Chapter-4

रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना

(Chemical Bonding and Molecular Structure)

पाठ्य-पुस्तक के प्रश्नोत्तर

प्रश्न 4.1. रासायनिक आबंध के बनने की व्याख्या कीजिए।

उत्तर—रासायनिक आबंध—समान तथा भिन्न तत्त्वों के परमाणु आपस में मिलकर **रासायनिक आबंध** बनाते हैं। इस प्रकार बने रासायनिक आबंधों को विभिन्न सिद्धांतों द्वारा वर्णित किया गया है। जब समान या भिन्न तत्त्वों के परमाणु संयोग करते हैं, तब वे अपने संयोजी कोश में अष्टक पूरा करते हैं। अष्टक पूरा करके तत्त्व आदर्श गैस के विन्यास को ग्रहण करते हैं। ऐसा परमाणु या तो इलेक्ट्रॉन का साझा करते हैं या दान करते हैं। एक अन्य सिद्धांत के अनुसार, जब परमाणु आबंध बनाते हैं, तब प्रक्रम का ऊर्जा स्तर निम्नतम होता है, जिससे स्थाइत्व ग्रहण होता है।

प्रश्न 4.2. निम्नलिखित तत्त्वों के परमाणुओं के लूइस बिंदु प्रतीक लिखिए-

Mg, Na, B, O, N, Br

उत्तर—Mg, Na, B, O, N, Br

प्रश्न 4.3. निम्नलिखित परमाणुओं तथा आयनों के लूइस बिंदु प्रतीक लिखिए-

S और S^{2-}, Al तथा Al^{3+}, H तथा H^-

उत्तर—

:Si: और :Si:$^{2-}$

•Al• और Al^{3+}

H• और :H^-

प्रश्न 4.4. निम्नलिखित अणुओं तथा आयनों की लूइस संरचनाएँ लिखिए-

$H_2S, SiCl_4, BeF_2, CO_3^{2-}$, HCOOH

उत्तर—H:S:H या H–S–H

:F:Be:F: या :F – Be – F:

प्रश्न 4.5. अष्टक नियम को परिभाषित कीजिए तथा इस नियम के महत्त्व और सीमाओं को लिखिए।

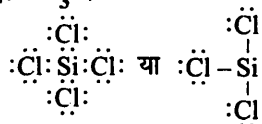
उत्तर—अष्टक नियम के अनुसार—परमाणुओं का संयोजन संयोजक, इलेक्ट्रॉनों के एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरण के द्वारा या संयोजक इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन के द्वारा होता है। इस प्रक्रिया में परमाणु अपने संयोजकता कोश में अष्टक प्राप्त करते हैं। यह **अष्टक नियम** कहलाता है।

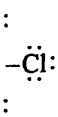
अष्टक नियम की उपयोगिता—परमाणु अपने संयोजी कक्ष में आठ इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर स्थाइत्व ग्रहण करते हैं। अत: ये रासायनिक रूप से असक्रिय होते हैं।

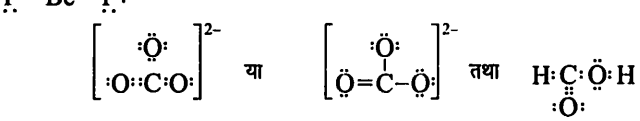
$$Ne = 10 = 2, 8$$
$$Ar = 18 = 2, 8, 8$$
$$Kr = 36 = 2, 8, 18, 8$$
$$Xe = 54 = 2, 8, 18, 18, 8$$
$$Rn = 86 = 2, 8, 18, 32, 18, 8$$

आवर्त सारणी के दूसरे तत्त्व जो संयोजी कक्षों में आठ से कम इलेक्ट्रॉन रखते हैं, रासायनिक सक्रिय है। अत: जिनके संयोजी इलेक्ट्रॉन आठ से कम होते हैं, वे संक्रिय होते हैं।

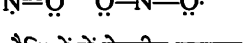
अष्टक नियम की सीमाएँ : (i) केन्द्रीय परमाणु का अपूर्ण अष्टक : कुछ यौगिकों में केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या आठ से कम होती है; जैसे—H:H, Li:Cl, H:Be:H



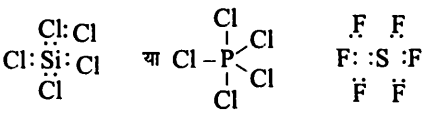




(ii) विषम इलेक्ट्रॉन अणु : वे अणु जिनमें इलेक्ट्रॉनों की कुल संख्या विषम होती है; वे सभी परमाणु अष्टक नियम का पालन नहीं कर पाते हैं।



(iii) प्रसारित अष्टक—इन तत्त्वों के अनेक यौगिकों में केन्द्रीय परमाणु के चारों ओर आठ से अधिक इलेक्ट्रॉन होते हैं, इसे **प्रसारित अष्टक** कहते हैं।



(iv) उदासीन परमाणु से सम्बन्धित धनायनों एवं ऋणायनों के बनने की सरलता।

(v) धनायनों एवं ऋणायनों को ठोस मे व्यवस्थित होने की विधि अर्थात् क्रिस्टलीय यौगिक का जालक निर्मित होने की विधि।

प्रश्न 4.6. आयनिक आबंध बनाने के लिए अनुकूल कारकों को लिखिए।

उत्तर–आयनिक आबंध का विरचन मुख्य रूप से निम्न कारकों पर निर्भर करता है–

(i) किसी आयनिक यौगिक के स्थायित्व का गुणात्मक मान उस यौगिक के विरचन जालक एन्थैल्पी के ऊपर निर्भर करती है न कि गैसीय अवस्था में उस आयनिक स्पीशीज द्वारा ऑक्टेट प्राप्ति की दर पर।

(i) किसी आयनिक ठोस के एक मोल यौगिक को गैसीय अवस्था में संघटक आयनों में पृथक करने के लिए आवश्यक ऊर्जा को **जालक एन्थैल्पी** कहते हैं। यह मान अधिक होना चाहिए।

$$M^+(g) + X^-(g) \longrightarrow MX(g)$$

(iii) आयनिक आबंध निम्न आयनन एन्थैल्पी तथा अपेक्षाकृत निम्न इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी वाले तत्त्वों के बीच सरलता से बनते हैं।

$$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$$

जैसे—Na, K, Mg, Ca आदि।

(iv) उदासीन परमाणु से सम्बन्धित धनायनों एवं ऋणायनों के बनने की सरलता।

(v) धनायनों एवं ऋणायनों की ठोस में व्यवस्थित होने की विधि।

प्रश्न 4.7. निम्नलिखित अणुओं की आकृति की व्याख्या वी० एस० ई० पी० आर० सिद्धांत के अनुरूप कीजिए–

