गैसीय परमाणु में एक इलेक्ट्रॉन को जोड़ा जाता है, तो ऋणायन ($-ve$ आयन) का निर्माण होता है और मुक्त ऊर्जा की मात्रा को इलेक्ट्रॉन बंधुता कहते हैं।

उच्च इलेक्ट्रॉन बंधुता $\rightarrow$ ऋणायन बनाने की अधिक प्रवृत्ति



(c) जालक ऊर्जा (Lattice energy):

(ऊर्जा मुक्त) क्रिस्टल जालक के एक मोल के बनने पर मुक्त ऊर्जा की मात्रा,

उच्च जालक ऊर्जा $\rightarrow$ आयनिक यौगिक का स्थायित्व और क्षमता भी अधिक होगी।

जालक ऊर्जा (LE) को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting lattice energy):

(I) आयन का आकार:

(a) धनायन का आकार स्थिर रखने पर, आयनिक त्रिज्या की वृद्धि के साथ जालक ऊर्जा कम हो जाती है।

इसलिए जल में LiX की विलेयता का क्रम $LiF < LiCl < LiBr < LiI$ gS

जैसे विलेयता $\propto \frac{1}{\text{जालक ऊर्जा}}$

(b) फाजान के नियम के अनुसार LiI में सहसंयोजक प्रवृत्ति अधिक है लेकिन $HE > LE$ इसलिए Li जल में अधिक विलेय है।

(c) ऋणायन का आकार स्थिर रखते हुए, धनायन त्रिज्या की वृद्धि के साथ जलयोजन ऊर्जा कम हो जाती है। अतः MSO_4 की विलेयता का क्रम होगा –

$BeSO_4 > MgSO_4 > CaSO_4 > SrSO_4 > BaSO_4$ (फाजान के नियम का अपवाद)

(d) यदि धनायन और ऋणायन का आकार बहुत बड़ा है, तो विलेयता ऊपर से नीचे आने पर कम हो जाती है।

(e) किसी आवर्त में विलेयता कम हो जाती है (जैसे-जैसे आयनिक प्रकृति घटती है और सहसंयोजक प्रकृति बढ़ती है)

$NaCl > MgCl_2 > AlCl_3$

(II) आयनों का ध्रुवीकरण:

छद्म अक्रिय गैस विन्यास में ध्रुवीकरण क्षमता अधिकतम होती है।

विलेयता $\propto \frac{1}{\text{ध्रुवीकरण}}$

$AgF > AgCl > AgBr > AgI$

- ध्रुवीकरण बढ़ता है।
- सहसंयोजक गुण बढ़ता है।
- विलेयता कम हो जाती है।

(III) आवेश का परिमाण $\rightarrow LE \propto z^+ z^-$ (आयनिक आवेश)

जालक ऊर्जा $\propto$ आवेश का परिमाण

NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃
Na ⁺	Mg ⁺²	Al ⁺

- $\rightarrow$
- जालक ऊर्जा बढ़ती है
 - धनायन का आकार घटता है।

(IV) धनायन का आकार :– जालक ऊर्जा

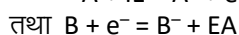
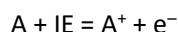
LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
------	------	-----	------	------

- $\rightarrow$
- धनायन का आकार बढ़ रहा है
 - ऋणायन का आकार स्थिर होता है
 - जालक ऊर्जा घटती है

(d) ऊर्जा की कुल कमी (Overall lowering of energy):

बंध निर्माण के दौरान ऊर्जा मुक्त की जानी चाहिए।

ऊर्जा परिवर्तन निम्नलिखित चरणों में शामिल हैं –



इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि IE के निम्न मान और EA के उच्च मान के लिए क्रमशः धनायन और ऋणायनों के निर्माण में अधिक आसानी होती है और इसके परिणामस्वरूप आयनिक बंध बनने की अधिक संभावना होती है।

आयनिक यौगिकों के सूत्र बनाने का तरीका :

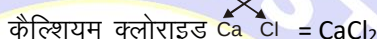
(a) आयनों के प्रतीकों को पास-पास इस तरह से लिखें कि धनात्मक आयन बाईं ओर और ऋणात्मक आयन दाईं ओर हो जैसे A^+B^-

(b) प्रत्येक प्रतीक के शीर्ष पर A^+B^- के रूप में उनकी विद्युत संयोजकता निम्न तरीके से लिखें



(c) अब क्रिस क्रॉस नियम लागू करें

उदाहरण :

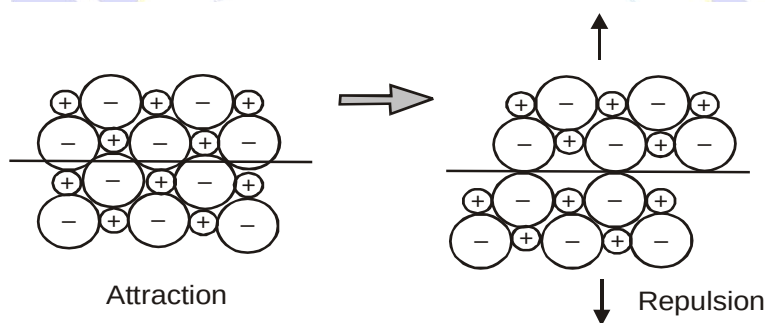


आयनिक यौगिकों के गुण (Properties of ionic compounds):

(a) भौतिक व्यवस्था (Physical state) –

प्रबल स्थिरवैद्युत आकर्षण बल के कारण आयनिक यौगिक कठोर, क्रिस्टलीय और भंगुर होते हैं।

भंगुरता →



आकर्षण

प्रतिकर्षण

(विपरित आवेशित आयन निकट आते हैं। जबकि समान आयन एक दूसरे को प्रातेकाषित करते हैं)

(b) समरूपता (Isomorphism) –

(I) दो यौगिकों को समरूपी कहा जाता है, यदि उनके पास समान संख्या में इलेक्ट्रॉन है। अर्थात् उनके धनायन और ऋणायनों का समान विन्यास है।

(II) इनकी क्रिस्टल संरचना समान होती है।

उदाहरण –

	Na^+	F^-	Mg^{+2}	O^{-2}
संयोजकता	+ 1,	-1	+ 2,	- 2
इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	2, 8,	2, 8	2, 8	2, 8
इसी प्रकार	Ca^{+2}	$2Cl^{-1}$	$2K^{+1}$	S^{-2}
	2, 8, 8	2, 8, 8	2, 8, 8	2, 8, 8

(c) क्वथनांक और गलनांक (Boiling point and melting point) –

विपरित आवेशित आयनों के बीच प्रबल स्थिरवैद्युत बल के आकर्षण के कारण आयनिक यौगिकों में उच्च क्वथनांक और गलनांक होता है।

(d) चालकता (Conductivity) –

यह आयनिक गतिशीलता पर निर्भर करता है। ठोस अवस्था में – कोई मुक्त आयन नहीं – विद्युत का कुचालक।

गलित अवस्था या जलीय विलयन में मुक्त आयनों के कारण – विद्युत का अच्छा संवाहक/विद्युत का सुचालक।

चालकता क्रम: ठोस अवस्था > गलित अवस्था < जलीय विलयन

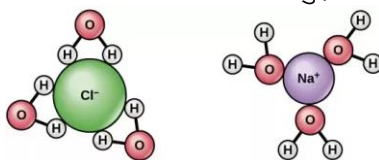
(e) विलेयता (Solubility) –

जल में अत्यधिक विलेय (ध्रुवीय विलायक)

उदाहरण: जल में NaCl

(I) Na^+ आयन जल के ऋणावेशित 'O' के साथ जुड़ जाते हैं

(II) और Cl^- आयन जल के अधिक धनावेशित 'H' के साथ जुड़ते हैं।



(III) इस प्रकार Na^+ और Cl^- पर आवेश कम हो जाता है और स्थिरवैद्युत आकर्षण बल भी कम हो जाता है जिससे मुक्त आयन का निर्माण हो जाता है।

(IV) विलायक और विलेय के बीच परस्पर क्रिया के कारण निकलने वाली ऊर्जा को विलायक ऊर्जा कहा जाता है। यदि जल का उपयोग विलायक के रूप में किया जाता है तो इसे जलयोजन ऊर्जा कहते हैं।

(V) किसी आयनिक यौगिक के जल में विलेय होने के लिए – जलयोजन ऊर्जा > जालक ऊर्जा

$$\text{जालक ऊर्जा} \propto \frac{1}{\text{विलेयता}}$$

जलयोजन ऊर्जा $\propto$ विलेयता।

$$\text{जलयोजन ऊर्जा (H)} \propto \frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \{r^+ \text{ \& } r^- \text{ धनायन और आयनों की त्रिज्या हैं}\}$$

(VI) जलयोजन ऊर्जा मुख्य रूप से धनायन त्रिज्या पर निर्भर करती है क्योंकि मान $\frac{1}{r^+}$ की तुलना में $\frac{1}{r^-}$ नगण्य है

(VII) समूह में नीचे जाने पर जालक ऊर्जा और जलयोजन ऊर्जा दोनों कम हो जाती है, यदि जालक ऊर्जा में कमी जलयोजन ऊर्जा से अधिक है, तो समूह में विलेयता बढ़ जाती है और इसके विपरीत समूह में ऊपर आने पर होगा।

Example: निम्नलिखित में से किसमें जालक ऊर्जा का मान अधिकतम होता है –

(1) NaF

(2) NaCl

(3) NaBr

(4) NaI

Solution: (1)

आयनों के छोटे आकार के कारण।

Example: विद्युतसंयोजी यौगिक का क्रिस्टल जालक बना होता है –

(1) परमाणु

(2) अणु

(3) विपरीत आवेशित आयन

(4) अणु और आयन दोनों

Solution: (3)

यह तथ्य है कि आयनिक यौगिक आयनों से बने होते हैं।

Example: उदासीन परमाणुओं से आयन बनते हैं –

(1) इलेक्ट्रॉन की हानि

(2) इलेक्ट्रॉनों का लाभ

(3) इलेक्ट्रॉनों का साझा

(4) इलेक्ट्रॉनों का नुकसान और लाभ

Solution: (4)

धनायन और ऋणायन क्रमशः इलेक्ट्रॉनों के खोने और साझा करने से बनते हैं।

विलेयता को प्रभावित करने वाले कारक (Factor affecting solubility):

(I) परावैद्युत स्थिरांक (Dielectric constant) –

आयनिक यौगिकों के आवेश को उदासीन करने की विलायक की क्षमता को परावैद्युत नियतांक कहते हैं।

यह "ε" द्वारा दर्शाया गया है

(a) जल में अधिकतम परावैद्युत स्थिरांक है ($\epsilon = \epsilon_0$)

(CH_3OH $\epsilon = 35$), (एसीटोन $\epsilon = 21$)

($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\epsilon = 27$), (ईथर = 4.1)

(बेंजीन $\epsilon = 2.3$)

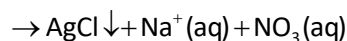
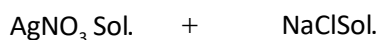
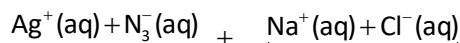
$\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{CH}_3\text{OCH}_3 > \text{C}_6\text{H}_6$

(b) आयनिक यौगिक उच्च परावैद्युत स्थिरांक वाले विलायक में अधिक घुलनशील होते हैं।

(c) H_2SO_4 और H_2O_2 में उच्च परावैद्युत स्थिरांक है लेकिन ऑक्सीकरण प्रकृति के कारण ये एक अच्छा विलायक नहीं हैं

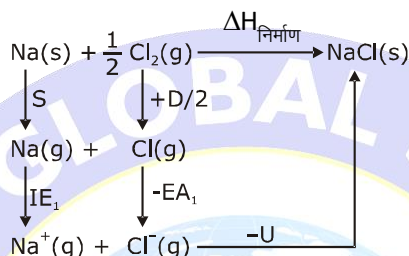
(II) आयनिक अभिक्रिया (Ionic reaction):

- (a) आयनिक यौगिक आयनिक अभिक्रिया और सहसंयोजक यौगिक आण्विक अभिक्रिया प्रदर्शित करते हैं।
 (b) मुक्त आयनों के कारण आयनिक अभिक्रियाएं आण्विक अभिक्रियाओं से तीव्र होती हैं।
 जैसे जब NaCl को AgNO₃ के विलयन में मिलाया जाता है, तो AgCl का तुरंत सफेद ppt तुरन्त बनता है।



सफेद अवक्षेप

बॉर्न-हैबर चक्र: यह आयनिक यौगिकों के लिए जालक ऊर्जा ज्ञात करने का अप्रत्यक्ष तरीका है। उदाहरण के लिए सोडियम क्लोराइड के लिए जालक ऊर्जा को निम्न प्रकार ज्ञात कर सकते हैं।



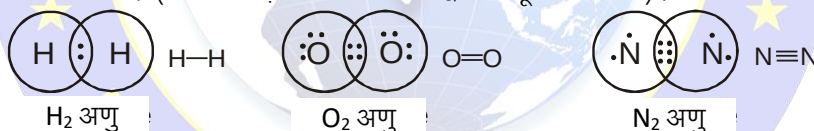
अब, हेस के नियम के अनुसार

$$\Delta H_{\text{निर्माण}} = S + \text{IE}_1 + D/2 - \text{EA}_1 - U$$

जहां S, धातु (Na) के उर्ध्वपातन की एन्थैल्पी है, IE₁ सोडियम की प्रथम आयनन ऊर्जा है। D, Cl₂ अणु की बंध वियोजन ऊर्जा है, EA₁ Cl की प्रथम इलेक्ट्रॉन बंधुता है। U, NaCl(s) की जालक ऊर्जा है तथा ΔH_{निर्माण}, NaCl के निर्माण की एन्थैल्पी है।

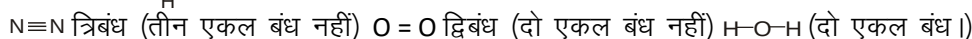
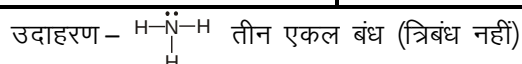
सहसंयोजक बंध (COVALENT BOND)

- (I) एक सहसंयोजक बंध विद्युतऋणी तत्वों के दो परमाणुओं के बीच उनके अष्टक को पूरा करने के लिए इलेक्ट्रॉनों के आपसी साझे से बनता है। (H को छोड़कर जो अपना द्विलक पूरा करता है)।



- (II) इलेक्ट्रॉनों का साझा युग्म जो सहसंयोजक बंध के निर्माण के लिए जिम्मेदार होता है, इलेक्ट्रॉनों का बंध युग्म कहलाता है। और साझाकरण में शामिल नहीं होने वाले संयोजक इलेक्ट्रॉनों को आबंधित इलेक्ट्रॉनों या एकल युग्म या अयुग्म इलेक्ट्रॉनों के रूप में जाना जाता है।
 (III) इलेक्ट्रॉनों का साझा युग्मों में विपरीत घूर्णन होना चाहिए, और संबंधित दो परमाणुओं के बीच साझेदारी से होना चाहिए।
 (IV) इलेक्ट्रॉनों का साझा तीन तरह से हो सकता है –

दो परमाणुओं के बीच साझा इलेक्ट्रॉनों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्म	बंध
2	1	एकल सहसंयोजक बंध (–)
4	2	द्वि सहसंयोजक बंधन (=)
6	3	त्रि सहसंयोजक बंधन (≡)



लुईस संरचना और सहसंयोजक बंध (Lewis structure and covalent bond):

- (I) इलेक्ट्रॉन बिन्दु संरचनाएं, जिन्हें सहसंयोजक अणुओं की लुईस संरचनाएं भी कहा जाता है, ऑक्टेट नियम के अनुसार लिखी जाती हैं।
 (II) एक सूत्र में सभी परमाणुओं में H-परमाणु को छोड़कर सहसंयोजक कोश में साझा करके कुल आठ इलेक्ट्रॉन होंगे, जो संरचना के केंद्र में रखे गए अन्य परमाणुओं के साथ सबसे बड़ी संख्या में बंध बनाता है। ऑक्टेट को पूरा करने के लिए अन्य परमाणु इसे घेर लेते हैं।

- (III) संरचना जिसमें संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को बिंदुओं द्वारा निरूपित किया जाता है, लुईस संरचना कहलाती है।
 (IV) रेखा (—) या डैश द्वारा दर्शाई गई संरचना को कूपर स्ट्रक्चर के रूप में जाना जाता है।
 (V) लुईस डॉट सूत्र केवल संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या, संख्या और बंधों के प्रकार दर्शाते हैं, लेकिन त्रि आयामी आकार के अणुओं और बहुपरमाणु आयनों को नहीं दर्शाते हैं।

सहसंयोजक बंध की कक्षीय अवधारणा (Orbital concept of covalent bond):

- (I) एक कक्षीय विपरीत घूर्णन के साथ अधिकतम 2 इलेक्ट्रॉनों को समायोजित कर सकता है $\boxed{1\uparrow}$
 (II) आधा भरा कक्षीय या अयुग्मित इलेक्ट्रॉन कक्षक अपनी कक्षा को पूरा करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन को दूसरे परमाणु से स्वीकार करता है।
 (III) कक्षक पूर्ण करने या इलेक्ट्रॉन को युग्मित करने की प्रवृत्ति सहसंयोजक बंध की एक अनिवार्य शर्त है। अष्टक का पूरा होना सहसंयोजक बंध की अनिवार्य शर्त नहीं है।
 (IV) **सहसंयोजकता** : इसे किसी तत्व के एक परमाणु द्वारा अन्य परमाणुओं के साथ साझेदारी के लिए आदर्श गैस विन्यास प्राप्त करने के लिए योगदान किए गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है।
 (V) यदि सबसे बाहरी कक्षा में रिक्त कक्षक हों तो सहसंयोजी आबंध उत्तेजित अवस्था में बनते हैं।

लुईस बिन्दु संरचनाएँ लिखने के लिए उपयोग किए जाने वाले सामान्य चरण (General Steps used for writing lewis dot structures):

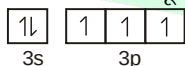
- (I) इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या की गणना $(T) = (T)$ प्रत्येक संयोजन परमाणु के अष्टक (H परमाणु के मामले में द्विलक) को मानकर की जाती है।
 (II) कुल संयोजन इलेक्ट्रॉनों की गणना $(V) - V$ की गणना सभी परमाणुओं के संयोजन इलेक्ट्रॉनों को जोड़कर की जाती है। ऐसा करते समय, बहुपरमाणुक ऋणायन के लिए इकाई ऋणात्मक आवेश (a) जोड़ें और बहुपरमाणुक धनायन के मामले में इकाई धनात्मक आवेश (e) की संख्या घटाएँ।
 (III) साझा इलेक्ट्रॉनों (S) की गणना – साझा इलेक्ट्रॉनों (S) की कुल संख्या की गणना T और V के मानों से निम्नानुसार की जाती है $S = T - V$
 (IV) असाझित इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या की गणना $(U) - U$ की गणना V और S के मानों से निम्नानुसार की जाती है। $U = V - S$
 (V) कंकाल संरचना लिखना – यह केंद्र में कम से कम विद्युत ऋणात्मक परमाणु और सिरों पर अधिक विद्युत ऋणात्मक परमाणुओं को रखकर किया जाता है। ऐसा करते समय, कभी कभी स्वविवेक अनुमान कार्य का भी उपयोग किया जाता है। H और F परमाणुओं को हमेशा सिरों पर रखा जाता है।
 (VI) इलेक्ट्रॉनों का वितरण – कुल बंध के अनुपात में साझा युग्म के रूप में इलेक्ट्रॉनों को उचित रूप से वितरित करें।

सहसंयोजी बंधों में परिवर्ती संयोजकता (Variable valency in covalent bonds):

- (I) परिवर्तित संयोजकता उन तत्वों द्वारा दर्शायी जाती है जिनके बाह्यतम कोश में कक्षक रिक्त होते हैं।
 (II) अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की अधिकतम संख्या बताने के लिए एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन उसी के उपकोश में उत्तेजित हो जाते हैं। उत्तेजित अवस्था में अधिकतम सहसंयोजकता दिखाई जाती है।
 (III) इलेक्ट्रॉनों के उत्तेजना के लिए आवश्यक ऊर्जा को प्रमोशन ऊर्जा कहा जाता है।
 (IV) प्रमोशन नियम – एक ही कक्षा में इलेक्ट्रॉनों का उत्तेजित होना।

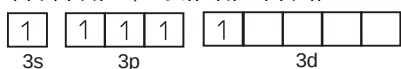
उदाहरण—

(a) फास्फोरस → मूल अवस्था



सहसंयोजक 3 (PCl_3)

फास्फोरस → उत्तेजित अवस्था



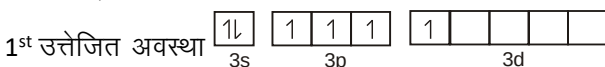
सहसंयोजकता – 5 (PCl_5)

(b) सल्फर → सामान्य अवस्था

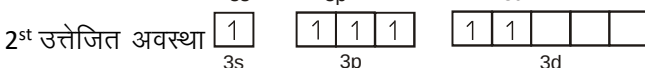


सहसंयोजकता – 2 (SF_2)

सल्फर → उत्तेजित अवस्था



सहसंयोजकता – 4 (SF_4)



सहसंयोजकता – 6 (SF_6)

तो S की परिवर्तनशील सहसंयोजकता है 2, 4 & 6.