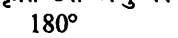
$BeCl_2$, BCl_3, $SiCl_4$, AsF_5, H_2S, PH_3

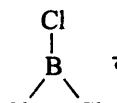
उत्तर—वी० एस० ई० पी० आर० सिद्धांत के अनुसार, यदि केन्द्रीय परमाणु दूसरे परमाणुओं से (आबंध इलेक्ट्रॉन युग्म या एकाकी युग्मों) से जुड़ा है, तब उनमें प्रतिकर्षण अलग-अलग होगा, जिसके कारण अणुओं की आकृति भिन्न होगी।

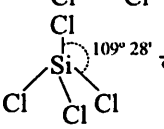
इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ निम्नलिखित क्रम में घटती हैं–

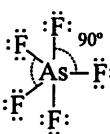
एकाकी युग्म—एकाकी युग्म > एकाकी युग्म – आबंधी युग्म > आबंधी युग्म – आबंधी युग्म।

किसी अणु की आकृति उस अणु पर उपस्थित एकाकी युग्म की संख्या पर निर्भर करती है।

$BeCl_2$ रेखीय  कोई एकाकी युग्म नहीं है।

BCl_3 त्रिकोणीय समतली  कोई एकाकी युग्म नहीं है।

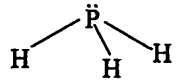
$SiCl_4$ चतुष्फलकीय  कोई एकाकी युग्म नहीं है।

AsF_5 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी  कोई एकाकी युग्म नहीं है।

H_2S की आकृति—यदि सभी युग्मीत इलेक्ट्रॉन आबंधी हैं, तब आकृति चतुष्फलकीय होगी; परन्तु दो एकाकी युग्म सल्फर परमाणु पर उपस्थित हैं। अत: H_2S की आकृति कोणीय है।

H_2S

PH_3



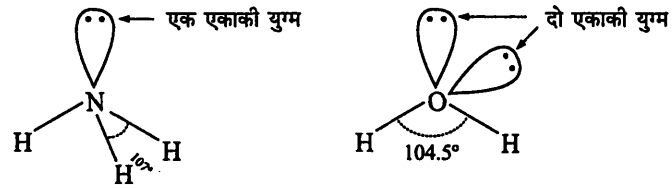
त्रिकोणीय द्विपिरामिड

PH_3 अणु में P परमाणु पर एक एकाकी युग्म उपस्थित होने के कारण पिरामिड आकृति बनाता है।

प्रश्न 4.8. यद्यपि NH_3 तथा H_2O दोनों अणुओं की ज्यामिति विकृत चतुष्फलकीय होती है, तथापि जल में आबंध कोण अमोनिया की अपेक्षा कम होता है। विवेचना कीजिए।

उत्तर—NH_3 तथा H_2O में sp^3 संकरण होता है। अत: इन अणुओं की आकृति चतुष्फलकीय होनी चाहिए; परन्तु NH_3 में एक एकाकी युग्म N परमाणु पर उपथित होता है, जबकि H_2O अणु में ऑक्सीजन परमाणु पर दो एकाकी युग्म होते हैं।

वी० एस० ई० पी० आर० सिद्धांत के अनुसार H_2O में एकाकी युग्मों में प्रतिकर्षण अधिक होता है।



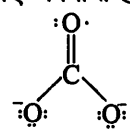
दो एकाकी युग्मी इलेक्ट्रॉन में प्रतिकर्षण अधिक होने के कारण कोण घटकर 104.5° हो जाता है।

प्रश्न 4.9. आबंध प्रबलता को आबंध कोटि के रूप में आप किस प्रकार व्यक्त करेंगे?

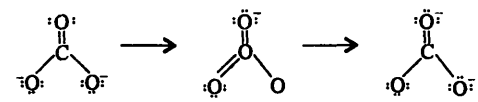
उत्तर—आबंध प्रबलता, आबंध कोटि के अनुक्रमानुपाती होती है अर्थात् आबंध प्रबलता $\propto$ आबंध-कोटि।

प्रश्न 4.10. आबंध लंबाई की परिभाषा दीजिए।

उत्तर—कार्बन तथा ऑक्सीजन परमाणुओं के मध्य दो एकल आबंध तथा एक द्वि-आबंध वाली लूइस संरचना कार्बोनेट आयम की वास्तविक संरचना को निरूपित करने के लिए अपर्याप्त है; क्योंकि इसके अनुसार तीन कार्बन ऑक्सीजन आबंधों की लम्बाई भिन्न होनी चाहिए।

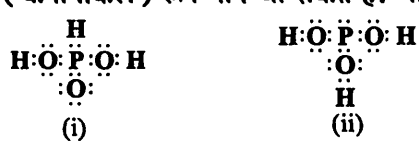


प्रयोगों के आधार पर कार्बन ऑक्सीजन आबंध लम्बाई समान है। अत: CO_3^{2-} आयन की संरचना संकरण प्रक्रण द्वारा अच्छी प्रकार से दशाई जा सकती है।



(I) (II) (III)

प्रश्न 4.12. नीचे दी गई संरचनाओं (1 तथा 2) द्वारा H_3PO_3 को प्रदर्शित किया जा सकता है। क्या ये दो संरचनाएँ H_3PO_3 के अनुसार संकर के विहित (केनॉनीकल) रूप माने जा सकते हैं? यदि नहीं, तो उसका कारण बताइए।

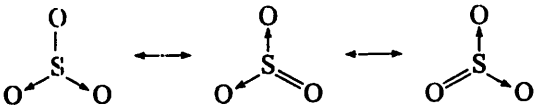


(i) (ii)

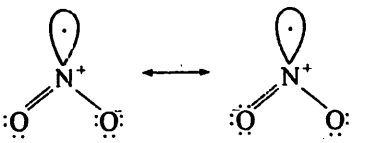
उत्तर—नहीं, संरचना (i) एवं (ii) H_3PO_3 के अनुसार संकर के विहित नहीं है; क्योंकि केवल परमाणु का स्थान बदला है।