(c) आयोडीन में तीन एकल इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं।

(निम्नतम अवस्था)	$\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}$	सहसंयोजकता – 1
	5s 5p 5d	
1 st उत्तेजित अवस्था	$\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}$	सहसंयोजकता – 3
	5s 5p 5d	
2 nd उत्तेजित अवस्था	$\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}$	सहसंयोजकता – 5
	5s 5p 5d	
3 rd उत्तेजित अवस्था	$\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{1\downarrow}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}\boxed{}$	सहसंयोजकता – 7
	5s 5p 5d	

तो यह तीन उत्तेजित अवस्थाओं को दर्शाता है— अधिकतम अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 7 परिवर्तनीय संयोजकताएं हैं 1, 3, 5, 7



SPOT LIGHT

➤ अधिकतम सहसंयोजकता बाह्यतम कोश में s-और p-इलेक्ट्रॉनों की वास्तविक संख्या के बराबर है।

परिवर्तनीय संयोजकता के अनुप्रयोग (Applications of Variable Valency):

(I) अणुओं के अस्तित्व की व्याख्या करने के लिए –

NCl_3 – प्रकृति में उपस्थित

NCl_5 – प्रकृति में उपस्थित नहीं है (नाइट्रोजन में d-कक्षक की अनुपस्थिति के कारण।) जबकि PCl_3 और PCl_5 दोनों उपस्थित हैं क्योंकि 3d कक्षक फॉस्फोरस में उपस्थित हैं।

OF_2 – प्रकृति में उपस्थित है, लेकिन OF_4 और OF_6 d-कक्षक की अनुपस्थिति के कारण उपस्थित नहीं है जबकि SF_4 और SF_6 अपने संयोजकता कोश में उपस्थित d-ऑर्बिटल की उपस्थिति के कारण उपस्थित है।

(II) यौगिकों का जल अपघटन –

$\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ कोई अभिक्रिया नहीं होती है

$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ अभिक्रिया होती है

C-परमाणु में जल से इलेक्ट्रॉनों का अकेले युग्म को स्वीकार करने के लिए कोई रिक्त d-कक्षक नहीं होते हैं। जबकि SiCl_4 में रिक्त 3d-कक्षक हैं।

$\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-4\text{HCl}} \text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiO}_2$

अस्थायी

Example: एक सहसंयोजक बंध के बीच संभव है –

(1) समान परमाणु

(2) भिन्न परमाणु

(3) समान और असमान परमाणु

(4) समान अणु

Solution: (3)

यह विद्युत ऋणात्मकता से संबंधित है।

Example: सहसंयोजक बंध हमेशा दिशात्मक क्यों होते हैं? -

Solution: चूंकि सहसंयोजक बंध कक्षक के अतिव्यापन के कारण बनते हैं जो दिशात्मक होती हैं

Example: निम्नलिखित में से कौन सबसे अधिक सहसंयोजी है –

(1) AlF_3

(2) AlCl_3

(3) AlBr_3

(4) AlI_3

Solution: (4)

जैसे-जैसे ऋणायन का आकार बढ़ता है सहसंयोजी गुण बढ़ता जाता है।

Example: LiCl , BeCl_2 , BCl_3 और CCl_4 में, सहसंयोजक बंध गुण किस क्रम का अनुसरण करता है –

(1) $\text{LiCl} < \text{BeCl}_2 < \text{BCl}_3 < \text{CCl}_4$

(2) $\text{LiCl} > \text{BeCl}_2 < \text{BCl}_3 < \text{CCl}_4$

(3) $\text{LiCl} < \text{BeCl}_2 < \text{BCl}_3 < \text{CCl}_4$

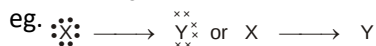
(4) $\text{LiCl} > \text{BeCl}_2 > \text{BCl}_3 > \text{CCl}_4$

Solution: (3)

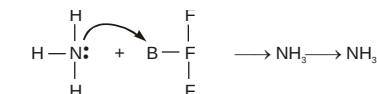
धनायन पर आवेश के अनुसार सहसंयोजी गुण बढ़ता है।

उपसहसंयोजक बंध (COORDINATE BOND)

- (I) यह एक सहसंयोजक बंध है जिसमें साझा e^- युग्म एक परमाणु से आता है जिसे उपसहसंयोजक बंध कहा जाता है।
 (II) सहसंयोजक बंध के निर्माण के लिए आवश्यक शर्तें हैं—
 (a) दाता परमाणु का अष्टक पूरा होना चाहिए और इसमें कम से कम एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होना चाहिए।
 (b) ग्राही परमाणु में कम से कम एक इलेक्ट्रॉन युग्म की कमी होनी चाहिए।

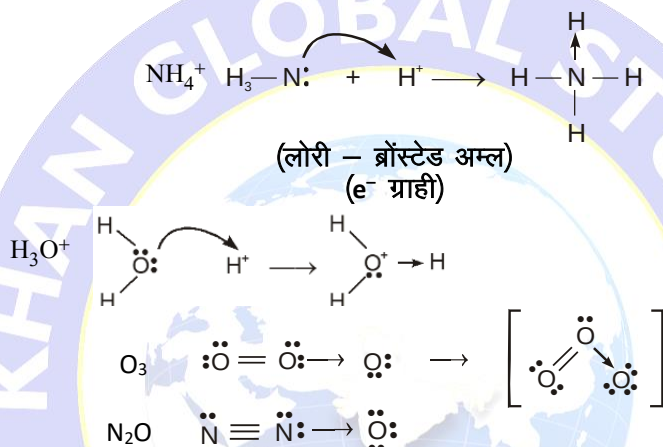


- (III) परमाणु जो साझे के लिए इलेक्ट्रॉन युग्म प्रदान करते हैं, दाता कहलाते हैं।
 (IV) अन्य परमाणु जो इलेक्ट्रॉन युग्म को स्वीकार करते हैं, ग्राही कहलाते हैं। इसलिए इसे दाता-ग्राही या उपसहसंयोजक बंध कहा जाता है।



BF_3 यौगिक में $1e^-$ युग्म की कमी है।

उदाहरण:



जिन यौगिकों में आयनिक, सहसंयोजक और उपसहसंयोजक बंध उपस्थित होते हैं, वे इस प्रकार हैं—
 NH_4Cl , CuSO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KNC , Na_3PO_4 , KNO_3 , आदि

Example: वह यौगिक जिसमें सहसंयोजक और उपसहसंयोजक दोनों बंध होते हैं —

- (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$ (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (3) HCN (4) कोई नहीं

Solution: (1)

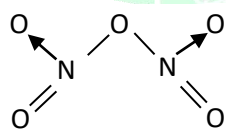
हालांकि सभी यौगिकों में सहसंयोजक बंध होता है लेकिन $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$ में N और C के बीच उपसहसंयोजक बंध भी होता है

Example: N_2O_5 में उपस्थित बंध के प्रकार हैं —

- (1) केवल सहसंयोजक (2) केवल आयनिक
 (3) आयनिक और सहसंयोजक (4) सहसंयोजक और उपसहसंयोजक

Solution: (4)

N_2O_5 की संरचना इसके बारे में स्पष्ट करती है

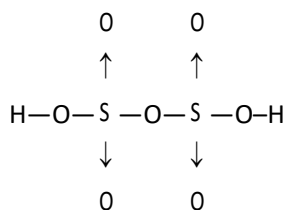


Example: पाइरोसल्फ्यूरिक अम्ल में सहसंयोजक और उपसहसंयोजक बंध की संख्या है —

- (1) 6, 4 (2) 6, 6 (3) 4, 4 (4) 4, 6

Solution: (1)

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ की संरचना इस प्रकार है



Example: एलिल सायनाइड में उपस्थित होते हैं –

(1) 9 σ बंध और 4 π बंध

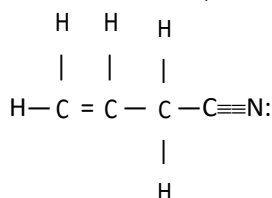
(3) 8 σ बंध और 5 π बंध

(2) 9 σ बंध, 3 π बंध और 1 एकाकी e^- युग्म

(4) 8 σ बंध, 3 π बंध 4 आबंध इलेक्ट्रान युग्म

Solution: (2)

यह एलिल सायनाइड की संरचना से स्पष्ट है



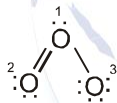
फॉर्मल आवेश (Formal Charge)

किसी अणु या आयन में किसी परमाणु के औपचारिक आवेश को पृथक या मुक्त अवस्था में उस परमाणु के संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनों की संख्या और लुईस संरचना में उस परमाणु को सौंपे गए इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बीच अंतर के रूप में परिभाषित किया जाता है।

लुईस संरचना में एक परमाणु पर फॉर्मल आवेश (F.C)

$$= \left(\begin{array}{l} \text{मुक्त परमाणु में संयोजकता} \\ \text{इलेक्ट्रॉन की कुल संख्या} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{अनाबंधी (एकाकी युग्म)} \\ \text{इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या} \end{array} \right) - \left(\frac{1}{2} \right) \left(\begin{array}{l} \text{आबंधित (सहभाजित)} \\ \text{इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या} \end{array} \right)$$

आइए ओजोन अणु (O_3) पर विचार करें। O_3 की लुईस संरचना को इस प्रकार तैयार किया जा सकता है:



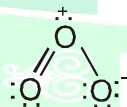
परमाणुओं को 1, 2 और 3 के द्वारा क्रमांकित किया गया है।

1 द्वारा चिह्नित केंद्रीय O परमाणु पर फॉर्मल आवेश = $6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$

2 द्वारा चिह्नित अंतस्थ पर फॉर्मल आवेश O परमाणु पर फॉर्मल आवेश = $6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$

3 द्वारा चिह्नित अंतस्थ O परमाणु पर फॉर्मल आवेश = $6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$

अतः O_3 के अणु को फॉर्मल आवेशों के साथ इस प्रकार दर्शाया जाता है:

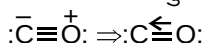


यह ध्यान में रखा जाना चाहिए कि फॉर्मल आवेश अणु में वास्तविक आवेश पृथक् का प्रकट नहीं करते हैं। लुईस संरचना में परमाणुओं पर आवेशों को दर्शाने से केवल अणु में संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉनों का लेखा जोखा रखने में सहायता वाली मिलती है। फॉर्मल आवेश किसी दिये गये यौगिक के लिए कई संभावित लुईस संरचनाओं में से न्यूनतम ऊर्जा संरचना के चयन में सहायता करते हैं। सामान्यतः सबसे कम ऊर्जा संरचना वह होती है जिसमें परमाणुओं पर सबसे छोटा फॉर्मल आवेश होता है।

Note :

(i) फॉर्मल आवेश बंध के शुद्ध सहसंयोजक दृष्टिकोण पर आधारित एक कारक है जिसमें इलेक्ट्रॉन युग्म निकटतम परमाणुओं द्वारा समान रूप से साझा किए जाते हैं।

(ii) निकटतम परमाणुओं पर +1 और -1 औपचारिक आवेश युग्म को एक उपसहसंयोजक बंध माना जाता है।

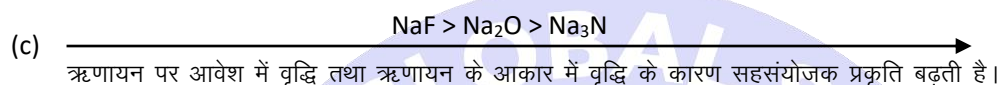
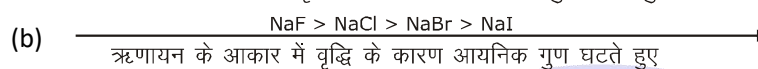
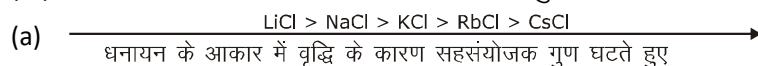


(iii) न्यूनतम औपचारिक आवेश के साथ लुईस डॉट संरचना सबसे अधिक स्थायी है

फाजान का नियम (FAJAN'S RULE) :

इस नियम का उपयोग अणु में संबंधित आयनिक एवं सहसंयोजी लक्षणों के निर्धारण में किया जाता है। एक अणु सहसंयोजी तभी होगा यदि :

- (I) धनायन का आकार छोटा हो
- (II) ऋणायन का आकार बड़ा हो
- (III) धनायन तथा ऋणायन पर आवेश अधिक हो
- (IV) आयन अक्रिय गैस विन्यास नहीं दर्शाते है। परन्तु यह छद्म अक्रिय गैस विन्यास (अंतिम कोश में 18 इलेक्ट्रॉन) दर्शाते हो।



(d) CuCl तथा NaCl



समान आवेश तथा आकारयुक्त 8-इलेक्ट्रॉन कोश (अक्रिय गैसीय विन्यास) आयन से, 18-इलेक्ट्रॉन कोशयुक्त (छद्म अक्रिय गैसीय विन्यास) धनायनों की ध्रुवण क्षमता अधिक होती है। अतः CuCl, NaCl की तुलना में अधिक सहसंयोजक हैं।

Example: अधिकतम आयनिक गुण वाला यौगिक बनता है –

- (1) Na और Cl (2) Cs और F (3) Cs और I (4) Na और F

Solution: (2)

फाजान के नियम का उपयोग करते हुए, आयनिक गुण बड़े धनायन और छोटे ऋणायनों में अधिकतम होगा।

Example: निम्नलिखित में से किसमें सहसंयोजी गुण के उच्चतम मान हैं –

- (1) ZnCl_2 (2) CaCl_2 (3) CdCl_2 (4) CuCl

Solution: (1)

क्योंकि Zn^{+2} का आकार सबसे छोटा है।

Example: उच्चतम गलनांक वाला यौगिक है। –

- (1) BeCl_2 (2) MgCl_2 (3) CaCl_2 (4) SrCl_2

Solution: (4)

जैसे-जैसे धनायन का आकार बढ़ता है, ध्रुवीकरण की क्षमता कम होती जाती है इसलिए आयनिक गुण बढ़ता है

सहसंयोजक बंध सिद्धान्त (VALENCE BOND THEORY):

रासायनिक बंध की तरंग यांत्रिक अवधारणा – (अतिव्यापी)

सहसंयोजक बंध की प्रकृति की व्याख्या करने के लिए क्वांटम यांत्रिकी पर आधारित दो सिद्धांत प्रस्तावित किए गए हैं।

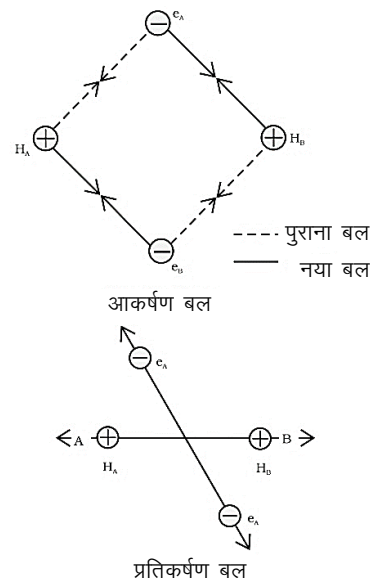
(1) संयोजकता बंध सिद्धांत (VBT)

(2) आण्विक कक्षीय सिद्धांत (MOT)

(I) इसे हाइटलर और लंदन (1927 में) द्वारा एक सहसंयोजक बंध निर्माण समझाने के लिए प्रस्तुत किया गया था है। इसे बाद में पॉलिंग एंड स्लेटर द्वारा विस्तारित किया गया था।

हाइड्रोजन अणु (Hydrogen molecule)

- (a) (H_2) अणुओं की वियोजन एवं निर्माण ऊर्जा 435.8 kJ है। अतः (H_2) के अणु में हाइड्रोजन परमाणु (H) की तुलना में कम ऊर्जा होती है।
 $H_2(g) + 435.8 \text{ kJ} \rightarrow H(g) + H(g)$
- (b) अब मान लीजिए कि दो हाइड्रोजन परमाणु A और B एक दूसरे के पास आ रहे हैं जिनके नाभिक N_A और N_B हैं और उनमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों को e_A और e_B द्वारा दर्शाया गया है।
- (c) जब दो परमाणु एक-दूसरे से काफी दूरी पर होते हैं, तो उनके बीच कोई अन्योन्यक्रिया नहीं होती है। जैसे-जैसे ये दोनों परमाणु एक-दूसरे के करीब आते हैं, नये आकर्षण और प्रतिकर्षण बल काम करने लगते हैं।
- (d) इनके बीच आकर्षण बल उत्पन्न होते हैं:
 (i) एक परमाणु का नाभिक और उसका अपना इलेक्ट्रॉन जो $N_A - e_A$ और $N_B - e_B$ है।
 (ii) एक परमाणु का नाभिक और दूसरे परमाणु का इलेक्ट्रॉन अर्थात् $N_A - e_B$, $N_B - e_A$ ।
 इसी प्रकार इनके बीच प्रतिकर्षण बल उत्पन्न होते हैं:
 (i) दो परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन जैसे $e_A - e_B$
 (ii) दो परमाणुओं के नाभिक $N_A - N_B$.
- (e) आकर्षण बल दो परमाणुओं को एक-दूसरे के करीब लाते हैं जबकि प्रतिकर्षण बल उन्हें दूर धकेलते हैं। प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया है कि नये आकर्षण बल का परिमाण नये प्रतिकर्षण बल से अधिक होता है। परिणामस्वरूप, दो परमाणु एक-दूसरे के पास आते हैं और स्थितिज ऊर्जा कम हो जाती है।
- (f) अंततः आकर्षण बल प्रतिकर्षण बल को संतुलित करता है और तंत्र न्यूनतम ऊर्जा प्राप्त करता है। इस स्तर पर दो हाइड्रोजन परमाणु एक साथ जुड़कर एक स्थायी अणु बनाते हैं।
- (g) तो निष्कर्ष यह है कि जब दो हाइड्रोजन परमाणुओं के बीच बंध बनता है तो ऊर्जा निकलती है, हाइड्रोजन अणु पृथक् हाइड्रोजन परमाणुओं की तुलना में अधिक स्थायी होता है। इस प्रकार मुक्त होने वाली ऊर्जा को बंध एन्थैल्पी कहा जाता है।



सिद्धांत के मुख्य बिंदु हैं –

- (a) एक सहसंयोजक बंध बनाने के लिए दो परमाणुओं के अर्द्धपूरित संयोजकता कोश कक्षक के बीच अतिव्यापन होता है।
- (b) परिणामी बंध स्थायित्व प्राप्त करने के लिए विपरीत घूर्णन वाले इलेक्ट्रॉनों के एक युग्म को प्राप्त करता है।
- (c) कक्षक एक दूसरे के निकट उस दिशा से आते हैं जिसमें अधिकतम अतिव्यापन होता है।
- (d) सहसंयोजक बंध में दिशात्मक गुण होता है।
- (e) हाइड्रोजन अणु के निर्माण में, एक न्यूनतम ऊर्जा अवस्था होती है जब दो हाइड्रोजन परमाणु इतने निकट होते हैं कि उनके परमाणु कक्षक आंशिक अंतरप्रवेश से गुजरते हैं। परमाणु कक्षकों के इस आंशिक विलय को परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन कहा जाता है जिसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉनों का युग्मन होता है।
- (f) अतिव्यापन की सीमा $\propto$ रासायनिक बंध की क्षमता।
- (g) अतिव्यापन की सीमा दो कारकों पर निर्भर करती है।
 (I) कक्षक की प्रकृति – p, d और f दिशात्मक कक्षक हैं $\rightarrow$ अधिक अतिव्यापन
 s-कक्षक अदिशात्मक कक्षक है $\rightarrow$ कम अतिव्यापन
 (II) अतिव्यापन की प्रकृति – सह-अक्षीय अतिव्यापन – अतिव्यापन अधिक।
 समानान्तर अतिव्यापन – अतिव्यापन कम
 सह-अक्षीय अतिव्यापी की ताकत का क्रम – $p-p > s-p > s-s$



(h) जैसे-जैसे n का मान बढ़ता है, बंध क्षमता घटती जाती है।

$$1-1 > 1-2 > 2-2 > 2-3 > 3-3$$

(i) यदि n समान है $2p-2p > 2s-2p > 2s-2s$

$$1s - 2p > 2s - 2p > 3s - 3p$$

- (j) इलेक्ट्रॉन जो पहले से ही संयोजकता कोश में युग्मित है, बंध निर्माण में भाग नहीं ले सकते हैं, इसे पहले अयुग्मित किया जा सकता है और उसी ऊर्जा कोश की थोड़ी अधिक ऊर्जा वाले रिक्त कक्षकों में स्थानांतरित किया जा सकता है।
 (k) यह बिंदु बोरॉन की त्रिसंयोजकता, कार्बन की चतुष्फलकीय संयोजकता, फास्फोरस की पंच संयोजकता आदि की व्याख्या कर सकता है।
 (l) अतिव्यापन होने पर दो प्रकार के बंध बनते हैं।

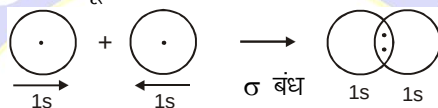
(A) सिग्मा (σ) बंध (A) पाई (π) बंध

(A) सिग्मा (σ) बंध (Sigma (σ) bond):

- (I) दो परमाणुओं के बीच अर्द्धपूरित कक्षकों के अपने अक्ष पर अतिव्यापन (अक्षीय अतिव्यापन) द्वारा बनाए गए बंध को (σ) सिग्मा बंध कहा जाता है।
 (II) σ बंध दिशात्मक है।
 (III) σ बंध अनुनाद में भाग नहीं लेते हैं।
 (IV) एकल σ आबंध में मुक्त घूर्णन संभव है।
 (V) इलेक्ट्रॉन घनत्वों के बीच अधिकतम अतिव्यापन संभव है और इसलिए यह प्रबल बंध है।
 (VI) दो परमाणुओं के बीच केवल σ आबंध हो सकता है।

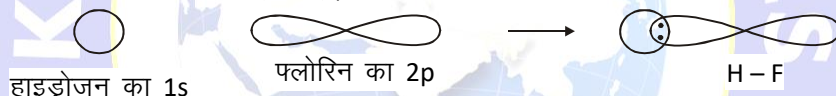
सिग्मा बंध चार प्रकार के अतिव्यापन से बनते हैं

(a) s - s अतिव्यापन (H_2) – दो अर्द्धपूरित s – कक्षक अन्तर नाभिकीय अक्ष के साथ अतिव्यापन करते हैं।

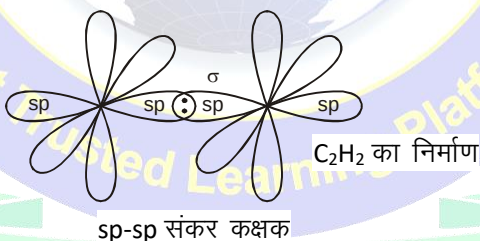


(H_2 अणु का निर्माण)

(b) s – p अतिव्यापन (HF का गठन) – जब एक परमाणु का अर्द्धपूरित s – कक्षक दूसरे परमाणु के अर्द्धपूरित p – कक्षक के साथ अतिव्यापी होता है।

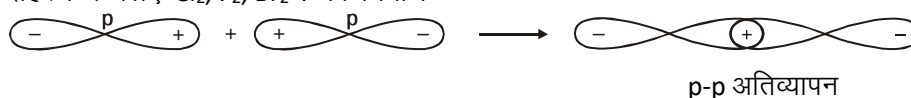


(c) दो संकर कक्षाओं के बीच बंध –
 $sp^3 - sp^3$, $sp^2 - sp^2$, $sp^3 - sp^2$, $sp^3 - sp$ etc.
 कक्षकों के अतिव्यापन से σ आबंध बनता है।



(d) p – p अतिव्यापन – (समक्षीय) – इसमें दो अलग-अलग परमाणुओं के अर्द्धपूरित p – कक्षक के बीच समक्षीय अतिव्यापन शामिल है।

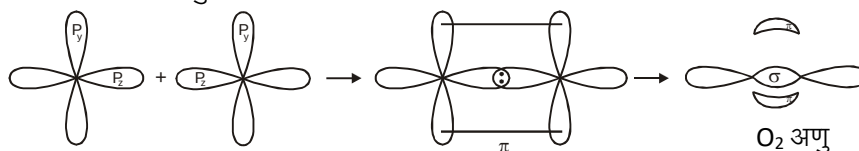
उदाहरण के लिए Cl_2 , F_2 , Br_2 . का निर्माण



(B) Pi (π) बंध

- (I) पार्श्व (समानान्तर) अतिव्यापन द्वारा निर्मित बंध को π बंध के रूप में जाना जाता है।
 (II) पार्श्व अतिव्यापन केवल आंशिक होता है, इसलिए बनने वाले बंध दुर्बल होते हैं और इसलिए σ बंध की तुलना में π बंध अधिक अभिक्रियाशील होते हैं
 (नाभिक के बीच प्रतिकर्षण अधिक होता है क्योंकि बंधों के निर्माण के लिए कक्षकों को एक दूसरे के अधिक निकट आना पड़ता है)

उदाहरण – O_2 अणु का निर्माण –



बंधन के लिए प्रत्येक कक्षक में ऑक्सीजन परमाणु के केवल p_y और p_z कक्षक में आबंधन के लिए अयुग्मित e^- होता है।

ऑक्सीजन का इलेक्ट्रॉन विन्यास है – $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

(III) π बंध में मुक्त घूर्णन संभव नहीं है।

(IV) π बंध σ बंध से दुर्बल है (बंध ऊर्जा अंतर 63.5 kJ या 15 kcal/mol है)

(V) π बंध अदिशात्मक होते हैं, इसलिए अणु के आकार का निर्धारण नहीं करते हैं।

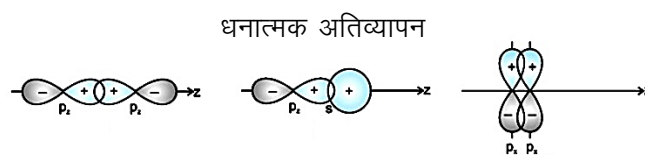
(VI) π आबंध अनुनाद में भाग लेता है।

(VII) π शुद्ध या असंकर कक्षकों द्वारा निर्मित बंध।

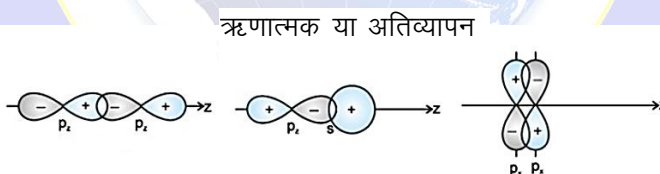
(C) परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन (Overlapping of atomic orbitals):

जब दो परमाणु बंध बनाने के लिए एक-दूसरे के पास आते हैं, तो उनकी परमाणु कक्षाएँ अतिव्यापित हो जाती हैं। अतिव्यापन में भाग लेने वाले कक्षक की विशेषताओं के आधार पर परमाणु कक्षक के बीच अतिव्यापन धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य हो सकता है।

(I) **धनात्मक अतिव्यापन:** इसमें समान चिह्नों की पालियों (lobes) का अतिव्यापन शामिल होता है। यह आकर्षण अंतःक्रियाओं की ओर ले जाता है।

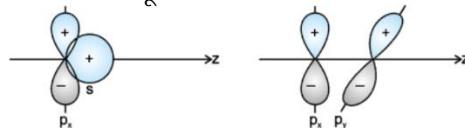


(II) **ऋणात्मक अतिव्यापन:** इसमें विपरीत संकेतों की पालियों/ लोबों का अतिव्यापन शामिल होता है। यह प्रतिकर्षण अंतःक्रियाओं की ओर ले जाता है।



(III) **शून्य अतिव्यापन:** किसी भी प्रकार की परस्पर क्रिया की अक्षमता होती है।

शून्य अतिव्यापन



Example: कौनसा VBT के अनुसार सत्य नहीं है?

- (1) एक सहसंयोजक बंध विपरीत चक्रण के अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के साथ कक्षक के अतिव्यापन से बनता है
- (2) एक सहसंयोजक बंध समान चक्रण के अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों के साथ कक्षक के अतिव्यापन द्वारा बनता है
- (3) अतिव्यापन की सीमा जितनी अधिक होगी बंध उतना ही प्रबल होगा
- (4) अतिव्यापन केवल कक्षक के अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व की दिशा में होता है

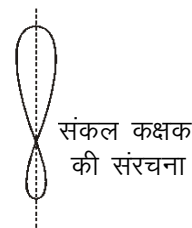
Solution: (2)

एक ही चक्रण के इलेक्ट्रॉन कभी भी संयोजित होकर बंध नहीं बनाते हैं। अन्य तथ्य VBT के लिए सत्य हैं।

संकरण (HYBRIDISATION) :

BeCl₂ यौगिक के उदाहरण पर विचार करें: –

यदि यह बिना संकरण के बनता है तो – $\text{Cl}^{\text{s-p}}\text{Be}^{\text{p-p}}\text{Cl}$



दोनों Be–Cl बंधों में अलग-अलग पैरामीटर और p–p बंध सामर्थ्य > s–p बंध सामर्थ्य होनी चाहिए।

प्रायोगिक रूप से दोनों Be–Cl बंधों की आबंध क्षमता और दूरी समान है।

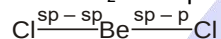
यदि s और p-कक्षक का संकरण हो जाए तो यह समस्या दूर हो सकती है।

संकरण (Hybridisation):

(I) यह एक अणु में सहसंयोजक बंधों की तुल्य प्रकृति की व्याख्या करने के लिए, पॉलिंग द्वारा प्रस्तुत किया गया है।

(II) **परिभाषा:** विभिन्न आकृतियों और लगभग समान ऊर्जा परमाणु कक्षकों का मिश्रण, और ऊर्जा का पुनर्वितरण समान आकार और समान ऊर्जा के नए कक्षक बनाने के लिए। इन नए कक्षकों को संकर कक्षक कहा जाता है और इस घटना को संकरण कहा जाता है।

अब BeCl₂ में s–p संकरण पर विचार करने के बाद



दोनों बंधों की बंध सामर्थ्य बराबर होगी।

संकरण की विशेषता (Characteristic of Hybridisation):

(I) संकरण कक्षकों का मिश्रण है न कि इलेक्ट्रॉनों का। इसलिए संकरण में पूर्ण भरे, आधे भरे और रिक्त कक्षक भाग ले सकते हैं।

(II) बनने वाले संकर कक्षकों की संख्या हमेशा भाग लेने वाले परमाणु की संख्या के बराबर होती है जिन्होंने संकरण की प्रक्रिया में भाग लिया है।

(III) प्रत्येक संकर कक्षक में दो लोब होते हैं, एक बड़ा और दूसरा छोटा होता है। आबंध के बड़े लोब से बनता है।

(IV) किसी अणु या आयन के केंद्रीय परमाणु पर संकर कक्षकों की संख्या = आबंधों की संख्या + इलेक्ट्रॉन का एकाकी युग्म।

(i) दो परमाणुओं के बीच पहला बंध (σ) सिग्मा बंध होगा।

(ii) उन्हीं दो परमाणुओं के बीच का दूसरा बंध पाई बंध होगा।

(iii) एक परमाणु पर अधिकतम दो पाई बंध उपस्थित हो सकते हैं।

(iv) परमाणु का इलेक्ट्रॉन युग्म जो बंध निर्माण में भाग नहीं लेता है, इलेक्ट्रॉन का एकाकी युग्म कहलाता है।

(V) एक तत्व प्रायोगिक स्थितियों के आधार पर कई संकरण अवस्था को प्रदर्शित कर सकता है, उदाहरण के लिए, C अपने यौगिकों में sp, sp² और sp³ संकरण दर्शाता है।

(VI) संकर कक्षकों को इस प्रकार विभेदित किया जाता है sp, sp², sp³ etc.

(VII) एकाकी युग्म और बंधित युग्म के बीच प्रतिकर्षण का क्रम lp - lp > lp - bp > bp - bp है:

(VIII) संकर कक्षक में दिशात्मक गुण परमाणु कक्षकों से अधिक होते हैं। इसलिए संकर कक्षक स्थायी सिग्मा बंध बनाते हैं।

विभिन्न संकर कक्षकों के दिशात्मक गुण निम्नलिखित क्रम में होंगे। $\text{sp} < \text{sp}^2 < \text{sp}^3 < \text{sp}^3\text{d} < \text{sp}^2\text{d}^2 < \text{sp}^3\text{d}^3$

संकरण और अतिव्यापन के बीच अंतर	
अतिव्यापन	संकरण
यह दो परमाणुओं के कक्षकों के बीच होता है	यह एक ही परमाणु के कक्षकों के बीच होता है
केवल अर्द्ध पूरित हुए कक्षक भाग लेते हैं	किसी भी प्रकार का कक्षक भाग ले सकता है
यह बंध निर्माण के दौरान होता है बंध संकरण के बाद बनते हैं	प्रक्रिया, अतिव्यापन होने से ठीक पहले गठित होती है।
विभिन्न ऊजाओं के कक्षक उत्तेजित अवस्था में भाग लेते हैं।	यह सामान्य या उत्तेजित दोनों अवस्था में होता है और संकरित कक्षक बनते हैं
सामान्य अवस्था में – NH ₃ , NCl ₃ , PH ₃ , PCl ₃ ,	

संकरण अवस्था का निर्धारण (Determination of hybridisation state) –

विधि (I): यदि यौगिक की संरचना दी गई हो–

केंद्रीय परमाणु के चारों ओर e⁻ युग्म की गणना करें:

- सभी शुद्ध आबंधित इलेक्ट्रॉन युग्म (या σ बंध) की गणना करें
- इलेक्ट्रॉन के सभी एंकाकी युग्म के e^- की गणना करें
- उपसहयोजक बंध की गणना करें
- ऋणात्मक आवेश की गणना करें

विधि (III): यदि सूत्र दिए गए हैं—

संकरण का पता करने के लिए निम्नलिखित सूत्र का उपयोग किया जा सकता है:-

$$\text{संकर कक्षकों की संख्या} = \frac{1}{2} [\text{केंद्रीय परमाणु में संयोजकता } e^- \text{ की कुल संख्या} + \text{एकसंयोजी परमाणु की कुल संख्या} - \text{धनायन पर आवेश} + \text{ऋणायन पर आवेश}]$$

eg.