प्रश्न 4.13. SO_3, NO_2 तथा NO_3^- की अनुनाद संरचनाएँ लिखिए।

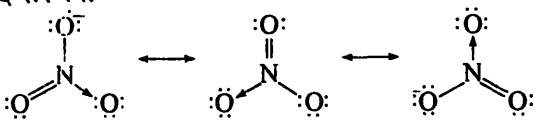
उत्तर—SO_3 की अनुनाद-संरचना—



NO_2 की अनुनाद संरचना–



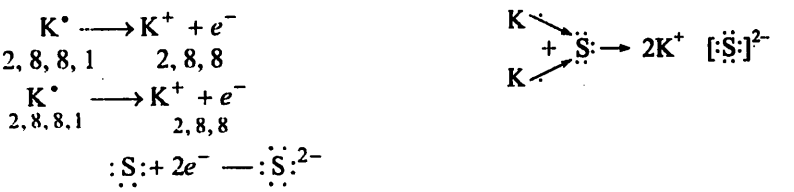
NO_3^- आयन की अनुनाद संरचना–



प्रश्न 4.14. निम्न परमाणुओं से इलेक्ट्रॉन स्थानांतरण द्वारा धनायनों तथा ऋणायनों में विरचन को लूइस बिंदु-प्रतीकों की सहायता से दर्शाइए–

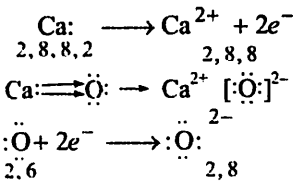
(क) K तथा S (ख) Ca तथा O (ग) Al तथा N

उत्तर—(क) K तथा S



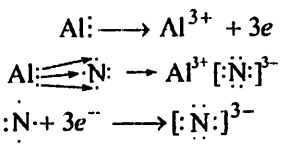
(ख) Ca तथा O

या



(ग) Al तथा N

या



प्रश्न 4.15. हालाँकि CO_2 तथा H_2O दोनों त्रिपरमाणुक अणु हैं, परंतु H_2O अणु की आकृति बंकित होती है, जबकि CO_2 की रैखिक आकृति होती है। द्विध्रुव आघूर्ण के आधार पर इसकी व्याख्या कीजिए।

उत्तर—CO_2 तथा H_2O दोनों त्रिपरमाणुक अणु हैं; परन्तु CO_2 अणु की रैखिक आकृति होती है, जबकि H_2O अणु की आकृति बंकित होती है। H_2O अणु का द्विध्रुव आघूर्ण 1.84 D होता है। H_2O अणु में O—H दो आबंध होते हैं। दोनों आबंधों की प्रकृति ध्रुवीय होती है। आबंध रेखीय न होने के कारण द्विध्रुव आघूर्ण दर्शाते हैं। इलेक्ट्रॉन में प्रतिकर्षण से आकृति बंकित होती है।

अणु में दो C═O आबंध ध्रुव प्रकृति के होते हैं; लेकिन दोनों का प्रभाव समान एवं विपरीत दिशा में होने के कारण निष्क्रिय हो जाता है; अत: CO_2 का अणु रेखीय अणु है।

प्रश्न 4.16. द्विध्रुव आघूर्ण के महत्त्वपूर्ण अनुप्रयोग बताएँ।

उत्तर—(i) आंबध की घूर्णता ज्ञात करने में–$\mu = e \times d$ का मान जितना अधिक होगा, द्विध्रुव आघूर्ण का मान उतना ही अधिक होगा। यह एकल घूर्णन आबंध पर लागू होता है; जैसे—HCl एवं HBr आदि। अघूर्ण अणु जैसे—H_2, O_2 एवं N_2 आदि द्विघूर्वण घूर्णता शून्य होता है; क्योंकि इन अणुओं में आवेश विभाजित नहीं होता है। अत: द्विघूर्ण अघूर्ण, ध्रुवीय एवं अध्रुवीय अणुओं में अन्तर स्पष्ट करता है।

(ii) आयनिक प्रतिशतता ज्ञात करने में–

उदाहरण— HCl में $\mu = 1.03$ D

यदि HCl 100% आयनिक है, तब प्रत्येक इकाई पर एक इकाई आवेश होगा अर्थात् $4.8 \times 10^{-10} + 5.4$

आबंध दूरी (H—Cl) = 1.275Å

∴100% आयनन गुणधर्म के लिए,

$$= 4.8 \times 10^{-10} \times 1.275 \times 10^{-8} = 6.12 \times 10^{-18} \text{ esu} = 6.12\text{ D}$$

$$\therefore \quad \text{आयनन प्रतिशत} = \frac{1.03}{6.12} \times 100\% = 16.83\%$$

(iii) अणुओं की आकृति ज्ञात करने में—अणुओं की आकृति ज्ञात करने में द्विध्रुव आघूर्ण महत्त्वपूर्ण गुणधर्म होता है। ऐसा अणु जिसमें तीन या अधिक परमाणु होते हैं; के लिए द्विध्रुव आघूर्ण महत्त्वपूर्ण है। यदि किसी अणु में एक या अधिक ध्रुव आबंध होते हैं और वह रेखीय नहीं है। यदि एक द्विध्रुव आघूर्ण होता है जैसा कि जल का अणु H_2O के लिए $\mu = 1.84$ D है और अमोनिया $\mu = 1.49$D होता है, के लिए आकृति बंकित होती है। जिन अणुओं में $\mu = 0$ होता है, वे अणु रेखीय आकृति के होते हैं। जैसे—CO_2, BF_3, CH_4 या CCl_4 आदि।

प्रश्न 4.17. विद्युत ऋणात्मकता को परिभाषित कीजिए। यह इलेक्ट्रॉन बधुंता से किस प्रकार भिन्न है?