NH_4^+	$\frac{1}{2} [5 + 4 - 1] = 4$	sp^3 संकरण
SF_4	$\frac{1}{2} [6 + 4] = 5$	sp^3d संकरण
SO_4^{2-}	$\frac{1}{2} [6 + 2] = 4$	sp^3 संकरण (‘O’ द्विसंयोजी है इसलिए केवल ऋणायन पर आवेश जोड़ें)
NO_3^-	$\frac{1}{2} [5 + 1] = 3$	sp^2 संकरण

यदि e^- जोड़े इस प्रकार के हैं —

दो	sp	संकरण
तीन	sp^2	संकरण
चार	sp^3	संकरण
पांच	sp^3d	संकरण
छह	sp^3d^2	संकरण
सात	sp^3d^3	संकरण

संकरण के प्रकार (Types of Hybridisation):

sp संकरण:

- इस संकरण में एक परमाणु के एक s - और एक p -कक्षक को मिलाकर दो नए संकर कक्षक बनाये जाते हैं जो आकार और ऊर्जा में समतुल्य होते हैं जिन्हें sp संकर कक्षक कहते हैं।
- ये दो sp संकर कक्षक सीधी रेखा में और बंध कोण 180° पर व्यवस्थित हैं।
- s -गुणधर्म 50%

Be (मूल अवस्था)

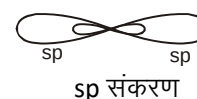
2s	2p
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

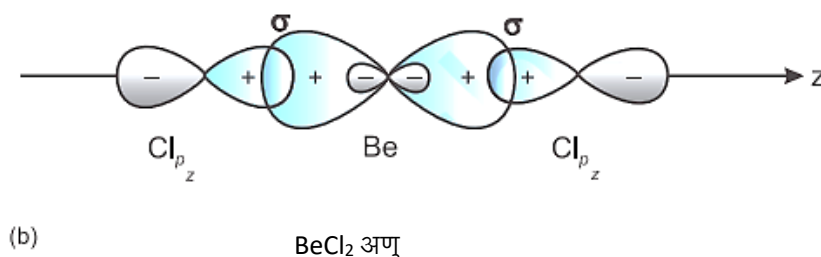
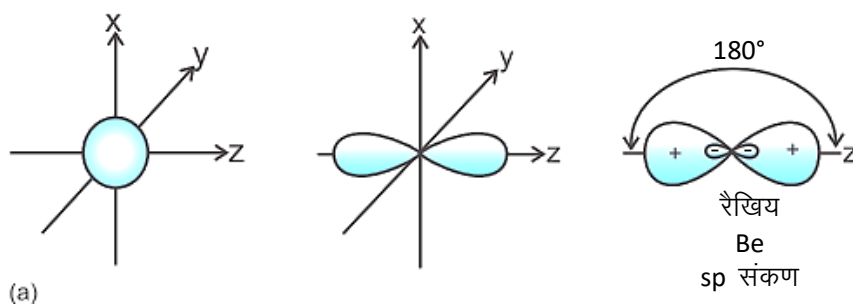
Be (उत्तेजित अवस्था)

2s	2p
$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$

Be परमाणु दो इलेक्ट्रॉनों को दो F के साथ साझा करता है BeF_2 में

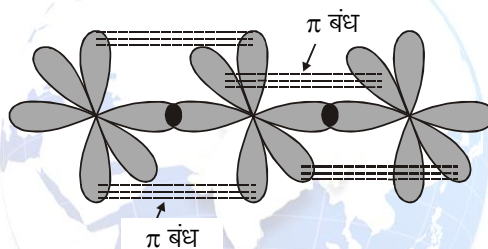
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
sp संकरण			





CO₂ अणु (O = C = O) :

CO₂ अणु में, C के दो sp संकर कक्षक और दो असंकरित p कक्षक हैं।



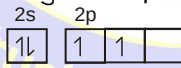
CO₂ अणु कक्षक

इस प्रकार, CO₂ अणु आकार में एक रेखीय और 180° आबंध कोण वाला होता है। आबंध की उपस्थिति के कारण C-O आबंध के बीच आबंध की लंबाई कम हो जाती है।

CH₂≡CH [H-C_A≡C_B-H]

CH₂≡CH अणुओं में, प्रत्येक C परमाणु में दो sp संकर कक्षक और दो असंकरित p कक्षक होते हैं

C (मूल अवस्था)



C (उत्तेजित अवस्था)



C परमाणु चार इलेक्ट्रॉन साझा करता है



sp संकर

H व C के साथ, C₂H₂ में

प्रत्येक C के sp संकर कक्षक C-C के बीच सिग्मा बंध बनाने के लिए अतिव्यापन करते हैं।

प्रत्येक C परमाणु का शेष एक sp संकर कक्षक, H के s कक्षक के साथ अतिव्यापन करता है, जिससे C व H के बीच सिग्मा आबंध बनता है।

प्रत्येक C परमाणु (p_y और p_x) के दो असंकरित p कक्षक दो पाई (π) बंध बनाने के लिए पार्श्व रूप से अतिव्यापन करते हैं।

अतः H-C_A≡C_B-H में

C_A-C_B के बीच सिग्मा बंध बनता है sp-sp अतिव्यापन

C_A-H के बीच सिग्मा बंध बनता है sp-s अतिव्यापन

C_B-H के बीच सिग्मा बंध बनता है sp-s अतिव्यापन

C_A-C_B के बीच पाई बंध बनता है: p_y-p_y, p_x-p_x अतिव्यापन

प्रत्येक C परमाणु दो सिग्मा बंध बनाता है लेकिन C₂H₂ में, कुल 3 सिग्मा बंध होते हैं

प्रत्येक C परमाणु दो पाई बंध बनाता है।

एसिटिलीन में बंधों की कुल संख्या है:

$$3\sigma + 2\pi \text{ बंध} = 5 \text{ बंध}$$

sp संकरण पर उदाहरण

उदाहरण	σ बंध	I.p.e.	संकरण	बंध कोण	आकार
BeH ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
BeF ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
BeCl ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
BeBr ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
BeI ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
CO ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
CO	1	1	sp	180°	रेखीय
C ₂ H ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
HCN	2	-	sp	180°	रेखीय
ZnCl ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
HgCl ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
CdCl ₂	2	-	sp	180°	रेखीय
N ₂ O	2	-	sp	180°	रेखीय
N ₃ ⁻	2	-	sp	180°	रेखीय

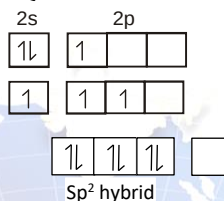
sp² संकरण :

- (I) इस संकरण में एक s और दो p कक्षको को मिलाकर तीन नए sp² संकर कक्षक बनाए जाते हैं जो सभी एक ही आकार और समान ऊर्जा के होते हैं।
- (II) ये तीन sp² संकर कक्षक 120° के कोण पर हैं और त्रिकोणीय समतलीय आकार होता है।

B (मूल अवस्था)

B (उत्तेजित अवस्था)

BF₃ में B परमाणु 3F परमाणुओं के साथ 3 इलेक्ट्रॉन का साझा करता है।



(III) s गुणधर्म 33.3%

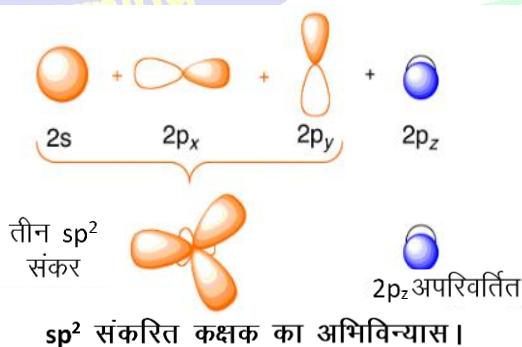
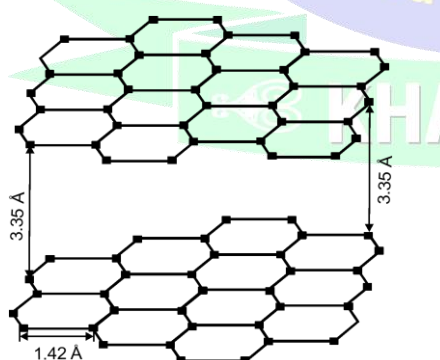
ग्रेफाइट:

ग्रेफाइट के प्रत्येक कार्बन परमाणु पर sp² संकरण होता है

प्रत्येक कार्बन परमाणु पर 120° पर तीन sp² संकर कक्षक उपस्थित होते हैं और वे षट्भुज की परतों का निर्माण करने वाले समीपस्थ C परमाणुओं के sp² संकर कक्षकों को अतिव्यापित करते हैं।

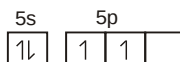
प्रत्येक कार्बन परमाणु पर, एक असंकरित p कक्षक भी उपस्थित है, जो sp² संकर कक्षकों के तल के लंबवत है।

ग्रेफाइट में दो परतों के बीच की दूरी 3.35 Å है।

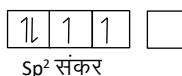


SnX₂ (X = F, Cl, Br, I)

Sn (मूल अवस्था)



संकरण के बाद Sn



2 X परमाणुओं के साथ 2e⁻ का युग्म साझा होता है।

SnX₂ में दो σ बंध और एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (l.p.) होता है इसलिए संकरण sp² होता है SnX₂ में बंध कोण 120° से कम होगा (एक LP e⁻ की उपस्थिति के कारण) SnX₂ अणु का आकार कोणीय (V-आकार) है।

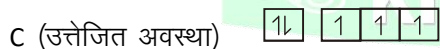
sp² संकरण पर उदाहरण

उदाहरण	σ बंध	l.p.e.	संकरण	बंध कोण	आकार
BH ₃	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
BF ₃	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
BCl ₃	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
CH ₃	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
CH ₂ =CH ₂	3,3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
ग्रेफाइट	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
HNO ₃	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
NO ₃ ⁻	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
HNO ₂	2	-	sp ²	< 120°	कोणीय (V)
SO ₂	2	-	sp ²	< 120°	कोणीय (V)
SO ₃	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
HCO ₃ ⁻	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
CO ₃ ⁻²	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
SnCl ₂	2	1	sp ²	< 120°	कोणीय (V)
SnBr ₂	2	1	sp ²	< 120°	कोणीय (V)
SnI ₂	1	-	sp ²	< 120°	त्रिकोणीय समतल
AlCl ₃	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
GaCl ₃	3	-	sp ²	120°	त्रिकोणीय समतल
PbCl ₂	2	1	sp ²	< 120°	कोणीय (V)

sp³ संकरण:

(I) इस संकरण में एक अणु या आयन के परमाणु के एक s-कक्षक और तीन p-कक्षक मिश्रित होकर चार नए संकर कक्षक प्राप्त करते हैं जिन्हें sp³ संकर कक्षक कहते हैं।

(II) इन चारों संकर कक्षकों के बीच का कोण 109°28' होगा।



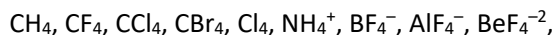
4 हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ चार इलेक्ट्रॉन साझा कर सकता है।

(III) इन संकर कक्षकों से प्राप्त आकार चतुष्फलकीय होगा।

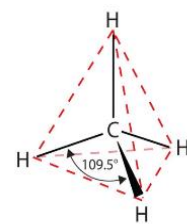
निम्नलिखित तीन उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।

(a) शून्य एकाकी e^- युग्म के साथ चार σ बंध

निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।

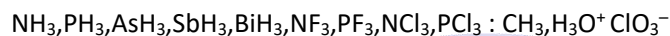


उपरोक्त यौगिकों में बंध कोण $109^\circ 28'$ तथा आकार चतुष्फलकीय आकार का होता है।



(b) तीन सिग्मा बंध और एक एकाकी e^- युग्म

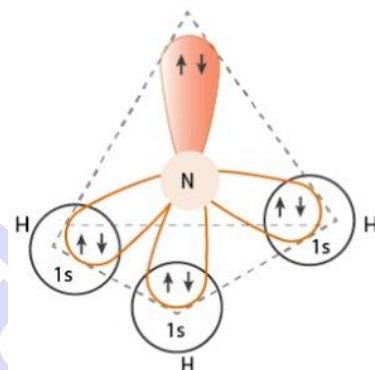
(I) यह स्थिति निम्नलिखित यौगिकों और आयनों द्वारा प्रदर्शित की जाती है।



(II) sp^3 संकरण, पिरामिड आकार और बंध कोण $109^\circ 28'$ से कम होगा नाइट्रोजन पर एकाकी युग्म इलेक्ट्रॉन की उपस्थिति के कारण बंध युग्म इलेक्ट्रॉन को अधिक प्रतिकर्षित करता है इसलिए आबंध कोण $109^\circ 28'$ से 107° तक कम हो जाता है।

$lp - bp > bp - bp$.

$lp - bp$ के बीच प्रतिकर्षण $bp - bp$ प्रतिकर्षण से ज्यादा होगा।



NH_3 में कक्षीय अतिव्यापन

(c) दो सिग्मा बंध और दो एकाकी e^- युग्म

(I) यह स्थिति निम्नलिखित यौगिकों और आयनों द्वारा दिखाई जाती है।



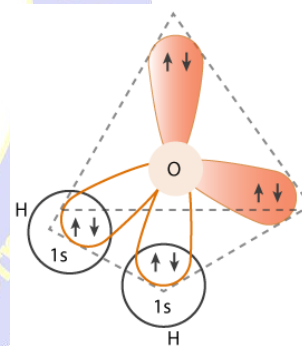
(II) उपरोक्त सभी उदाहरणों में, केंद्रीय परमाणु sp^3 संकरण दिखा रहा है, कोणीय आकार और बंध कोण या तो $109^\circ 28'$ या $109^\circ 28'$ से कम होगा या $109^\circ 28'$ से अधिक होगा।

H_2O में O परमाणु पर संकरण sp^3 होता है, लेकिन दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (lp) की उपस्थिति के कारण ये एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं और फिर अपने निकटतम बंध इलेक्ट्रॉन युग्म (bp) को प्रतिकर्षित करते हैं। ये प्रतिकर्षण निम्नलिखित क्रम में होंगे।

$l.p. - l.p. > l.p. - b.p. > b.p. - b.p.$

$l.p.$ = एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म

$b.p.$ = बंध इलेक्ट्रॉन युग्म



H_2O में कक्षीय अतिव्यापन

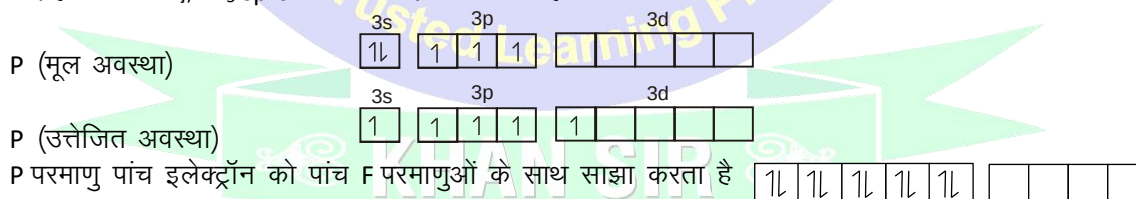
sp^3 संकरण पर उदाहरण

उदाहरण	σ बंध	$l.p.e.$	संकरण	आकार
CH_4	4	-	sp^3	चतुष्फलकीय
CCl_4	4	-	sp^3	चतुष्फलकीय
CBr_4	4	-	sp^3	चतुष्फलकीय
PCl_4^+	4	-	sp^3	चतुष्फलकीय
NH_4^+	4	-	sp^3	चतुष्फलकीय
BF_4^-	4	-	sp^3	चतुष्फलकीय
AlF_4^-	4	-	sp^3	चतुष्फलकीय
BeF_4^{2-}	4	-	sp^3	चतुष्फलकीय

MgF ₄ ⁻²	4	-	sp ³	चतुष्फलकीय
Ni(CO) ₄	4	-	sp ³	चतुष्फलकीय
NF ₃	3	-	sp ³	पिरामिड
NCl ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
N(CH ₃) ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
PF ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
PCl ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
AsCl ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
SbCl ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
BiCl ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
NH ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
: ⁻ CH ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
H ₃ O ⁺	3	1	sp ³	पिरामिड
SO ₃ ²⁻	3	1	sp ³	पिरामिड
ClO ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
XeO ₃	3	1	sp ³	पिरामिड
H ₂ O	2	2	sp ³	कोणीय (V)
H ₂ S	2	2	sp ³	कोणीय (V)
NH ₂ ⁻	2	2	sp ³	कोणीय (V)
OF ₂	2	2	sp ³	कोणीय (V)
Cl ₂ O	2	2	sp ³	कोणीय (V)
SCl ₂	2	2	sp ³	कोणीय (V)
हीरा	4	-	sp ³	चतुष्फलकीय
SiO ₂	4	-	sp ³	चतुष्फलकीय
SiC	4	-	sp ³	चतुष्फलकीय

sp³d संकरण:

- (I) इस संकरण में एक s-कक्षक, एक d-कक्षक और तीन p-कक्षक मिश्रित होकर पांच नए संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं जो आकार और ऊर्जा में समतुल्य होते हैं जिन्हें sp³d संकर कक्षक कहा जाता है।
- (II) इन पांच कक्षकों में से तीन संकर कक्षक 120° के कोण पर होते हैं तथा दो संकर कक्षक तीन संकर कक्षकों के तल के लंबवत होते हैं जो त्रिभुज तलीय होते हैं, अणु का आकार त्रिकोणीय द्विपिरामिड होता है।
- उदाहरण के लिए, PF₅ sp³d संकरण प्रदर्शित करता है



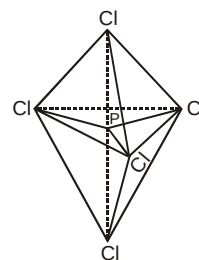
sp³d संकरण

- (III) इस संकरण में dz² कक्षक को s और p कक्षकों के साथ संकरित किया जाता है। इस प्रकार पाँच sp³d संकर कक्षक पाँच F परमाणुओं के साथ पाँच सिग्मा आबंध बनाते हैं और एक PF₅ अणु देते हैं, इस अणु का आकार त्रिकोणीय द्विपिरामिड है।
- अक्षीय दो P-Cl बंध e⁻ के 3 समतलीय b.p और 2 अक्षीय b.p के बीच प्रतिकर्षण के कारण तीन समतलीय

P-Cl बंध से अधिक लंबे होते हैं।

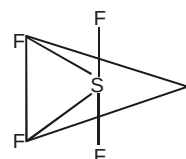
उपरोक्त संकरण में e^- की चार स्थितियां होती हैं।

- (a) पांच सिग्मा बंध और शून्य एकाकी e^- युग्म:
निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति का प्रतिनिधित्व करते हैं।
 PF_5 , PCl_5 , PBr_5 , PI_5 , AsF_5 , $AsCl_5$, $SbCl_5$, SbF_5 आदि।
उपरोक्त सभी अणुओं का आकार त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय है।



PCl_5 की संरचना

- (b) चार सिग्मा बंध और एक एकाकी e^- युग्म:
निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।
 SF_4 , SeF_4 , TeF_4 , POF_4 , PF_4^- , SbF_4^- , SCl_4 , $SeCl_4$, $TeCl_4$ आदि।
उपरोक्त सभी उदाहरणों का मूल आकार अनियमित चतुष्फलकीय होगा।
उदाहरण SF_4



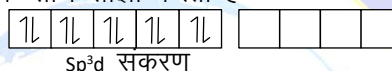
SF_4 की संरचना

S सामान्य अवस्था

S उत्तेजित अवस्था

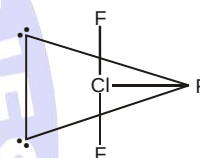


S परमाणु चार e^- को 4 F परमाणुओं के साथ साझा करता है



sp^3d संकरण

- (c) तीन सिग्मा बंध और दो एकाकी e^- युग्म:
निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।
 ClF_3 , BrF_3 , IF_3 , $BrCl_3$, ICl_3 आदि।
उपरोक्त सभी यौगिकों का आकार 'T' आकार का है।



ClF_3 की संरचना

- (d) दो सिग्मा बंध और तीन एकाकी e^- युग्म:
निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति का प्रतिनिधित्व करते हैं।
 ICl_2^- , IBr_2^- , ClF_2^- , IF_2^- , BrF_2^- , XeF_2^- , I_3^- , Br_3^-
उपरोक्त उदाहरणों की ज्यामिति रैखिय होगी

sp^3d^2 संकरण :

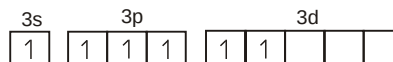
- (I) इस संकरण में, एक s-कक्षक, तीन p-कक्षक और दो d-कक्षक को मिलकर छह नये संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। जिन्हें sp^3d^2 संकर कक्षक कहा जाता है।
(II) उपरोक्त छह संकर कक्षकों से प्राप्त अणु का आकार सममित अष्टफलकीय होगा।
(III) सभी संकर कक्षकों के बीच का कोण 90° होगा।
उदाहरण: SF_6 , AlF_6^{2-} , PF_6^- , ICl_6^- , XeF_4 , $XeOF_4$, ICl_4^- ,
(IV) संकरण में भाग लेने वाले दो 'd' कक्षक $d_{x^2-y^2}$ और d_{z^2} हैं।

SF_6 :

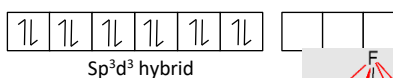
S (मूल अवस्था)



S (उत्तेजित अवस्था)

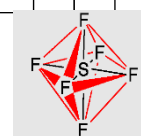


s परमाणु 6F परमाणुओं के साथ $6e^-$ साझा करता है



sp^3d^3 hybrid

- (a) छह सिग्मा बंध और शून्य एकाकी e^- युग्म:
निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।
 SF_6 , AlF_6^{2-} , PF_6^- आदि।
उपरोक्त सभी अणुओं का आकार अष्टफलकीय है।

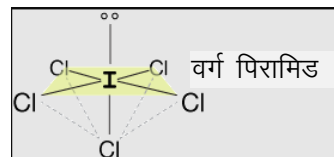


(b) पांच सिग्मा बंध और एक एकाकी e^- युग्म:

निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।

ICl_5 , $XeOF_4$ आदि।

उपरोक्त सभी अणुओं का आकार वर्गाकार पिरामिड है।

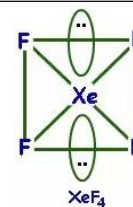


(c) चार सिग्मा बंध और दो एकाकी e^- युग्म:

निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।

XeF_4 , ICl_4^- आदि।

उपरोक्त सभी अणुओं का आकार वर्ग समतलीय है।



sp^3d^3 संकरण:

(I) इस संकरण में, एक s-कक्षक, तीन p-कक्षक और तीन d-कक्षक को मिलाकर सात नये संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। जिन्हें sp^3d^3 संकर कक्षक कहा जाता है।

(II) इस संकरण में प्रयुक्त d-कक्षक d_{xy} , d_{xz} और d_{yz} कक्षक हैं।

(III) ये सात sp^3d^3 कक्षक पंचकोणीय द्विपिरामिड आकार दर्शाते हैं।

(IV) sp^3d^3 संकरण को दर्शाने वाले निम्नलिखित उदाहरण IF_7 और XeF_6 हैं।

(V) IF_7 में इलेक्ट्रॉन युग्म समान तल में आबंध कोण 72° और दो आबंध कोण तल के लम्बवत् दोनों तल के सापेक्ष 90° कोण बनाते हैं।

(a) सात सिग्मा बंध और शून्य एकाकी e^- युग्म:

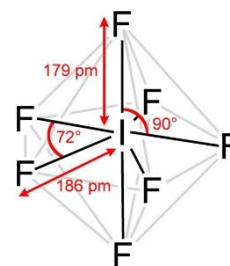
निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।

IF_7 . उपरोक्त सभी अणुओं का आकार पंचकोणीय द्विपिरामिड है।

(b) छह सिग्मा बंध और एक एकाकी e^- युग्म:

निम्नलिखित उदाहरण इस स्थिति को दर्शाते हैं।

XeF_6 . उपरोक्त सभी अणुओं का आकार विकृत अष्टफलकीय है।



सहसंयोजी अणुओं की आकृति (Shape of covalent molecules):

➤ यह सिडगविक एंड पॉवेल द्वारा दिया गया था।

➤ इस अवधारणा के अनुसार सहसंयोजक यौगिक का आकार केंद्रीय परमाणु पर उपस्थित इलेक्ट्रॉन के कुल युग्म (बंधित या एकाकी युग्म) पर निर्भर करता है। जो नीचे दिया गया है -

क्र.सं.	कुल e^- युग्म	आकार	संकरण
1.	दो	रैखिक	sp
2.	तीन	त्रिकोणीय समतलीय (त्रिकोणीय)	sp^2
3.	चार	चतुष्फलकीय	sp^3
4.	पाँच	त्रिकोणीय पिरामिडनुमा	sp^3d
5.	छः	अष्टफलक(वर्ग द्विपिरामिड)	sp^3d^2
6.	सात	पंचकोणीय द्विपिरामिड	sp^3d^3

Example: कार्बन परमाणुओं का $H-C \equiv C-CH=CH_2$ के $C-C$ एकल बंध के साथ संकरण है -

(1) sp^3-sp^3

(2) sp^2-sp

(3) $sp-sp^2$

(4) sp^3-sp

Solution: (3)

चूँकि पहले कार्बन में त्रिबंध होता है और दूसरे में अन्य दो कार्बन परमाणुओं के साथ द्विबंध होता है।

Example: C_2H_6 में $C-C$ आबंध विषम विदलन से गुजरता है, कार्बन का संकरण है-

(1) sp^2

(2) sp^3

(3) sp^2, sp^3

(4) sp, sp^2

Solution: (3)

विषम विदलन के दौरान CH_3^+ और CH_3^- का निर्माण होगा जिसमें क्रमशः sp^2 और sp^3 संकरण होता है।

Example: BrF_3 अणु का संकरण और ज्यामिति इनमें से किसके समान हैं -

(1) sp^3d और त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय

(2) sp^3d^2 और चतुष्कोणीय

(1) sp^3d और कोणीय (V-आकार)

(4) कोई नहीं

Solution: (1)

एक s तीन p और एक d-कक्षक है जबकि संकरण sp^3d है।

संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत (गिलेस्पी सिद्धांत)

(VALENCE SHELL ELECTRON PAIR REPULSION (VSEPR) THEORY (GILLESPIE THEORY)

(I) एक अणु का आकार केंद्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म (ℓp और bp) के बीच प्रतिकर्षण द्वारा निर्धारित होता है।

(II) प्रतिकर्षण का क्रम है $(lp-lp) > (lp-bp) > (bp-bp)$

VSEPR सिद्धांत के मुख्य बिन्दु इस प्रकार हैं:

- (I) एक अणु का आकार केंद्रीय परमाणु के चारों ओर संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म (बंधित या अबंधित) की संख्या पर निर्भर करता है।
- (II) संयोजकता कोश में इलेक्ट्रॉनों के युग्म एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं क्योंकि उनके इलेक्ट्रॉन बादल ऋणात्मक रूप से आवेशित होते हैं।
- (III) इलेक्ट्रॉनों के ये युग्म त्रिविम में वह स्थिति प्राप्त करते हैं जिससे इनके मध्य न्यूनतम प्रतिकर्षण हो और इस प्रकार उनके बीच की दूरी को अधिकतम करते हैं।
- (IV) संयोजकता कोश को एक गोले के रूप में लिया जाता है जिसमें इलेक्ट्रॉन युग्म एक दूसरे से अधिकतम दूरी पर गोलाकार सतह पर स्थित होते हैं।
- (V) एक बहुबंध को ऐसे माना जाता है जैसे कि यह एक एकल इलेक्ट्रॉन युग्म है और बहुबंध के दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्म को एक एकल सुपर युग्म के रूप में माना जाता है।
- (VI) जहां दो या दो से अधिक अनुनाद संरचनाएं एक अणु का प्रतिनिधित्व कर सकती हैं, VSEPR मॉडल ऐसी किसी भी संरचना पर लागू होता है।

संकरण के प्रकार का निर्धारण:

इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या = बंध युग्म + एकाकी युग्म (σबंध)

Table : VSEPR तथा संकरण के आधार पर अणु की आकृति

कुल इलेक्ट्रॉन युग्म	बंध युग्म	एकाकी युग्म	संकरण के प्रकार	प्रतिकर्षण के कारण ज्यामिति	बंध कोण	उदाहरण
2	2	0	sp	रेखीय	180°	BeCl ₂
3	3	0	sp ²	त्रिकोणीय समतलीय	120°	BF ₃
3	2	1	sp ²	कोणीय	<120°	SO ₂
4	4	0	sp ³	चतुष्फलकीय	109°28'	CH ₄
4	3	1	sp ³	पिरामिडीय	<109°28'	NH ₃
4	2	2	sp ³	कोणीय	<109°28'	H ₂ O
5	5	0	sp ³ d	त्रिकोणीय द्विपिरामीडीय	120° & 90°	PCl ₅
5	4	1	sp ³ d	सी साँ	<120° & < 90°	SF ₄
5	3	2	sp ³ d	मुड़ी हुई T-आकृती	< 90°	ClF ₃
5	2	3	sp ³ d	रेखीय	180°	I ₃ ⁻
6	6	0	sp ³ d ²	अष्टफलकीय	90°	SF ₆
6	5	1	sp ³ d ²	वर्ग पिरामिडीय	< 90°	BrF ₅
6	4	2	sp ³ d ²	वर्ग समतलीय	90°	XeF ₄
7	7	0	sp ³ d ³	पंचकोणीय द्विपिरामिडीय	90° & 72°	IF ₇
7	6	1	sp ³ d ³	पंचकोणीय पिरामिडीय	<90° & <72°	XeF ₆
7	5	2	sp ³ d ³	पंचकोणीय समतलीय	72°	XeF ₅ ⁻

Example: निम्नलिखित में किस केंद्रीय परमाणु का संकरण अन्य की तुलना में भिन्न है —

(1) Cl₂O

(2) OF₂

(3) H₂O

(4) SO₂

Solution: (4)

क्योंकि इसमें sp² संकरण है अन्य तीन में sp³ संकरण है।

Example: निम्नलिखित हाइड्रोकार्बन में किसमें 75% p गुणधर्म और 25% s गुणधर्म है:—

(1) C₂H₄

(2) C₂H₂

(3) CH₄

(4) :CH₂

Solution: (3)

CH₄ क्योंकि इसमें sp³ संकरण होता है।

Example: निम्नलिखित में से कौन सा कथन गलत है —

(1) अबंधित युग्म बंधित युग्म की तुलना में अधिक स्थान घेरते हैं

(2) एक त्रिकोणीय द्विपिरामिड अणु में बंधित कक्षको को sp³d संकर के रूप में वर्णित किया गया है

(3) SnCl₂ का रेखीय आकार होता है

(4) PCl_4^+ और AlCl_4^- समइलेक्ट्रॉनिक हैं

Solution: (3)

SnCl_2 एक मुड़े हुए आकार का अणु है जो इलेक्ट्रॉन के एकाकी e^- युग्म की उपस्थिति के कारण है इसलिए अन्य विकल्प सही हैं।

Example: NH_3 का आकार बहुत समान है —

(1) CH_4

(2) CH_3^-

(3) BH_3

(4) CH_3^+

Solution: (2)

दोनों में e^- के एक एकाकी युग्म के साथ संकरण की एक ही अवस्था है।

Example: निम्नलिखित में से किसका आकार पिरामिडनुमा है—

(1) XeO_3

(2) XeF_4

(3) XeF_2

(4) XeF_6

Solution: (1)

इलेक्ट्रॉन के एकाकी युग्म की उपस्थिति के कारण।

Example: ईथर $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ और जल $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ में ऑक्सीजन का समान संकरण होता है। आप उनसे किस कोण की उम्मीद करेंगे —

Solution: H_2O में एकाकी युग्म और बंध युग्म प्रतिकर्षण के कारण बंध कोण $109^\circ 28'$ से कम होता है। लेकिन ईथर में, दो एल्किल समूहों के बीच प्रबल पारस्परिक प्रतिकर्षण के कारण बंध कोण $109^\circ 28'$ से अधिक हो जाता है

द्विध्रुव आघूर्ण (DIPOLE MOMENT) :

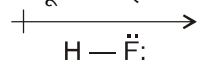
द्विध्रुव आघूर्ण (μ) = आवेश का परिमाण (q) $\times$ आवेश पृथक्करण की दूरी (d)

द्विध्रुव आघूर्ण को सामान्यतः डिबाई (Debye) मात्रक (D) के रूप में व्यक्त किया जाता है।

• $1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ Cm}$, जहाँ C कुलॉम तथा m मीटर हैं।

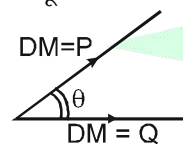
• $1 \text{ डिबाई (Debye)} = 1 \times 10^{-18} \text{ e.s.u. cm}$.

इसके अतिरिक्त द्विध्रुव आघूर्ण एक सदिश राशि हैं। इसे एक छोटे तीर द्वारा दर्शाया जाता है, जिसका पिछला सिरा धनात्मक केन्द्र की ओर स्थित होता है तथा अग्र सिरा ऋणात्मक केन्द्र की ओर उन्मुख रहता हैं। उदाहरण के लिए HF में द्विध्रुव आघूर्ण को इस प्रकार दर्शाया जा सकता हैं



इलेक्ट्रॉन घनत्व के विस्थापन को क्रॉस तीर ($\text{+} \longrightarrow$) द्वारा लूइस संरचना के ऊपर लिखा जाता हैं।

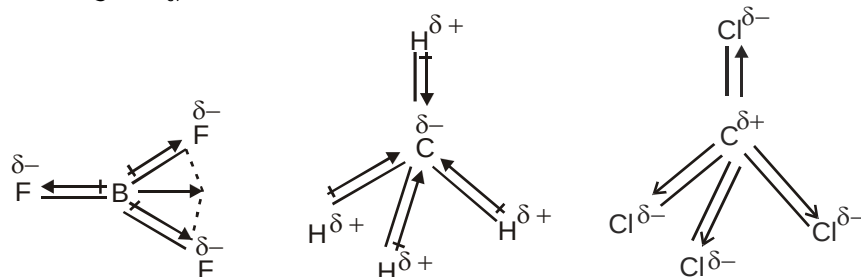
बहुपरमाणुक अणुओं में द्विध्रुव आघूर्ण केवल आबंधों के अपने द्विध्रुव, जिन्हें 'आबंध आघूर्ण' कहा जाता हैं, पर निर्भर नहीं करता, अपितु यह विभिन्न आबंधों की त्रिविमिय व्यवस्था पर भी निर्भर करता हैं। ऐसे में अणु का द्विध्रुव आघूर्ण विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्णों का सदिश योग (Vector-sum) होता हैं। इसलिए एक अणु में द्विध्रुव आघूर्ण सभी व्यक्तिगत द्विध्रुव आघूर्णों राशी का योग शून्य नहीं है।



$$R = \sqrt{P^2 + Q^2 + 2PQ \cos \theta}, \text{ जहाँ } R \text{ परणामी द्विध्रुव आघूर्ण हैं।}$$

द्विध्रुव आघूर्ण के बारे में कुछ महत्वपूर्ण बिन्दु (SOME IMPORTANT POINTS ABOUT DIPOLE MOMENT)

1. सममित अणुओं जैसे BF_3 , CH_4 और CCl_4 के मामले में आण्विक द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है। अणु की सममिता के कारण व्यक्तिगत द्विध्रुव आघूर्ण नष्ट हो जाते हैं।



निम्न यौगिकों का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है :

BF_3 , CO_2 , SO_3 , CF_4 , PF_5 (g), SF_6 , XeF_2 , CS_2 , CCl_4 , PCl_5 (g), XeF_4

2. एक बहुपरमाणुक अणु जिसमें ध्रुवीय सहसंयोजक बंध होते हैं लेकिन शून्य द्विध्रुव आघूर्ण अणु की सममित संरचना को इंगित करता है। उदाहरण : BF_3 में B – F बन्ध ध्रुवीय हैं लेकिन इसकी सममित ज्यामिति के कारण $\mu = 0$ होता है।

3. यदि अणु के लिए $\mu = 0$ हों, तो इसकी रेखीय अथवा सममित ज्यामिति होनी चाहिए।

उदाहरण : रेखीय ज्यामिति – CO_2 , CS_2 , BeCl_2 (g), सममित ज्यामिति – BF_3 , CH_4 , PCl_5 , SF_6 , IF_7 , XeF_4

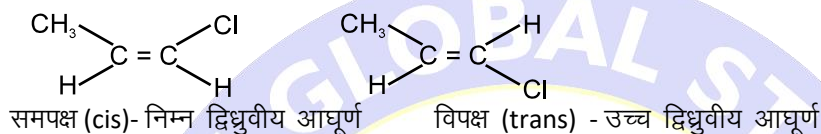
4. यदि अणु के लिए $\mu \neq 0$ हो तो यह कोणीय होगा अथवा असममित ज्यामिति वाला होगा।

उदाहरण : SnCl_2 , PbCl_2 , SO_2 – कोणीय आण्विक ज्यामिति

NH_3 , H_2O , NF_3 , SF_4 , H_2S – असममित आण्विक ज्यामिति

नोट: ज्यामितिय समावयवों के लिए सामान्यतः समपक्ष (cis) का द्विध्रुवीय आघूर्ण विपक्ष (trans) से अधिक होता है लेकिन अपवाद हो सकते हैं।

Example:



Example: निम्नलिखित में से कौन सा बंध सबसे अधिक ध्रुवीय है –

(1) O – H

(2) P – H

(3) C – F

(4) S – Cl

Solution: (3)

अधिकतम विद्युत ऋणात्मकता अंतर के कारण।

Example: HCl की बंध लंबाई $1.275 \text{ \AA}$ है (आवेश = $4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$) यदि $\mu = 1.02 \text{ D}$, तो HCl है –

(1) 100% आयनिक

(2) 83% सहसंयोजक

(3) 50% सहसंयोजक

(4) 40% आयनिक

Solution: (2)

$$\% \text{ आयनिक गुण} = \frac{\mu_{\text{प्रक्षिप्त}}}{\mu_{\text{सैद्धान्तिक}}} \times 100 = \frac{1.02}{1.275 \times 4.8} \times 100 = 17\% \text{ आयनिक या } 83\% \text{ सहसंयोजक}$$

Example: अमोनिया अणु का द्विध्रुव आघूर्ण 1.48 D है। द्विध्रुव की लंबाई है –

(1) $3.08 \times 10^{-11} \text{ m}$

(2) $5 \times 10^2 \text{ m}$

(3) 308 m

(4) कोई नहीं

Solution: (1)

$$M = 1.48 \times 3.33 \times 10^{-30} \text{ cm}$$

$$= 4.93 \times 10^{-30} \text{ cm.}$$

$$q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$l = \frac{\mu}{q} = \frac{4.93 \times 10^{-30}}{1.6 \times 10^{-19}} = 3.08 \times 10^{-11} \text{ m} = 0.0308 \text{ nms}$$

NH_3 अणु का आकार समबाहु त्रिभुज का नहीं हो सकता क्योंकि इस स्थिति में इसका द्विध्रुव आघूर्ण शून्य के बराबर होगा। यह वास्तव में एक त्रिकोणीय पिरामिड के रूप में बनाया गया है जिसके शीर्ष पर नाइट्रोजन परमाणु और इसके आधार के कोनों पर हाइड्रोजन परमाणु हैं।

आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT) (MOLECULAR ORBITAL THEORY (MOT)) :

हुंड एंड मुलिकेन द्वारा दिया गया, जिसे गुणों की व्याख्या करने के लिए लागू किया जा सकता है, जो पुराना VBT (संयोजकता बंध सिद्धांत) समझाने में असमर्थ था, उदाहरण के लिए O_2 अणु की अनुचुम्बकीय प्रकृति, VBT ($:\text{O}::\text{O}:$) के अनुसार यह प्रतिक्रितीय होना चाहिए।

परिभाषा:

परमाण्विक कक्षक अणु निर्माण (अतिव्यापन) के दौरान अपनी पहचान खो देते हैं और नए कक्षकों का निर्माण करते हैं जिन्हें आण्विक कक्षक कहा जाता है।

आण्विक कक्षक की विशेषता:

(I) एक ही ऊर्जा के परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन द्वारा आण्विक कक्षकों का निर्माण होता है।

(II) बनने वाले आण्विक कक्षकों की संख्या = अतिव्यापन में शामिल परमाणु कक्षकों की संख्या

(III) आधे आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम होती है आबंध आण्विक कक्षक कहलाते हैं।

(IV) आधे उच्च ऊर्जा वाले होते हैं – जिन्हें प्रतिआबंधित आण्विक कक्षक कहा जाता है

(V) विभिन्न आण्विक कक्षकों में समान इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तीन नियमों द्वारा निर्धारित होते हैं।

(a) आफबाऊ का नियम (b) हुंड का नियम (c) पाउली का सिद्धांत

आबंधन आण्विक कक्षक और प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक की तुलना:-

आबंधन आण्विक कक्षक (BMO)	प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक (ABMO)
आबंधन आण्विक कक्षक परमाण्विक कक्षकों के रेखीय संयोजन का परिणाम है जब उनके तरंग फलन का योग किया जाता है $\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B$	प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक परमाण्विक कक्षकों के रेखीय संयोजन का परिणाम है जब उनके तरंग फलन को घटाया जाता है। $\Psi_b^* = \Psi_A - \Psi_B$
इसमें नोड नहीं है।	इसमें हमेशा बंधे हुए परमाणु के दो नाभिकों के बीच एक नोड होता है।
दो नाभिकों के बीच आवेश घनत्व में वृद्धि होती है जिसके परिणाम स्वरूप दो परमाणुओं के बीच आकर्षण होता है।	दो नाभिकों के बीच आवेश घनत्व कम हो जाता है, जिसमें दो परमाणुओं के बीच प्रतिकर्षण होता है।
BMO की ऊर्जा कम होती है, इसलिए स्थायी है।	ABMO की ऊर्जा अधिक है, इसलिए अस्थायी है।