उत्तर—विद्युत ऋणात्मकता—सहसंयोजी आबंध में किसी परमाणु की वह क्षमता जिसके कारण आबंधी इलेक्ट्रॉन को अपनी ओर आकर्षित करता है, **विद्युत-ऋणात्मकता** कहलाती है। विद्युत ऋणात्मकता अणु में परमाणु के इस गुणधर्म के दर्शाती है, जबकि इलेक्ट्रॉन लब्धि एकल परमाणु के गुणधर्म को दर्शाता है।

प्रश्न 1.18. ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध से आप क्या समझते हैं? उदाहरण सहित व्याख्या कीजिए।

उत्तर—ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध—सहसंयोजी आबंध से बँधे परमाणुओं की विद्युत ऋणात्मकता समान नहीं होती है; जैसे—HF अणु में इलेक्ट्रॉन F परमाणु की ओर अधिक होते हैं, क्योंकि इसकी विद्युत ऋणात्मकता अधिक होती है।

$H\!:\!\ddot{F}\!: \longrightarrow \overset{\delta^+}{H} : \overset{\delta^-}{F} : \longrightarrow \overset{\delta^+}{H} - \overset{\delta^-}{F}$ जहाँ δ^+ एवं δ^- आवेश क्षमता को दर्शाते हैं।

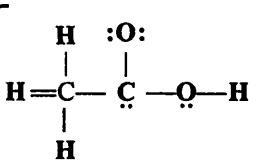
प्रश्न 4.19. निम्नलिखित अणुओं को आबंधों की बढ़ती आयनिक प्रकृति के क्रम में लिखिए–

LiF, K_2O, N_2, SO_2 तथा ClF_3

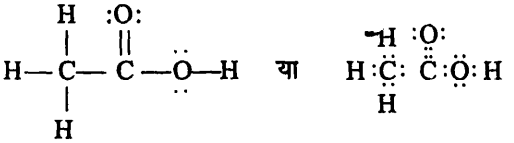
उत्तर—किसी अणु में यदि परमाणुओं में विद्युत ऋणात्मकता अन्तर अधिक होता है तो अणु अधिक आयनिक होता है।

अत: $N_2 < SO_2 < ClF_3 < K_2O < LiF$

प्रश्न 4.20. CH_3COOH की नीचे दी गई ढाँचा-संरचना सही है, परन्तु कुछ आबंध त्रुटिपूर्ण दर्शाए गए हैं। ऐसिटिक अम्ल की सही लुइस-संरचना लिखिए–



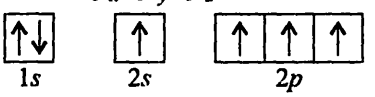
उत्तर—ऐसिटिक अम्ल की लूइस संरचना–



प्रश्न 4.21. चतुष्फलकीय ज्यामिति के अलावा CH_4 अणु की एक और संभव ज्यामिति वर्ग समतली है, जिसमें हाइड्रोजन के चार परमाणु एक वर्ग के चार कोनों पर होते हैं। व्याख्या कीजिए कि CH_4 की अणु वर्ग समतली नहीं होती है।

उत्तर—$C = 6 = 1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1 2p_y^1$

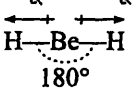
$= 1s^2, 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



कार्बन परमाणु sp^3 संकरण दर्शा सकता है, जिसकी संरचना चतुष्फलक होती है। इसमें चार हाइड्रोजन परमाणु कार्बन से बंधित होते हैं, यदि यह अणु वर्ग समतली आकृति दर्शाता है, तो संकरण dsp^2 होगा न कि sp^3।

प्रश्न 4.22. यद्यपि Be—H आबंध ध्रुवीय है, तथापि BeH_2 अणु का द्विध्रुव आघूर्ण शून्य है। स्पष्ट कीजिए।

उत्तर—BeH_2 अणु में Be परमाणु sp संकरण दर्शाता है। अत: BeH_2 अणु की आकृति रेखीय है। Be—H आबंध ध्रुवीय प्रकृति का है; क्योंकि Be एवं H परमाणु के विद्युत ऋणात्कता अन्तर अधिक है; परन्तु द्विध्रुव आघूर्ण अधिक अर्थात् शून्य है। दोनों आबंध एक-दूसरे के घूर्णन को समाप्त कर देते हैं।



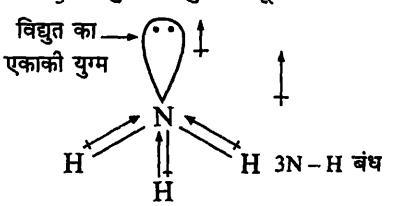
$\mu = 0$ (शून्य)

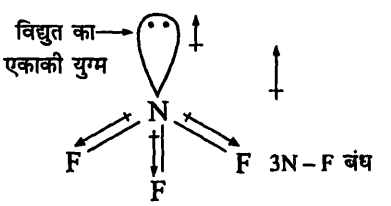
प्रश्न 4.23. NH_3 तथा NF_3 में किस अणु का द्विध्रुव-आघूर्ण अधिक है और क्यों?

उत्तर—NH_3 अणु का द्विध्रुव-आघूर्ण (1.46 D), NF_3 के द्विध्रुव-आघूर्ण (0.24 D) से बहुत अधिक है। N, F परमाणु की विद्युत ऋणात्मकता में अन्तर [4.0 – 3.0 = 1.0] है, जो कि N एवं H परमाणु के अन्तर [3 – 2.1 = 0.9] के बराबर है।

NH_3 में N—H आबंध घूर्णता समान दिशा में है, जबकि NF_3 में आबंध घूर्णता विपरीत दिशा में।

अत: NH_3 अणु में द्विध्रुव आघूर्ण अधिक है।

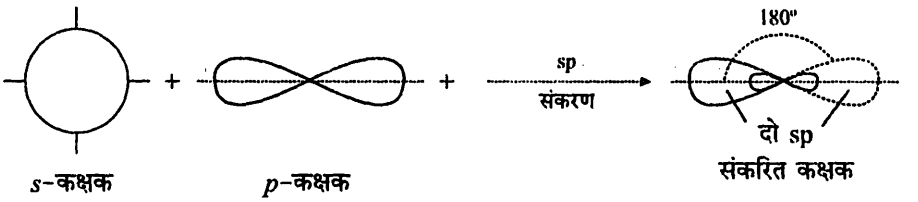




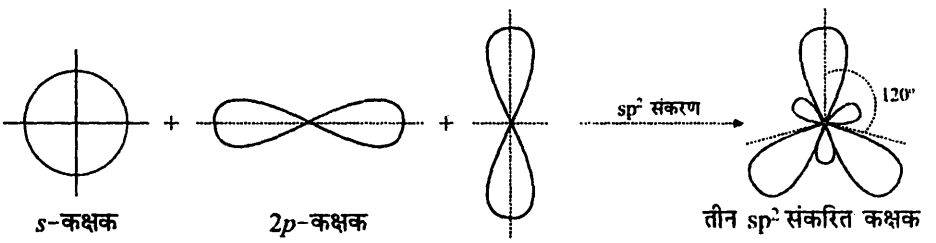
प्रश्न 4.24. परमाणु-कक्षकों के संकरण से आप क्या समझते हैं? sp, sp^2 तथा sp^3 संकर कक्षकों की आकृति का वर्णन कीजिए।