आण्विक कक्षाओं का संकेतन (Notation of molecular orbitals):-

जैसा कि परमाणु कक्षकों को उनके आकार के आधार पर s, p, d और f अक्षरों से जाना जाता है। इसी तरह आण्विक कक्षकों के लिए:-

आबंधित आण्विक कक्षक के लिए— σ, π, δ आदि।

प्रतिआबंधित आण्विक कक्षक— $\sigma^*, \pi^*, \delta^*$ आदि।

विभिन्न प्रकार के इलेक्ट्रॉन घनत्व को काम में लिया जाता है।

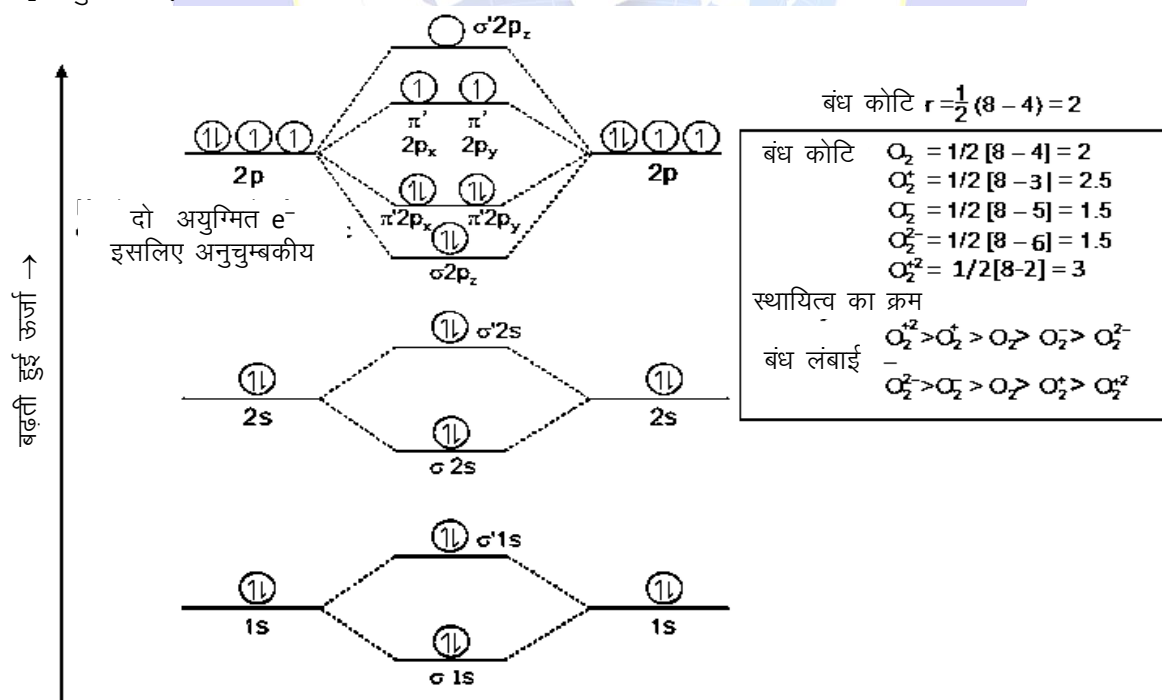
आण्विक कक्षकों का ऊर्जा स्तर आरेख (Energy Level Diagram of molecular orbital):-

आफबाऊ के नियम के आधार पर — विभिन्न आण्विक कक्षकों की ऊर्जाओं का बढ़ता क्रम है—

$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x \equiv \pi 2p_y < \pi^* 2p_x \equiv \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$

समनाभिक द्विपरमाणुक अणुओं जैसे, O_2, F_2, Ne_2 के लिए ऊर्जा स्तर आरेख

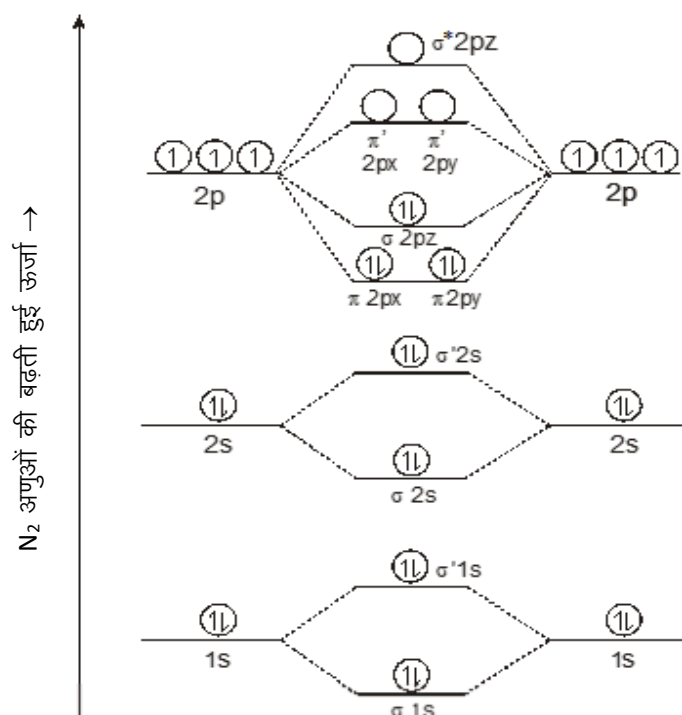
O_2 अणु के लिए—



B_2, C_2 और N_2 अणुओं के लिए ऊर्जा स्तर आरेख —

$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_x \equiv \pi 2p_y < \sigma 2p_z < \pi^* 2p_x \equiv \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$

N_2 अणु के लिए



B_2 , C_2 और N_2 में आण्विक कक्षक के असाधारण व्यवहार के कारण:

2s और 2p परमाणु कक्षकों की ऊर्जा अत्यधिक निकटतम होती है

2s और 2pz कक्षकों के बीच कम ऊर्जा अंतर के कारण, उनके बीच परस्पर क्रिया अत्यधिक बड़ी होती है।

इसके परिणामस्वरूप $\sigma 2s$ और $\sigma^* 2s$ द्वारा ऊर्जा की हानि होती है और इस प्रकार $\sigma 2s$ और $\sigma^* 2s$ अधिक स्थायी होते हैं और जबकि $\sigma 2p_x$ और $\sigma^* 2p_x$ अस्थायी होते हैं।

अणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास और उनके संबंधित गुण:-

द्विपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को लिखने के लिए निम्नलिखित दो नियमों का पालन करना होगा—

दो परमाणुओं में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या की गणना करें और फिर आफबाऊ नियम के अनुसार उपयुक्त ऊर्जा स्तर आरेख भरें।

$\pi 2p_x$ और $\pi 2p_y$ या $\pi^* 2p_x$ और $\pi^* 2p_y$ में युग्मन तभी होगा जब समान ऊर्जा के प्रत्येक आण्विक कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन हो। आण्विक कक्षक आरेख लिखने के बाद अणुओं/आयन के बारे में निम्नलिखित पैरामीटर के बारे में बताया जा सकता है।

(i) **बंध कोटि (BO) :-**

बंध कोटि = $\frac{1}{2}$ [बंधित आण्विक कक्षक में e^- की संख्या (N_b)

—प्रतिआबंधित आण्विक कक्षक में e^- की संख्या (N_a)] = $\frac{[N_b - N_a]}{2}$

B.O. = $\frac{1}{2} [N_b - N_a]$

(ii) **बंध की लंबाई :-** (दो नाभिकों के बीच की दूरी)

$$\text{बंध लंबाई} \propto \frac{1}{\text{बंध कोटि}}$$

यदि $N_b > N_a$ अणु होगा

$N_b < N_a$ } अणु नहीं होगा

$N_b = N_a$

(iii) **अणुओं का स्थायित्व** — स्थायित्व $\propto$ अणु की बंध कोटि

(iv) **वियोजन ऊर्जा** — बंध वियोजन ऊर्जा $\propto$ बंध कोटि

(v) **चुंबकीय गुण** —

- (a) जब MO में इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं – प्रतिचुंबकीय
(b) जब MO में इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होते हैं – अनुचुंबकीय

अणुओं में बंध :-

(I) हाइड्रोजन अणु-

प्रत्येक में एक इलेक्ट्रॉन ($1s'$) के साथ दो H परमाणु होना

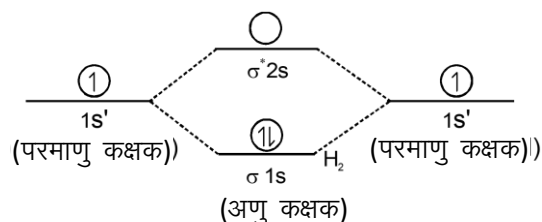
M.O. का विन्यास $H_2 = (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^0$

बंध कोटि = $\frac{1}{2} [N_b - N_a]$

= $\frac{1}{2} [2 - 0] = 1$ अर्थात् एकल बंध

युग्मित इलेक्ट्रॉन इसलिए प्रतिचुंबकीय।

स्थायित्व $\rightarrow$ अधिक स्थायी (एकल बंध वाले)



(II) H_2^+ आयन -

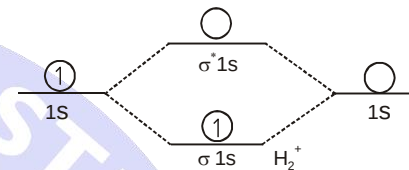
H_2^+ का विन्यास = $(\sigma 1s)^1 (\sigma^* 1s)^0$

बंधित आणविक कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन।

इसलिए अनुचुंबकीय

बंध कोटि = $\frac{1}{2} [1 - 0] = \frac{1}{2}$

कम स्थायी



(III) H_2^- आयन -

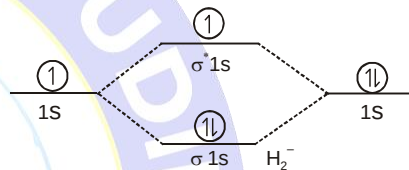
M.O. विन्यास - $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^1$

अनुचुंबकीय

बंध कोटि = $\frac{1}{2} [2 - 1] = \frac{1}{2}$

H_2^- , $[H_2^+]$ से कम स्थायी है क्योंकि

ABMO में इलेक्ट्रॉन शामिल हैं



(IV) हीलियम अणु (He_2):

M.O. विन्यास $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$

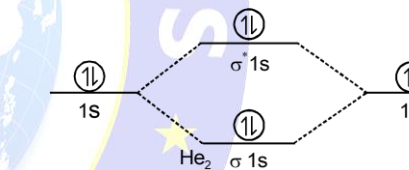
प्रति-चुंबकीय

बंध कोटि = $\frac{1}{2} [2 - 2] = 0$ (शून्य)

बंध कोटि शून्य कोई बंध नहीं दर्शाता है

इसलिए He_2 अणु का अस्तित्व नहीं है

स्थायित्व (He_2) अत्यधिक अस्थायी अणु



Example: N_2^- आयन की आबंध कोटि है -

(1) 1

(2) 2

(3) 2.5

(4) 3

Solution: (3)

N_2^- में $15 e^-$ में से $10 e^-$ आबंधित MO's में (BMO) हैं और $5 e^-$ प्रतिआबंधित हैं

अतः आबंध कोटि = $\frac{1}{2} (10 - 5) = 2.5$

Example: निम्नलिखित में से किसके पास अधिकतम बंध क्षमता है -

(1) O_2

(2) O_2^+

(3) O_2^-

(4) O_2^{2-}

Solution: (2)

O_2^+ का आबंध कोटि 2.5 है जो सभी यौगिकों में अधिकतम है इसलिए इसकी बंध क्षमता भी अधिकतम होगी।

Example: B_2 और C_2 में से किस अणु में परमाणुओं में वियोजन की उच्च ऊर्जा होती है? इन अणुओं के चुंबकीय गुणों की तुलना करें।

Solution: हम B_2 और C_2 अणुओं के निर्माण को दर्शाने वाले ऊर्जा स्तर आरेख बनाते हैं

AO's

MO's

AO's

B

B_2

B

AO's

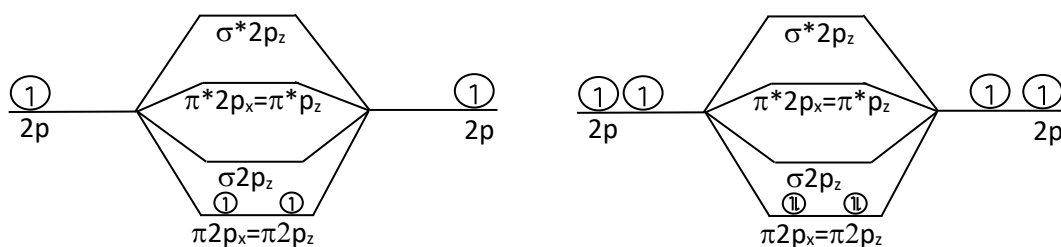
MO's

AO's

C

C_2

C



B₂ और C₂ अणुओं के निर्माण को दर्शाने वाले ऊर्जा स्तर के आरेख।

B₂ अणु में आबंधित और प्रतिआबंधित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के बीच का अंतर दो है, जबकि C₂ अणु में, चार है। यह क्रमशः 1 और 2 की बंध बहुलता से समानता रखती है। परिणामस्वरूप, परमाणुओं के बीच बंध की उच्च बहुलता वाले C₂ अणु को अधिक स्थायी होना चाहिए। यह अणु B₂ (276 kJ/mol) और C₂ (605 kJ/mol) के परमाणुओं में वियोजन की ऊर्जा के प्रयोगात्मक रूप से स्थापित मानों से समानता दर्शाती है।

B₂ अणु में, हुंड के नियम के अनुसार, $\pi 2p_x$, $\pi 2p_y$ कक्षकों में दो इलेक्ट्रॉनों होते हैं। दो अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति इस अणु को अनुचुम्बकीय गुण प्रदान करती है। C₂ अणु में सभी इलेक्ट्रॉन युग्मित होते हैं, परिणामस्वरूप यह अणु प्रचुम्बकीय होता है।

हाइड्रोजन बंध (HYDROGEN BONDING)

परिभाषा:

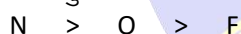
- (I) यह एक अणु के सहसंयोजक बंधित हाइड्रोजन परमाणु और एक विद्युतऋणी परमाणु (F, O, N) के बीच एक स्थिरवैद्युत आकर्षक बल है।
- (II) यह आयनिक यौगिकों में नहीं बनता है
- (III) ध्रुवीय सहसंयोजक यौगिकों में H-बंध बनता है, (अध्रुवीय में नहीं)
- (IV) इसे द्विध्रुव-द्विध्रुव आकर्षण के रूप में भी जाना जाता है

$$H^{\delta+} - F^{\delta-} \dots H^{\delta+} - F^{\delta-} \dots H^{\delta+} - F^{\delta-}$$

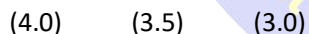
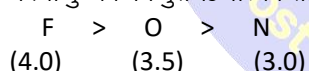
H-बंध के लिए मुख्य शर्त :-

- (I) H को उच्च विद्युतऋणी तत्व जैसे F, O, N के साथ सहसंयोजी रूप से आबंधित होना चाहिए
- (II) विद्युतऋणी तत्व का परमाणु आकार छोटा होना चाहिए।

परमाणु आकार का घटता क्रम है—

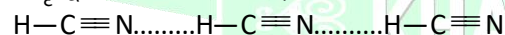


परमाणु की विद्युतऋणात्मकता का घटता क्रम—

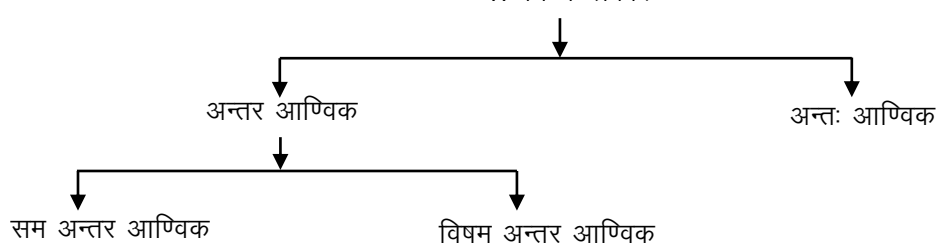


- (III) H-बंध की क्षमता $\propto Z$ (तत्व) की विद्युतऋणात्मकता $\propto \frac{1}{Z}$ का परमाणु आकार

- (IV) त्रिबंधित ($-C \equiv N$) (sp संकरण) के कारण HCN में हाइड्रोजन आबंध, कार्बन और नाइट्रोजन की विद्युत ऋणात्मकता में वृद्धि के कारण होता है।



H-बंध के प्रकार



(1) अन्तर आण्विक H-बंध

एक ही या विभिन्न यौगिकों के दो या दो से अधिक अणुओं के बीच H-बंध का निर्माण होता है जिसे अंतर-आण्विक H-बंध के रूप में जाना जाता है

ये दो प्रकार के होते हैं।

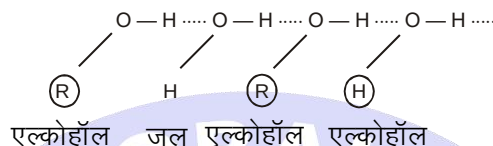
(i) **सम अन्तर आण्विक** : समान यौगिकों के अणुओं के बीच H-बंध।

उदाहरण के लिए



(ii) **विषम अन्तर आण्विक** :- अलग-अलग यौगिकों के अणुओं के बीच H-बंध।

उदाहरण के लिए



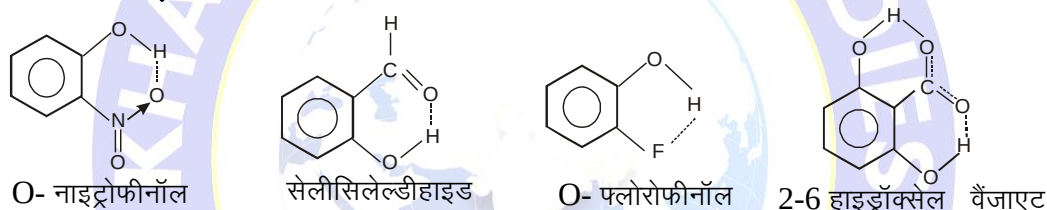
(2) **अन्तः आण्विक H-बंध**: यह अणु के भीतर होता है।

(i) एक क्रियात्मक समूह के विद्युतऋणात्मक तत्वों के साथ H-बंध, उसी अणु पर निकटतम स्थिति पर उपस्थित एक अन्य विद्युतऋणात्मक तत्व के साथ H-बंध बनाता है।

(ii) इस प्रकार का H-बंध अधिकतर कार्बनिक यौगिकों में पाया जाता है।

(iii) इसके परिणामस्वरूप वलय निर्माण (किलेशन) होता है।

उदाहरण के लिए

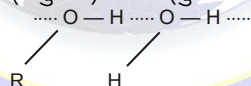


भौतिक गुणों पर H-बंध का प्रभाव (Effect of H-bond on physical properties):

(I) **विलेयता (Solubility)**

(1) **अन्तर अणुक H-बंधित**

(a) H-बंध के कारण कुछ कार्बनिक यौगिक (अध्रुवीय) जल (ध्रुवीय विलायक) में घुलनशील हैं