उत्तर—परमाणु-कक्षकों के संकरण-परमाणु कक्षक संयोजित होकर समतुल्य कक्षकों का समूह बनाते हैं। इन कक्षकों को **संकर कक्षक** कहते हैं। आबंध विरचन में परमाणु शुद्ध कक्षकों के स्थान पर संकरित कक्षकों का प्रयोग करते हैं, इस परिघटना को **संकरण** कहते हैं। लगभग समान ऊर्जा वाले कक्षकों के आपस में मिलकर ऊर्जा के पुनर्वितरण द्वारा समान ऊर्जा तथा आकार वाले कक्षकों को बनाने की प्रक्रिया को **संकरण** कहते हैं।

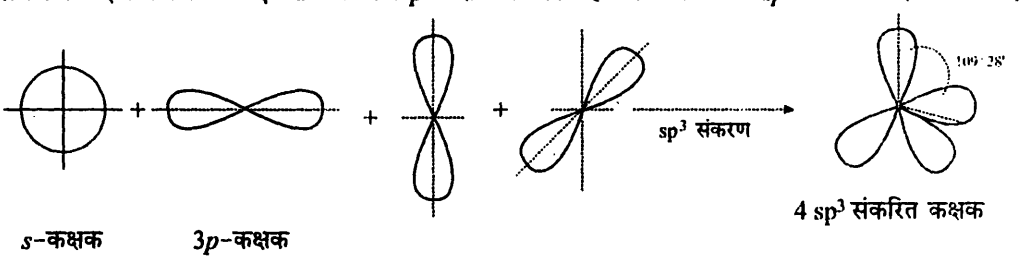
***sp* संकरण**—इस प्रकार के संकरण में एक *s* तथा एक *p* कक्षक संकरित होकर दो समान *sp* संकरण कक्षक बनाते हैं।



sp^2 संकरण—इस प्रकार के संकरण में एक *s* तथा दो *p* कक्षक संकरित होकर तीन समान sp^2 संकर कक्षक बनाते हैं।



sp^3 संकरण—इस संकरण में एक *s* तथा तीन *p* कक्षक संकरित होकर चार समान sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं।



प्रश्न 4.25. निम्नलिखित अभिक्रिया में Al परमाणु की संकरण अवस्था में परिवर्तन (यदि होता है, तो) को समझाइए-

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow AlCl_4^-$$

उत्तर—उपर्युक्त अभिक्रिया में संकरण में कोई परिवर्तन नहीं है।

प्रश्न 4.26. क्या निम्नलिखित अभिक्रिया के फलस्वरूप B तथा N परमाणुओं की संकरण अवस्था में परिवर्तन होता है-

$$BF_3 + NH_3 \longrightarrow F_3B.NH_3$$

उत्तर—BF_3 अणु में B परमाणु sp^2 संकरण दर्शाता है तथा NH_3 में N परमाणु sp^3 संकरण दर्शाता है। अभिक्रिया के बाद B परमाणु का संकरण sp^3 में बदल जाता है और N परमाणु का संकरण समान रहता है।

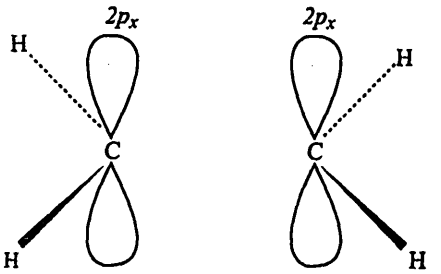
प्रश्न 4.27. C_2H_4 तथा C_2H_2 अणुओं में कार्बन परमाणुओं के बीच क्रमशः द्वि-आबन्ध तथा त्रि-आबंध के निर्माण को चित्र द्वारा स्पष्ट कीजिए।

उत्तर—त्रि-आबंध का बनना (एक 1σ तथा दो आबंध)—C_2H_2 अणु में *sp* संकरण होता है। इथाइन अणु के बनने में दोनों कार्बन परमाणु *sp* संकरण दर्शाते हैं। उन पर दो-दो संकरित ($2p_y$ तथा $2p_x$) कक्षक होते हैं।

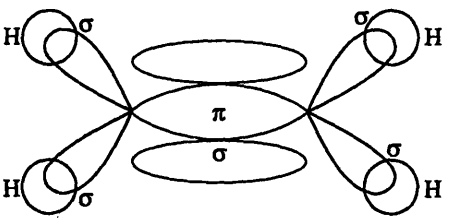
एक कार्बन परमाणु का *sp* संकर कक्षक दूसरे कार्बन परमाणु के *sp* संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा C—C सिग्मा आबंध बनाता है। बचे हुए संकरण कक्षक हाइड्रोजन के अर्धवृत्त 1*s* कक्षकों से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा सिग्मा आबंध बनाते हैं। दोनों कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित दो-दो असंकरित कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा दो पाई-आबंध बनाते हैं। इस प्रकार इथाइन में दो कार्बन परमाणुओं के बीच उपस्थित त्रि-आबंध, एक सिग्मा तथा दो पाई आबंधों से बना होता है।

C_2H_4 में द्वि-आबंध का बनना : एथीन अणु के बनने में कार्बन परमाणु का एक sp^2 संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापान द्वारा C—C सिग्मा आबंध बनाता है, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य दो sp^2 संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ sp^2-σ आबंध बनाते हैं। एक कार्बन परमाणु का असंकरित कक्षक $2p_x$ या $2p_y$ दूसरे कार्बन परमाणु के समान कक्षक के साथ पार्श्व अतिव्यापन द्वारा दुर्बल π आबंध बनाता है; जिसमें कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के तल के ऊपर तथा नीचे समान इलेक्ट्रॉन अभ्र होता है। इस प्रकार एथीन अणु में C—C के मध्य एक sp^2—sp^2 संकरित कक्षकों में सिग्मा ($\frac{\sigma}{c}$ आबंध तथा एक पाई π) आबंध 134 pm होती है, जो *p*-कक्षकों के मध्य होता है। संकरण में प्रयोग नहीं होते एवं अणु के तल के लंबवत् होते हैं।

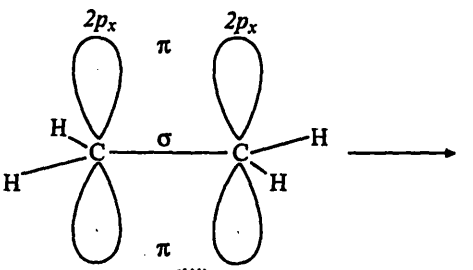
C—H आबंध में (sp^3 –*s*)सिग्मा (σ) आबंध की लम्बाई 108 pm होती है एवं H—C—H तथा H—C—C आबंध कोण क्रमशः 117.6° तथा 121° होता है।



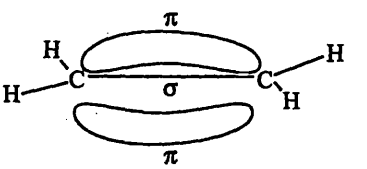
(i)



(ii)



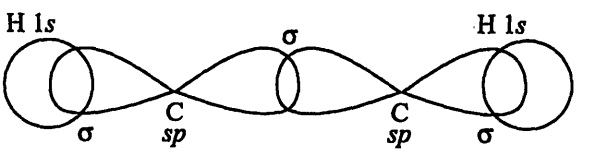
(iii)



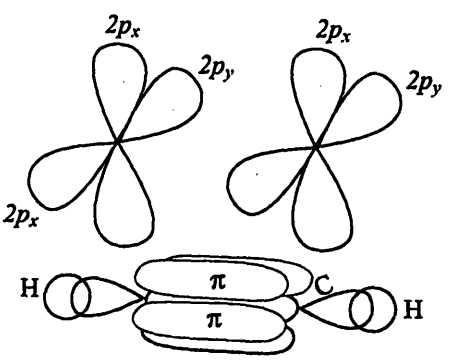
(iv)

(iii) और (iv) में द्विआबंध (एक σ एवं एक π) दो C—C आबंध के बीच बनता है।

(i) σ आबंध



(ii) π आबंध



प्रश्न 4.28. निम्नलिखित अणुओं में सिग्मा (σ) तथा पाई (π) आबंधों की कुल संख्या कितनी है?

(क) C_2H_2 **(ख) C_2H_4।**

उत्तर—(क) C_2H_2 अणु में कुल तीन सिग्मा (σ) आबंध (एक C—C आबंध एवं दो C—H आबंध में) और दो π आबंध (दोनों C—C परमाणुओं में) होते हैं।

(ख) C_2H_4 अणु में कुल पाँच सिग्मा आबंध (एक C—C एवं चार C—H आबंध) के बीच एवं एक π आबंध (कार्बन परमाणुओं) के मध्य होता है।

प्रश्न 4.29. *x*-अक्ष को अंतर्नाभिकीय अक्ष मानते हुए बताइए कि निम्नलिखित में कौन-से कक्षक सिग्मा (σ) आबंध नहीं बनाएँगे और क्यों?

(क) 1*s* तथा 1*s* **(ख) 1*s* तथा $2p_x$** **(ग) $2p_y$ तथा $2p_y$** **(घ) 1*s* तथा 3*s***

उत्तर—क्योंकि *x*-अक्ष अन्तरनाभिकीय अक्ष है तथा *y*-अक्ष, *x*-अक्ष पर लंबवत् होता है; इसलिए $2p_y$ और $2p_y$ परमाणु कक्षक एक-दूसरे से अतिव्यापन करते हैं।

अत: *p*-कक्षक, अतिव्यापन संख्या से करते हैं, जिससे पाई (π) आबंध बनाते हैं तथा $2p_x$ और $2p_y$ सिग्मा आबंध नहीं बनाते हैं।

प्रश्न 4.30. निम्नलिखित अणुओं में कार्बन परमाणु कौन से संकर कक्षक प्रयुक्त करते हैं?

(क) $CH_3—CH_3$ **(ख) $CH_3—CH{=}CH_2$**

(ग) $CH_3—CH_2—OH$ **(घ) CH_3CHO**

(ङ) CH_3COOH

उत्तर—(क) $CH_3—CH_3$ अणु में कार्बन परमाणु sp^3 संकरण प्रदर्शित करता है।

(ख) $CH_3—CH{=}CH_2$ अणु में कार्बन sp^2, sp^3 संकरण प्रदर्शित करते हैं।

(ग) $CH_3—CH_2—OH$ में कार्बन परमाणु sp^3 संकरण प्रदर्शित करता है।

(घ) CH_3CHO में कार्बन परमाणु sp^2 और sp^3 संकरण प्रदर्शित करता है।

(ङ) CH_3COOH में कार्बन परमाणु sp^2 और sp^3 संकरण प्रदर्शित करते हैं।

प्रश्न 4.31. इलेक्ट्रॉनों के आबंधी युग्म तथा एकाकी युग्म से आप क्या समझते हैं? प्रत्येक को एक उदाहरण द्वारा स्पष्ट कीजिए।

उत्तर—वे इलेक्ट्रॉन जो परमाणुओं के मध्य आबंध बनाते हैं, इलेक्ट्रॉनों के **आबंधी युग्म** कहलाते हैं; जैसे—H_2 अणु में एकल इलेक्ट्रॉन आबंधी युग्म होता है।

$$H^{\bullet} + {}^{\bullet}H \longrightarrow (H{:}H) \longrightarrow H—H$$

इलेक्ट्रॉन का आबंधी युग्म

जबकि H_2O अणु में ऑक्सीजन परमाणु पर एकल युग्मी इलेक्ट्रॉन के दो युग्म होते हैं।

प्रश्न 4.32. सिग्मा तथा पाई आबंध में अंतर स्पष्ट कीजिए।

उत्तर—सिग्मा (σ) आबंध

(i) यह आबंध अक्ष अतिव्यापन से बनता है।

(ii) परमाणुओं के बीच केवल एक सिग्मा आबंध बनता है।

(iii) आबंध पर इलेक्ट्रॉन घनत्व अधिक होता है।

(iv) यह आबंध मजबूत होता है।

(v) इस आबंध के साथ स्वतंत्र घूर्णन संभव होता है।

(vi) सिग्मा आबंध का बनना π आबंध पर निर्भर नहीं करता है।

पाई (π) आबंध

(i) यह आबंध पार्श्व अतिव्यापन के कारण बनता है।

(ii) परमाणुओं के मध्य एक या अधिक पाई आबंध बनते हैं।

(iii) आबंध पर इलेक्ट्रॉन घनत्व कम होता है।

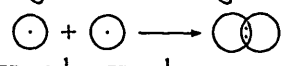
(iv) यह आबंध दुर्बल होता है।

(v) आबंध के मध्य स्वतन्त्र घूर्णन संभव नहीं है।

(vi) पाई आबंध का बनता (σ) सिग्मा आबंध पर निर्भर करता है।

प्रश्न 4.33. संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर H_2 अणु के विरचन की व्याख्या कीजिए।