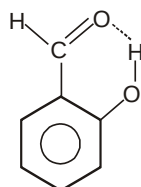
अन्य उदाहरण-ग्लूकोज, फ्रक्टोज आदि जल में घुल जाते हैं।

(b) किटोन, ईथर, एल्केन इत्यादि अविलेय हैं (कोई H-बंध नहीं)। डाइमेथिल ईथर जल में घुलनशील है जबकि डाईएथिल ईथर आंशिक रूप से घुलनशील है, क्योंकि भारी एथिल समूहों के कारण H-बंध बाधित होता है।

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

प्राथमिक ऐमीन > द्वितीयक ऐमीन > तृतीयक ऐमीन

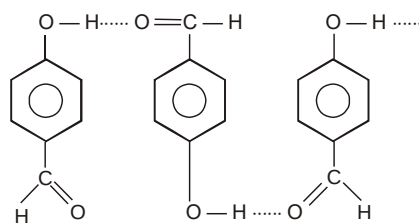
(2) **अन्तः अणुक H-बंध**:



(a) यह विलेयता कम कर देता है क्योंकि यह H-बंध द्वारा वलय बनाता है, इसलिए H अन्य अणु के लिए उपस्थित नहीं है।

(b) यह जल के अणु के साथ H-बंध नहीं बना सकता है इसलिए घुल नहीं सकता है।

(3) **अन्तर अणुक H-बंध**

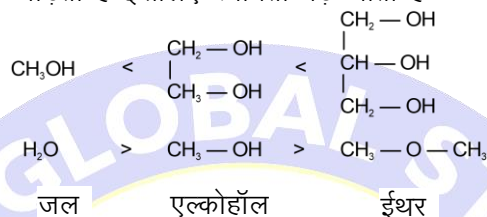


p-हाइड्रॉक्सी बेन्जेल्डीहाइड

यह जल के अणु के साथ H-बंध बना सकता है ताकि यह घुल सके

(II) श्यानता (Viscosity):

H-बंध अणुओं को एक साथ जोड़ता है इसलिए श्यानता बढ़ जाती है



(III) गलनांक और क्वथनांक (Melting point and boiling point)

- अन्तर अणु H-बंध के कारण यौगिकों की M.P. और B.P. में वृद्धि होती है।
 $H_2O > CH_3OH > CH_3-O-CH_3$
- ट्राइहाइड्रिक एल्कोहॉल > डाइहाइड्रिक एल्कोहॉल > मोनोहाइड्रिक एल्कोहॉल
 मोनोकार्बोक्सिलिक अम्ल तुलनीय आण्विक भार के एल्कोहॉल की तुलना में अधिक प्रबल H-बंध बनाता है। इसलिए एल्कोहॉल की तुलना में कार्बोक्सिलिक अम्ल का क्वथनांक अधिक होता है।
- एमीनों के M.P. और B.P. के घटते क्रम—
 $1^\circ\text{-ऐमीन} > 2^\circ\text{-ऐमीन} > 3^\circ\text{-ऐमीन}$

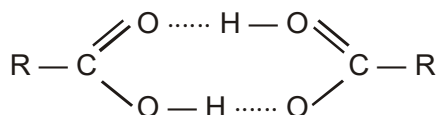
- $R-NH_2 > R-NH-R > R-N-R$ (नाइट्रोजन परमाणु के साथ कोई हाइड्रोजन नहीं)
 आण्विक भार घटने पर VA, VIA, VIIA के हाइड्राइड के क्वथनांक कम हो जाते हैं।

VA	VIA	VIIA	b.p.
NH ₃	H ₂ O	HF	HF > HI > HBr > HCl
PH ₃	H ₂ S	HCl	H ₂ O > TeH ₂ > SeH ₂ > H ₂ S
AsH ₃	SeH ₂	HBr	NH ₃ > SbH ₃ > AsH ₃ > PH ₃
SbH ₃	TeH ₂	HI	

- लेकिन NH₃, H₂O और HF के क्वथनांक में अचानक वृद्धि H-बंध के कारण होती है
 $H_2O > HF > NH_3$ $PH_3 < H_2S < HCl$
 अन्तः अणु H-बंध वलय का निर्माण करती है, इसलिए इन अणुओं के बीच आकर्षण बल वांडरवाल बल है। इस कारण M.P. और B.P कम होता है।

(IV) आण्विक भार (Molecular weight):

CH₃COOH का आण्विक भार अपने आण्विक सूत्र का दोगुना है, क्योंकि H-बंध होने के कारण द्विलक (dimer) का निर्माण होता है।



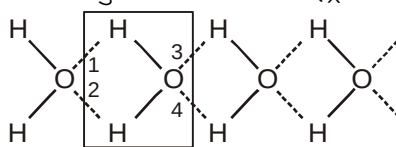
(V) भौतिक अवस्था (Physical state):

H₂O द्रव है जबकि H₂S गैस है।

जल और बर्फ:— दोनों में H-बंध होती है, फिर भी बर्फ का घनत्व जल से कम होता है।

H-बंध की मदद से जल के अणुओं के मिलने से क्रिस्टल संरचना खुले पिंजरे की जैसी होने के कारण बर्फ का आयतन अधिक होता है।

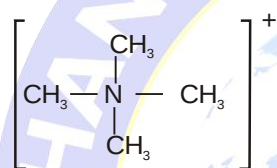
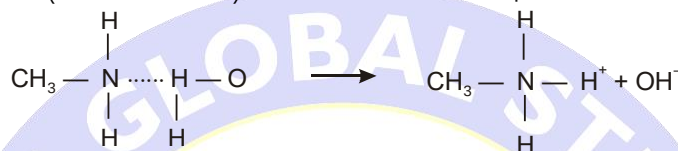
H₂O ठोस हो जाता है क्योंकि जल के अणुओं के बीच चार हाइड्रोजन बंध चतुष्फलकीय तरीके से बनते हैं।



(VI) क्षार सामर्थ्य (Base strength)

CH₃NH₂, (CH₃)₂NH, (CH₃)₃N जल के साथ H-बंध बनाते हैं। और इनका कम जल अपघटन होता है अर्थात् यह OH⁻ आयन देता है।

जबकि (CH₃)₄N⁺ OH⁻ (अमोनियम यौगिक) H-बंध होने के कारण बड़ी मात्रा में OH⁻ आयन देगा।



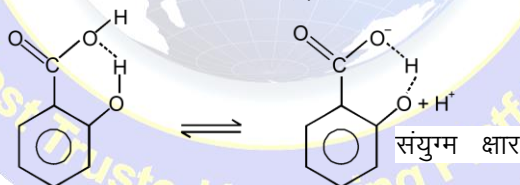
(अमोनियम यौगिक)

H-परमाणु सीधे N-परमाणु से बंधित नहीं है इसलिए कोई हाइड्रोजन बंध नहीं होता है

अन्तः अणुक H-बंध का प्रभाव (Effect of intramolecular H-bonding)

(I) अम्लीय सामर्थ्य

- (a) एक अम्ल के संयुग्म क्षार में अन्तः अणुक H-बंध के निर्माण से संयुग्मित क्षार को अतिरिक्त स्थायित्व मिलता है और इसलिए अम्लीय सामर्थ्य बढ़ जाती है जैसे सैलिसिलिक अम्ल, बेंजोइक अम्ल से और 2, 6 - डाईहाइड्रॉक्सी बेंजोइक अम्ल सैलिसिलिक अम्ल से अधिक प्रबल अम्ल होता है।

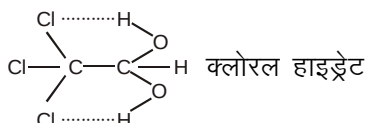


2, 6 डाईहाइड्रॉक्सी बेन्जोएट आयन

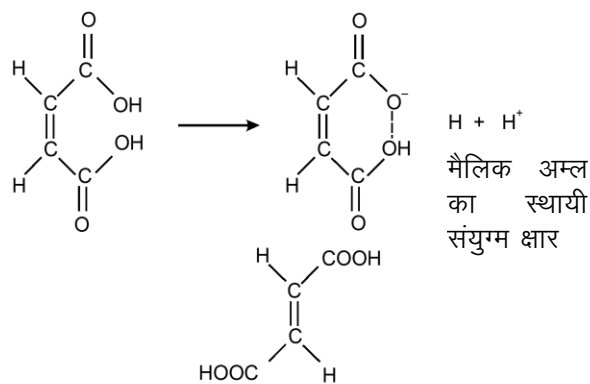
- (b) C₂H₅SH, C₂H₅OH से अधिक अम्लीय है। C₂H₅OH में C₂H₅OH, H-बंध बनता है इसलिए H मुक्त नहीं है
(c) HF, HI की तुलना में दुर्बल अम्ल है, H-F में H-बंध के कारण, H मुक्त नहीं है

(II) क्लोरल हाइड्रेट का स्थायित्व:-

यदि एक ही परमाणु पर दो या दो से अधिक OH समूह उपस्थित हों तो यह अस्थायी होगा, लेकिन क्लोरल हाइड्रेट स्थायी है (H-बंध के कारण)।



(III) मेलिक अम्ल समपक्ष (cis) फ्यूमरिक अम्ल विपक्ष(trans) की तुलना में अधिक प्रबल अम्ल है।



Example: निम्नलिखित में से किसमें अन्तर अणुक H-बंध नहीं है —

(1) H_2O

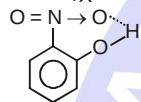
(2) O-नाइट्रोफीनॉल

(3) HF

(4) NH_3

Solution: (2)

O-नाइट्रोफीनॉल में अन्तर अणुक H-बंध है जैसा कि नीचे दर्शाया गया है:



Example: क्वथनांक के बढ़ते क्रम में व्यवस्थित करें—

HF, HCl, HBr, HI

कौन सा क्रम सही है —

(1) $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI} < \text{HF}$

(2) $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI} > \text{HF}$

(3) $\text{HCl} < \text{HBr} > \text{HI} < \text{HF}$

(4) कोई नहीं

Solution: (1)

$\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI} < \text{HF}$

HF में प्रबल हाइड्रोजन बंध के कारण

वांडरवॉल बल (Vander wall's forces)

(a) इस प्रकार के आकर्षक बल अध्रुवीय तथा ध्रुवीय अणुओं जैसे H_2 , O_2 , Cl_2 , CH_4 , CO_2 , HCl आदि में उपस्थित होते हैं।

(b) अध्रुवीय अणु के बीच दुर्बल आकर्षक बलों के अस्तित्व का प्रस्ताव सबसे पहले डच वैज्ञानिक जे.डी. वांडरवाल ने किया था।

(c) वांडरवाल बल $\propto$ आण्विक भार

$\propto$ परमाणु भार

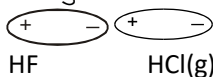
$\propto$ क्वथनांक

वांडरवाल बल के प्रकार :-

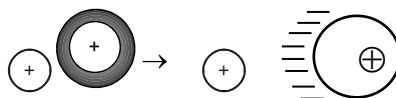
(i) आयन-द्विध्रुव आकर्षण — यह बल एक आयन जैसे Na^+ और एक ध्रुवीय अणु जैसे HCl के बीच होता है।



(ii) द्विध्रुवीय-द्विध्रुवीय आकर्षण — यह दो ध्रुवीय अणुओं जैसे HF और HCl के बीच में होता है



(iii) आयन-प्रेरित द्विध्रुवीय आकर्षण — यह एक उदासीन अणु और एक आयन द्वारा प्रेरित द्विध्रुवीय के रूप में होता है जैसा कि नीचे में दिखाया गया है।

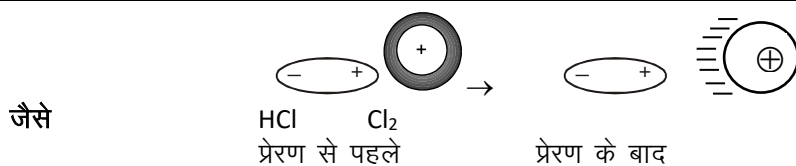


Na^+ Cl_2

प्रेरण से पहले

प्रेरण के बाद

(iv) द्विध्रुव — प्रेरित द्विध्रुव आकर्षण : इस स्थिति में एक उदासीन अणु दूसरे द्विध्रुव द्वारा द्विध्रुव के रूप में प्रेरित होता है जैसा कि चित्र में दिखाया गया है।



(v) दो अणुविय अणुओं के बीच प्रेरित द्विध्रुवीय आकर्षण या लंदन आकर्षण बल होता है, जैसे Cl₂, He आदि।



बंध परिमाण (Bond Parameters)

- (I) बंध की लंबाई (बंध दूरी) (II) बंध कोण (III) बंध ऊर्जा
- (I) बंध की लंबाई (Bond Length): दो परमाणुओं के नाभिक के बीच की औसत दूरी को बंध की लंबाई के रूप में जाना जाता है, आमतौर पर इसे Å में दर्शाया जाता है। उदाहरण के लिए A-B यह मुख्य रूप से संघटक परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता पर निर्भर करता है

केस -I: विद्युत ऋणात्मकता का अंतर शून्य है तो-

$$\text{बंध की लंबाई} = r_A + r_B$$

$$\text{या } d_{A-B} = r_A + r_B$$

जहाँ r_A , A की सहसंयोजी त्रिज्या है

r_B , B की सहसंयोजी त्रिज्या है

X_A , A की विद्युत ऋणात्मकता है

X_B , B की विद्युत ऋणात्मकता है

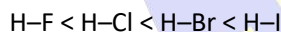
यदि $r_A = r_B$ तो बंध की लंबाई = $2r_A$ या $2r_B$

केस -II: विद्युत ऋणात्मकता का अंतर शून्य के बराबर नहीं है तो-

बंध की लंबाई शोमेकर और स्टीवेन्सन फॉर्मूला द्वारा दी गई है बंध की लंबाई = $r_A + r_B - 0.09 (X_A - X_B)$

बंध की लंबाई को प्रभावित करने वाले कारक:-

- (a) Δ विद्युतऋणात्मक:- बंध लंबाई $\propto \frac{1}{\Delta EN}$ (जबकि B.E. $\propto \Delta EN$)



- (b) बंध कोटि या बंध की संख्या:-

$$\text{बंध की लंबाई} \propto \frac{1}{\text{बंध कोटि या बंध की संख्या}}$$

बंध ऊर्जा $\propto$ बंध की संख्या

e.g.



बंध लम्बाई

1.54 Å

1.34 Å

1.20 Å

बढ़ते क्रम में

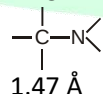
बंध ऊर्जा

80

140

180-200 k.Cal.

बढ़ते क्रम में



- (c) अनुनाद :- (अनुनाद होने के कारण बंध की लंबाई प्रभावित होती है)

eg.1. बेंजीन

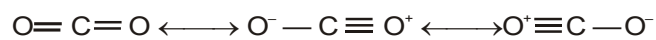


C-C बंध की लंबाई 1.54 Å

C=C बंध की लंबाई 1.34 Å

लेकिन C-C के बीच एकल या द्विबंध की लंबाई = 1.39 Å है

उदाहरण के लिए CO₂ में 2 C-O की बंध लंबाई 1.15 Å है CO₂ में अनुनाद निम्न प्रकार से होता है-



बंध की लंबाई = 1.15 Å (द्वि और त्रिबंध के बीच)

(d) संकरण: — बंध की लंबाई $\propto \frac{1}{s - \text{गुणधर्म}}$

उदाहरण	यौगिक	संकरण	बंध लम्बाई
बढ़ते s-गुणधर्म ↓	एथेन	sp^3-sp^3	1.54 Å
	>C-C=	sp^3-sp^2	1.51 Å
	$\text{>C-C}\equiv\text{C}$	sp^3-sp	1.47 Å
	C=C-C=C	sp^2-sp^2	1.46 Å
	$\text{C=C-C}\equiv\text{C}$	sp^2-sp	1.42 Å
	$\text{C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C}$	$sp-sp$	1.37 Å

(II) आबंध कोण:- किन्हीं दो आसन्न आबंधों के बीच के कोण को आबंध कोण कहते हैं। इसे डिग्री (°), मिनट (') और सेकंड (") में दर्शाया जाता है

आबंध कोण को प्रभावित करने वाले कारक (Factors affecting the bond angle)–

(a) बंधों की संख्या: बंध कोण $\propto$ बंधों की संख्या (बंध कोटि)



(b) संकरण: —

केस-I: जब संकरण और बंधित परमाणु समान होते हैं, केंद्रीय परमाणु और एकाकी युग्म भिन्न होते हैं तो

$$\text{बंध कोण} \propto \frac{1}{\text{एकाकी } e^- \text{ युग्म की संख्या}}$$

उदाहरण :-

CH_4	NH_3	H_2O
sp^3	sp^3	sp^3
बंध कोण 109°	$> 107^\circ$	$> 105^\circ$
शून्य l.p.	एक l.p.	दो l.p.