उत्तर—H_2 अणु में दोनों H परमाणुओं के s कक्षक अतिव्यापन कर सिग्मा आबंध बनाते हैं।



या $H \overset{\sigma}{-} H$

$H = 1s^1 \quad H = s^1 \quad s-s$

प्रश्न 4.34. परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग से आण्विक कक्षक बनने के लिए आवश्यक शर्तों को लिखें।

उत्तर—परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोग आण्विक कक्षक बनाता है, यदि-

(i) संयोजी कक्षक समान या लगभग समान ऊर्जा रखते हों। इसका अर्थ है कि $1s$ कक्षक $1s$ कक्षक से संयोग करेगा; परन्तु $2s$ कक्षक से नहीं, क्योंकि $2s$ कक्षक का ऊर्जा स्तर अधिक है।

(ii) संयोजक कक्षक आण्विक अक्ष के साथ दिशात्मक गुण रखता है। उदाहरण के रूप में 2-अक्ष के साथ यदि x या y अक्ष के कक्षक संयोग करते हों, चाहे वे ऊर्जा स्तर में बराबर हों; आण्विक कक्षक नहीं बनाएँगे; क्योंकि दोनों कक्षकों में दिशात्मक गुण समान नहीं हैं।

(iii) संयोग करने वाले कक्षक अधिक दूरी तक विरचन अतिव्यापन करें; कक्षकों में अतिव्यापन जितना अधिक होगा आबंध उतना ही अधिक प्रबल बनेगा; क्योंकि परमाणु के नाभिक अधिक प्रबलता से बँधे होंगे।

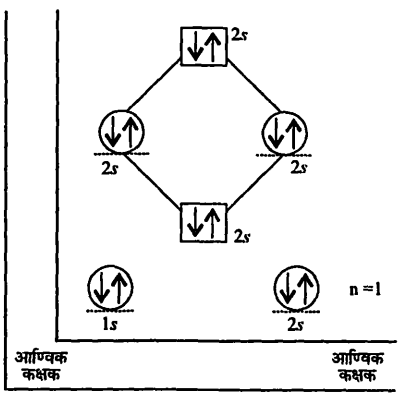
प्रश्न 4.35. आण्विक कक्षक सिद्धांत के आधार पर समझाइए कि Be_2 अणु का अस्तित्व क्यों नहीं होता?

उत्तर—Be परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $= 1s^2\, 2s^2$

Be_2 अणु नहीं बन सकता है; क्योंकि आबंध कोटि = शून्य।

$\therefore$ काल्पनिक आण्विक कक्षक $= KK[\overset{\sigma}{2s}]^2[\overset{\sigma}{2s}]^2$

तथा आबंध कोटि $= \dfrac{2-2}{2} = 0$



प्रश्न 4.36. निम्नलिखित स्पीशीज के आपेक्षिक स्थायित्व की तुलना कीजिए तथा उनके चुबंकीय गुण इंगित कीजिए-

O_2, O_2^+, O_2^- (सुपर ऑक्साइड) तथा O_2^{2-} परऑक्साइड

उत्तर—O_2, O_2^+, O_2^- तथा O_2^{2-} स्पीशीज के आण्विक कक्षक :

$$O_2 = (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z)^2 (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^1 = (\pi^*_{2py})^1$$

$$\therefore \quad \text{आबंध कोटि} = \frac{1}{2}[10-6] = \frac{1}{2} \times 4 = 2$$

अत: अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होने के कारण यह अनुचुबंकीय है।

$$O_2^+ : (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^1$$

$$\therefore \quad \text{आबंध कोटि} = \frac{1}{2}[10-5] = \frac{5}{2} = 2\frac{1}{2}$$

चूँकि आण्विक कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म होता है। अत: यह भी अनुचुम्बकीय है।

$$O_2^- : (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^2 = (\pi^*_{2py})^1$$

$$\therefore \quad \text{आबंध कोटि} = \frac{1}{2}(10-7) = \frac{3}{2} = 1\frac{1}{2}$$

अत: $\pi^* 2py^2$ आण्विक कक्षक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन युग्म होता है।

$$O_2^{2-} : (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^2 = (\pi^*_{2py})^2$$

$$\therefore \quad \text{आबंध कोटि} = \frac{1}{2}(10-8) = \frac{1}{2} \times 2 = 1$$

चूँकि O_2^{2-} में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है। यह चुम्बकीय गुण दर्शाता है।

अत: स्थाइत्व स्तर $O_2 < O_2^- < O_2^{2-} < O_2^+$

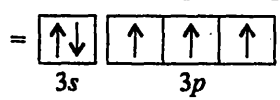
प्रश्न 4.37. कक्षकों के निरूपण में उपयुक्त धन (+) तथा ऋण (-) चिन्हों का क्या महत्त्व होता है?

उत्तर—इलेक्ट्रॉन तरंग के उभरे भाग को धन (+) तथा निचले भाग को ऋण (-) चिन्ह से दर्शाया जाता है। अत: आबंधित आण्विक कक्षक दो धनात्मक चिन्ह तथा दो ऋणात्मक चिन्ह अतिव्यापन होने से बनते हैं। आबंधित आण्विक कक्ष + − या − + चिन्ह के मिलने से बनता है।

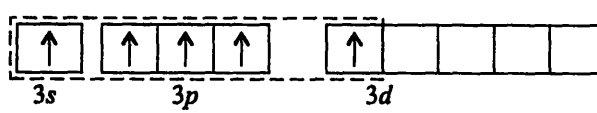
प्रश्न 4.38. PCl_5 अणु में संकरण का वर्णन कीजिए। इसमें अक्षीय आबंध विषुवत्तीय आबंधों की अपेक्षा प्रबल होते हैं या दुर्बल?