केस-II: जब संकरण समान होता है, तो बंधित परमाणु एक ही होते हैं एकाकी युग्म समान होता है लेकिन केंद्रीय परमाणु भिन्न होता है। फिर बंध कोण केंद्रीय परमाणु की विद्युतऋणात्मकता पर निर्भर करता है।

उदाहरण:-

NH_3	PH_3	AsH_3
बंध कोण 107°	93°	91°

- केंद्रीय परमाणु की विद्युतऋणात्मकता कम हो रही है
- बंध कोण घट जाएगा

केस-III: जब संकरण समान होता है, एकाकी युग्म समान होता है, केंद्रीय परमाणु समान होता है, बंधित परमाणु भिन्न होते हैं।

संकरण	भिन्न बंधित परमाणु	बंध कोण
sp^3	OF_2	$103^\circ - 105^\circ$
sp_3	Cl_2O	$109^\circ - 111^\circ$
sp_3	Br_2O	$116^\circ - 118^\circ$

$$\text{बंध कोण} \propto \frac{1}{\text{बंधित परमाणु की विद्युत ऋणात्मकता}} \propto \text{बंधित परमाणु का आकार}$$

(III) बंध ऊर्जा (BE) :- बंध ऊर्जा को इस प्रकार परिभाषित किया जा सकता है—

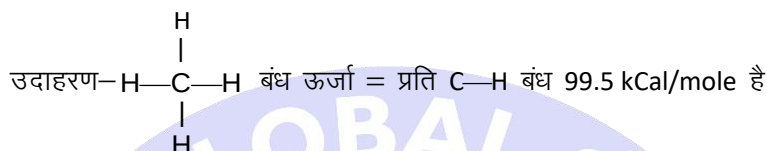
- (a) **बंध निर्माण ऊर्जा** :- किसी भी बंध के बनने पर मुक्त ऊर्जा को बंध निर्माण ऊर्जा या बंध ऊर्जा के रूप में जाना जाता है।
 (b) **बंध वियोजन ऊर्जा**:- किसी भी बंध को अलग करने के लिए आवश्यक ऊर्जा को बंध वियोजन ऊर्जा के रूप में जाना जाता है।

मुक्त ऊर्जा की गणना वियोजन ऊर्जा की तुलना में अधिक कठिन है इसलिए बंध की वियोजन ऊर्जा की गणना की जाती है और इसे बंध ऊर्जा या बंध निर्माण ऊर्जा के रूप में माना जाता है।

केस- I: द्विपरमाणुक अणु में:-
 बंध ऊर्जा = बंध वियोजन ऊर्जा

जैसे $N_2 > O_2 > H_2 > F_2$

केस- II: बहुपरमाणुक अणु के लिए:-
 बंध ऊर्जा $\propto$ बंध वियोजन ऊर्जा



CH₄ बंध वियोजन ऊर्जा को प्रति C—H की बंध ऊर्जा के सैद्धांतिक मान नीचे दिए गए हैं-

D (CH ₃ —H) =	102 kCal/mole
D (CH ₂ —H) =	105 kCal/mole
D (CH—H) =	108 kCal/mole
D (C—H) =	83 kCal/mole

$$\text{अतः मीथेन में बंध ऊर्जा E प्रति C—H बंध} = \frac{398}{4} = 99.5 \text{ kCal/mol}$$

आबंध वियोजन ऊर्जा (4) संकरण की स्थिति से संबंधित है।

आबंध ऊर्जा को प्रभावित करने वाले कारक :-

- (a) Δ विद्युतऋणात्मकता (ΔEN) (b) आबंध कोटि (c) परमाणु आकार
 (d) बंध ध्रुवीयता (e) अनुनाद (f) संकरण
 (g) एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म

(a) **Δ विद्युतऋणात्मकता:** बंध ऊर्जा $\propto \Delta E_N$

उदाहरण के लिए $HF > HCl > HBr > HI$

(b) **बंध कोटि:** बंध ऊर्जा $\propto$ बंध कोटि

उदाहरण के लिए $\begin{array}{ccc} C-C & < & C=C & < & C\equiv C \\ 79 \text{ kCal} & & 143.3 \text{ kCal} & & 199.0 \text{ kCal} \end{array}$

(c) **परमाणु आकार:** — बंध ऊर्जा $\propto \frac{1}{\text{परमाणु आकार}}$

उदाहरण के लिए $C\equiv C < C\equiv N < N\equiv N$

अपवाद :- हैलोजन समूह के मामले में, बंध ऊर्जा का क्रम है-

$Cl-Cl > Br-Br > F-F > I-I$

उच्च इलेक्ट्रॉन घनत्व और F परमाणुओं के छोटे आकार के कारण, दो F परमाणुओं के बीच प्रतिकर्षण, बंध ऊर्जा को कम करता है।

अन्य उदाहरण $S-S > O-O$ और $C-C > Si-Si > Ge-Ge$ (बंध ऊर्जा का घटता क्रम)

(d) **बंध ध्रुवणता:** बंध ऊर्जा $\propto$ ध्रुवणता

उदाहरण के लिए $H-F > H-Cl > H-Br > H-I$

(e) **अनुनाद:** अनुनाद के कारण बंध ऊर्जा बढ़ जाती है

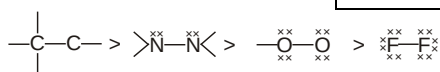
उदाहरण के लिए बेंजीन बंध में C—C की ऊर्जा C = C के π इलेक्ट्रॉनों के कारण बढ़ जाती है।

(f) **संकरण** :- बंध ऊर्जा $\propto$ संकर कक्षकों में s-गुण।

उदाहरण के लिए $sp-sp > sp^2-sp^2 > sp^3-sp^3$

s. गुण- 50% 33.3% 25%

(g) इलेक्ट्रॉनों का एकाकी युग्म :- आबंध ऊर्जा $\propto \frac{1}{\text{एकाकी } e^- \text{ युग्म की संख्या}}$



F और O परमाणुओं का आकार छोटा होता है इसलिए उनकी बंध ऊर्जा उच्च (छोटी परमाणु त्रिज्या) होनी चाहिए, लेकिन यह वास्तव में F और O परमाणुओं पर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की एकाकी युग्म के कारण कम है, जो F—F और —O—O एक दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं।



SPOT LIGHT

- एक द्विपरमाणुक अणु की बंध ऊर्जा संबंधित गैसीय परमाणुओं को बनाने के लिए द्विपरमाणुक गैसीय अणु के एक मोल को अलग करने के लिए एन्थैल्पी परिवर्तन है।
- बंध के एक मोल को तोड़ने और गैसीय अवस्था में बंधे परमाणुओं को अलग करने के लिए आवश्यक ऊर्जा की मात्रा को बंध वियोजन ऊर्जा के रूप में जाना जाता है।
- आबंधित कक्षकों के बीच के औसत कोण को आबंध कोण θ के रूप में जाना जाता है।
- बंध की लंबाई को दो बंध परमाणुओं के नाभिक के केंद्रों के बीच की औसत दूरी के रूप में परिभाषित किया जा सकता है।

अनुनाद (Resonance):

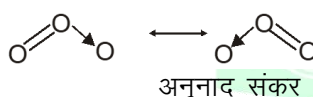
- अनुनाद की अवधारणा को हाइजेन बर्ग (1920) द्वारा पेश किया गया था, और बाद में कुछ अणुओं के गुणों की व्याख्या करने के लिए पॉलिंग और इंगोल्ड द्वारा विकसित किया गया था,
- यह पाया गया है कि कुछ यौगिकों के देखे गए गुणों को एक लुईस संरचना लिखकर संतोषजनक ढंग से समझाया नहीं जा सकता है। तब माना जाता है कि अणु में कई संरचनाएँ होती हैं, जिनके द्वारा से प्रत्येक अणु के अधिकांश गुणों की व्याख्या कर सकते हैं लेकिन कोई भी अणुओं के सभी गुणों की व्याख्या नहीं कर सकते हैं। वास्तविक संरचना इन सभी योगदान संरचनाओं के बीच में है और इसे अनुनाद संकर कहा जाता है और विभिन्न व्यक्तिगत संरचनाओं को अनुनादी संरचनाएं या विहित रूप (कनोनिकल संरचना) कहा जाता है। तथा इस घटना को अनुनाद कहा जाता है।



SPOT LIGHT

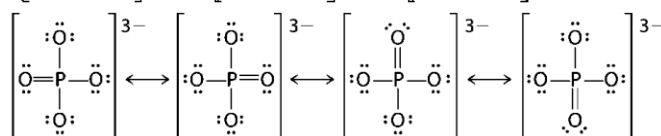
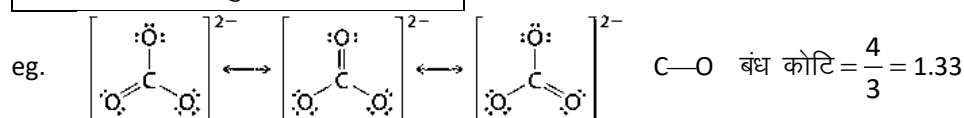
- अनुनाद संरचना का स्वतंत्र अस्तित्व नहीं होता।

- आइए ओजोन में अनुनाद की चर्चा करें, इसकी अनुनादी संरचना के अनुसार इसका एक एकल बंधन (O—O = 1.48Å) होना चाहिए, लेकिन प्रयोगों से पता चलता है कि दोनों बंध समान हैं जो कि इसके अनुनाद संकर द्वारा सिद्ध किया जा सकता है जैसा कि नीचे दर्शाया गया है।

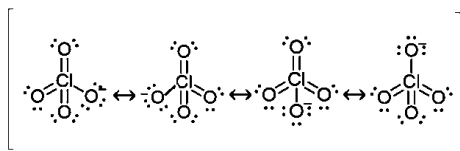


बहुपरमाणुक अणु या आयन में बंध क्रम की गणना करने के लिए निम्नलिखित सूत्र का उपयोग करें:

$$\text{बंध कोटि} = \frac{\text{अणु में कुल बंधों की संख्या}}{\text{अनुनादी संरचनाएं}}$$



P—O बंध कोटि = $\frac{5}{4} = 1.25$



$$\text{Cl}-\text{O} \text{ बंध कोटि} = \frac{7}{4} = 1.75$$

धात्विक बंध (Metallic bond):-

- धात्विक ठोस के घटक कण धातु के परमाणु होते हैं जो धात्विक बंध द्वारा एक साथ बंधे होते हैं।
- धातु बंध की प्रकृति की व्याख्या करने के लिए लोरेन्ज ने एक सरल सिद्धांत प्रस्तावित किया जिसे इलेक्ट्रॉन गैस मॉडल या इलेक्ट्रॉन समुद्री मॉडल के रूप में जाना जाता है।
- एक धातु परमाणु में दो भाग होते हैं, संयोजकता इलेक्ट्रॉन और शेष भाग (नाभिक और आंतरिक कोश) को कर्नेल कहा जाता है।
- धातु परमाणुओं के कर्नेल जालक में जगह घेर लेते हैं जबकि कर्नेल के बीच की जगह संयोजकता इलेक्ट्रॉनों द्वारा घेर ली जाती है।
- कम आयनन ऊर्जा के कारण धातु परमाणुओं के संयोजकता इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा प्रबलता से बंधे नहीं रहते हैं। इसलिए, इलेक्ट्रॉन एक कर्नेल के प्रभाव क्षेत्र को छोड़कर दूसरे कर्नेल के प्रभाव में आ जाते हैं। इस प्रकार इलेक्ट्रॉन स्थानीयकृत नहीं होते बल्कि गतिशील होते हैं।
- कर्नेल को एक साथ रखने वाले कर्नेल और गतिशील इलेक्ट्रॉनों के बीच एक साथ आकर्षण बल को धात्विक बंध के रूप में जाना जाता है।

धातुओं के गुण और इलेक्ट्रॉन समुद्र (sea) मॉडल द्वारा उनकी व्याख्या (Properties of metals and their explanation by electron sea model):-

1. धात्विक चमक (Metallic lustre):-

- यह स्थानीयकृत गतिशील इलेक्ट्रॉनों की उपस्थिति के कारण है।
- ये शिथिल बंधित इलेक्ट्रॉन आपतित प्रकाश की फोटॉन ऊर्जा के कारण कंपन करते हैं और तुरंत ऊर्जा निष्कासित करते हैं, जिससे चमक उत्पन्न होती है।

2. विद्युत चालकता (Electrical conductivity):-

- यह गतिशील इलेक्ट्रॉनों के कारण है।
- ये इलेक्ट्रॉन सभी दिशाओं में समान रूप से गति करते हैं।
- एक धातु में विद्युत विभव लागू करते समय, इलेक्ट्रॉनों का धनात्मक इलेक्ट्रोड की ओर एक निर्देशित प्रवाह होगा।
- इलेक्ट्रॉनों का निर्देशित प्रवाह विद्युत प्रवाह को एक बिंदु से दूसरे बिंदु तक ले जाता है और इसलिए, इन धातुओं को अच्छा चालक माना जाता है।

3. तापीय चालकता (Electrical conductivity):-

- इसे इलेक्ट्रॉन गैस मॉडल के आधार पर भी समझाया जा सकता है।
- धातु को गर्म करने पर इलेक्ट्रॉन की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है और आपस में टकराकर फैलती है।

4. आघातवर्धनीयता और तन्यता (Electrical conductivity):-

- यह गुण धातु बंध की अदिशात्मक प्रकृति के कारण है।
- मूल रूप से एक विकृत बल लागू होने पर कर्नेल एक दूसरे पर फिसल सकते हैं।

5. उच्च तन्यता क्षमता (Electrical conductivity):-

यह धनावेशित कर्नेल और गतिशील संयोजकता इलेक्ट्रॉनों के कारण होती है।



DETECTIVE MIND

- प्रबल धातु बंध कर्नेल के छोटे आकार के पक्षधर हैं।
- बंध सिद्धांत धातु प्रकृति से संबंधित है।
- विभिन्न बंधों की सापेक्ष क्षमता इस प्रकार है
आयनिक बंध > सहसंयोजक बंध > धात्विक बंध > H-बंध > वान्डरवाल बंध



SPOT LIGHT

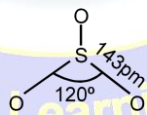
- आयनिक यौगिकों के जलयोजन में उष्मा का निष्कासन, आकर्षक बलों का दुर्बल होना और आयनों में पृथक्करण शामिल है
- कई आयनिक क्रिस्टल जल में घुल जाते हैं क्योंकि जल में घुलने के कारण क्रिस्टल जालक में अंतःक्रियात्मक आकर्षण कम कर देता है।
- हाइड्रोजन आबंध प्रोटीन की द्वितीयक संरचना को स्थायी करता है।
- समइलेक्ट्रॉनिक आण्विक यौगिकों में समान आण्विक कक्षा और समइलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत के अनुसार समान संरचना होती है।
- अपररूपता (एलोट्रोपी) एक शब्द है जिसका उपयोग तब किया जाता है जब एक और एक ही पदार्थ एक से अधिक रूपों में क्रिस्टलीकृत हो सकते हैं।
- SO_2 में $p\pi - p\pi$ आबंध तथा $p\pi - d\pi$ आबंध होता है, जो ऑक्सीजन के भरे p कक्षकों के सल्फर के रिक्त $3d$ कक्षकों के अतिव्यापन के कारण होता है।
- H_2SO_3 दो रूपों में उपस्थित है जो हमेशा एक दूसरे के साथ साम्य में होते हैं



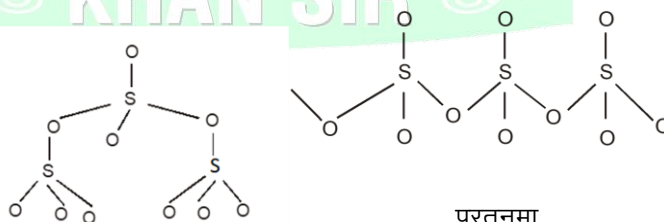
(असममित सल्फ्यूरस अम्ल)

(सममितीय सल्फ्यूरस अम्ल)

- $\text{S}-\text{H}$ बंध युक्त असममित रूप H_2SO_3 के अपचायक गुण की व्याख्या करता है।
- H_2SO_3 अर्थात् SO_3^{2-} के ऋणायन में एक पिरामिड संरचना होती है जिसमें sp^3 संकरण में S परमाणु होता है और सभी $\text{S}-\text{O}$ बंध समान बंध लंबाई (134 pm) के होते हैं।
- गैस अवस्था में, SO_3 एक त्रिकोणीय समतलीय अणु है जिसमें सल्फर परमाणु sp^2 संकरण अवस्था में होता है



- सभी $\text{S}-\text{O}$ बंधों की तुल्यता और 143 pm की छोटी $\text{S}-\text{O}$ दूरी को ध्यान में रखते हुए, SO_3 को एक अनुनाद संकर माना जा सकता है जिसमें $p\pi-p\pi$, $\text{S}-\text{O}$ बंध के साथ अतिरिक्त $p\pi-p\pi$ भी शामिल है।
- ठोस अवस्था में, SO_3 अधिक स्थिर परत संरचना के रूप में दिखाया गया है।



रिंग संरचना

परतनुमा
संरचना



QUICK FOLLOW UP

रासायनिक बंध और आण्विक संरचना

रासायनिक बंध, बंध के प्रकार, सिद्धांत

- **रासायनिक बंध के सिद्धांत (कोसेल-लुईस अवधारणा)**
परमाणु या तो एक परमाणु से दूसरे परमाणु में संयोजक इलेक्ट्रॉनों के स्थानांतरण द्वारा या अपने संयोजकता कोश (अष्टक नियम) में एक अष्टक रखने के लिए संयोजक इलेक्ट्रॉनों को साझा करके संयोजित हो सकते हैं।
- **बंध के प्रकार**
 - **आयनिक या विद्युत संयोजक बंध:** धनात्मक और ऋणात्मक आयनों के बीच प्रबल स्थिर वैद्युत आकर्षण बल।
 - **सहसंयोजक बंध:** इलेक्ट्रॉनों के आपसी साझा से बनने वाले बंध।
 - **उपसहसंयोजक बंध:** बंध तब बनता है। जब एक परमाणु इलेक्ट्रॉनों की एक युग्म दान करता है जबकि अन्य इसे साझा करते हैं।
 - **हाइड्रोजन बंध:** आकर्षक बल जो H- परमाणुओं को दुसरे अणु के विद्युत ऋणात्मक परमाणु से सीधे जोड़ता है।
- **बंध पैरामीटर**
 - **बंध लम्बाई:** बंध आकार $\propto$ परमाणु का आकार, बंध लम्बाई $\propto \frac{1}{\text{बंध क्रम}}$
 - **बंध कोण:** एक अणु/संकुल आयन में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर बंध इलेक्ट्रॉन युग्म वाले कक्षकों के बीच का कोण।
 - **बंध एन्थैल्पी:** गैसीय अवस्था में दो परमाणुओं के बीच एक विशेष प्रकार के बंध को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा की मात्रा।
 - **बंध क्रम:** सहसंयोजक यौगिक में दो परमाणुओं के बीच बनने वाले बंधों की संख्या।
- **% आयनिक गुण:** प्रतिशत आयनिक गुण $\propto \frac{\text{बंध का वास्तविक द्विध्रुव आघूर्ण}}{\text{शुद्ध आयनिक बंध का द्विध्रुव आघूर्ण}} \times 100$
- **पॉलिंग समीकरण का उपयोग करके प्रतिशत आयनिक गुण की गणना भी की जा सकती है = $18(X_A - X_B)^{1.4}$**
हन्नाय और स्मिथ समीकरण : $= 16(X_A - X_B) + 3.5(X_A - X_B)^2$

सहसंयोजक बंध के सिद्धान्त

- **VSEPR सिद्धान्त**
 - निहलोम और गिलेस्पी
 - एक अणु का आकार केंद्रीय परमाणु के चारों ओर संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म (आबंधित या प्रतिआबंधित) की संख्या पर निर्भर करता है।
 - इलेक्ट्रॉन युग्म रिक्त स्थान पर उपस्थित हो जाते हैं जो प्रतिकर्षण को कम करते हैं।
 - इलेक्ट्रॉन युग्मों की प्रतिकारक अंतःक्रिया क्रम में घटती जाती है: $lp - lp > lp - bp > bp - bp$
- **आण्विक कक्षक सिद्धान्त**
 - F. हुण्ड और R.S. मुल्लिकन
 - आण्विक कक्षाएँ परमाणु कक्षाओं के रेखीय संयोजन से बनती हैं।
 - जब दो परमाणु कक्षक आपस में जुड़ते हैं तो वे कम ऊर्जा का एक आबंधन आण्विक कक्षक और उच्च ऊर्जा का एक प्रतिआबंध आण्विक कक्षक बनाते हैं।
 - आण्विक कक्षाएँ ऑफबाउ सिद्धांत के अनुसार भरी जाती हैं।
 - अणु का स्थायित्व: यदि $N_b > N_a$ अणु स्थायी है और यदि $N_b < N_a$ अणु अस्थायी है।

संयोजक बंध सिद्धान्त (पॉलिंग)

एक सहसंयोजक बंध दो परमाणुओं के संयोजकता कोश के एकल व्याप्त परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन से बनता है।

संकरण

- **sp संकरण**
आकार: रेखीय
उदाहरण: BeCl_2 , C_2H_2
बंध कोण: 180°
- **sp² संकरण**
आकार: त्रिकोणीय समतलीय
उदाहरण: BCl_3 , C_2H_4
बंध कोण: 120°
- **sp³ संकरण**
आकार: चतुष्फलकीय
उदाहरण: CH_4 (बंध कोण: $109^\circ 28'$)
 NH_3 (बंध कोण: 107°)
 H_2O (बंध कोण: 104.5°)
- **sp³d संकरण**
आकार: पिरामिडिय त्रिकोणीय
उदाहरण: PF_5 , PCl_5
बंध कोण: 120° और 90°
- **sp³d² संकरण**
आकार: अष्टफलकीय
उदाहरण: SF_6 , UF_6 , TeF_6
बंध कोण: 90°
- **sp³d³ संकरण**
आकार: पंचकोणीय द्विपिरामिडल
उदाहरण: IF_7 , XeF_6
बंध कोण: 72° और 90°