उत्तर—PCl_5 में P का परमाणु क्रमांक 15 है

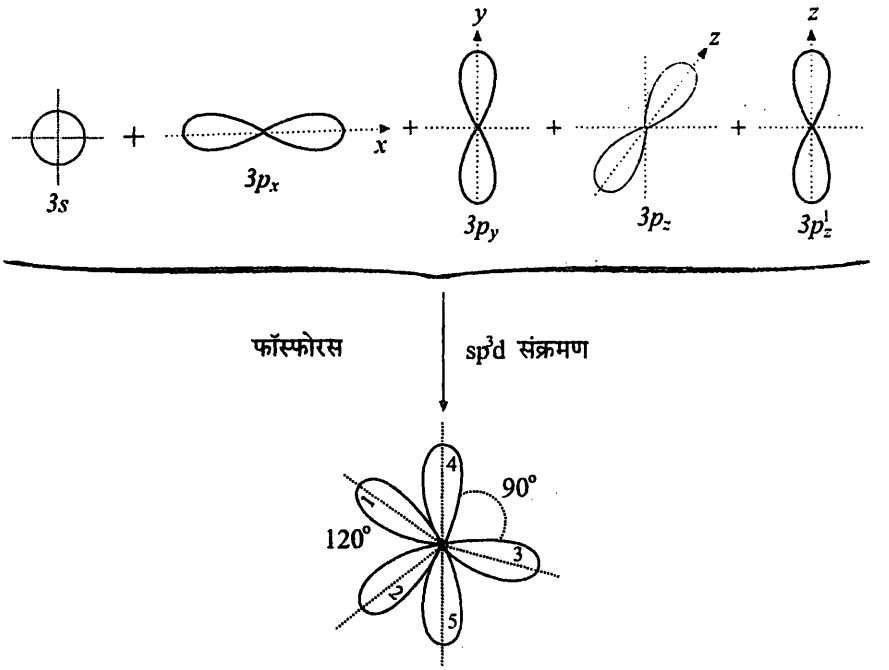
तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ है।



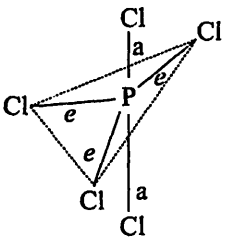
या



यहाँ एक 3s कक्षक, तीन 3p कक्षक एवं एक 3d कक्षक के इलेक्ट्रॉन संकरण में भाग लेते हैं और $sp^3 d$ संकरण दर्शाते हैं।



PCl_5 की आकृति त्रिकोणीय द्विपिरामिडी है।



P—Cl विषुवतीय आबंध की लम्बाई 2.04 Å है, जबकि P—Cl अक्षीय आबंध 219 Å है। अक्षीय आबंध की लम्बाई अधिक होने के कारण एकल-एकल इलेक्ट्रॉन युग्म में प्रतिकर्षण अधिक होता है। अत: प्रतिकर्षण के कारण अक्षीय आबंध की लम्बाई अधिक होती है।

प्रश्न 4.39. हाइड्रोजन आबंध की परिभाषा दीजिए। यह वान्डरवाल्स बलों की अपेक्षा प्रबल होते हैं या दुर्बल?

उत्तर—जब कोई अणु H-परमाणु का अधिक विद्युत ऋणात्मक तत्त्व (N, O, F) के साथ आबंध बनाता है, तब अधिक विद्युत ऋणात्मक परमाणु आबंधित इलेक्ट्रॉन युग्म को अपनी ओर आकर्षित कर लेते हैं। परिणामस्वरूप H परमाणु धनात्मक एवं इलेक्ट्रॉन ऋणात्मक परमाणु ऋणायन उत्पन्न करते हैं। धनायन ऋणायन को अपनी ओर आकर्षित करते हैं और ऋणायन धनायन को अपनी ओर आकर्षित करते हैं। इस आकर्षण से बना आबंध **हाइड्रोजन आबंध** कहलाता है।

$$\ldots\ldots \overset{\delta^+}{H}—\overset{\delta^-}{X}\ldots\ldots \overset{\delta^+}{H}—\overset{\delta^-}{X}\ldots\ldots \overset{\delta^+}{H}—\overset{\delta^-}{X}$$

हाइड्रोजन आबंध के परिणामस्वरूप H परमाणु अधिक इलेक्ट्रॉन ऋणात्मक परमाणु की ओर आकर्षित होकर आबंध बनाता है।

हाइड्रोजन आबंध एक दुर्बल आबंध है, जबकि वान्डरवाल्स आबंध एक प्रबल आबंध है।

प्रश्न 4.40. आबंध कोटि से आप क्या समझते हैं? निम्नलिखित में आबंध-कोटि का परिकलन कीजिए—

$$N_2, O_2, O_2^+ \text{ तथा } O_2^-$$

उत्तर—आबंध कोटि $= \frac{1}{2}[N_b - N_a]$

जहाँ N_b = आबंधित कक्षक के इलेक्ट्रॉन

एवं N_a = आबंधित कक्षक के इलेक्ट्रॉन।

N_2, O_2, O_2^+, O_2^- की आबंध कोटि :

आण्विक कक्षक $N_2 = KK(\sigma 2s)^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\pi_{2py})^2$

$= (\pi_{2py})^2 (\sigma_{2pz})^2$

$\therefore$ N_2 की आबंध कोटि $N = \frac{N_b - N_a}{2}$

$= \frac{10-4}{2} = 3$

O_2 का आण्विक कक्षक $= KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^1 = (\pi^*_{2py})^1$

O_2 की आबंध कोटि $= \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{10-6}{2} = 2$

O_2^+ आयन की आण्विक कक्षक $= KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^1$

O_2^+ की आबंध कोटि $= \frac{N_b - N_a}{2}$

$= \frac{10-5}{2} = 2\frac{1}{2}$

O_2^- आयन की आण्विक कक्षक $= KK(\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px})^2 = (\pi_{2py})^2 (\pi^*_{2px})^2 = (\pi^*_{2py})^1$

$\therefore$ आबंध कोटि $= \frac{10-7}{2} = \frac{3}{2} = 1\frac{1}{2}$

अत:

N_2 की आबंध कोटि $= 3$

O_2 की आबंध कोटि $= 2$

O_2^+ की आबंध कोटि $= 2\frac{1}{2}$

O_2^- की आबंध कोटि $= 1\frac{1}{2}$