

1. मॉड्यूल और इसकी संरचना का विवरण

मॉड्यूल विस्तार	
विषय शीर्षक	रसायन विज्ञान
पाठ्यक्रम शीर्षक	रसायन विज्ञान 01 (कक्षा XI, सेमेस्टर -1)
मॉड्यूल नाम / शीर्षक	रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना : भाग 3 , संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत एवं संकरण
मॉड्यूल आईडी	kech_10403
शर्तें	अणुओं में आबंधों की प्रकृति, सहसंयोजक आबंध
उद्देश्य	इस भाग (मॉड्यूल) का अध्ययन करने के पश्चात शिक्षार्थी निम्न लिखित को समझने में सक्षम होंगे: <ul style="list-style-type: none"> • वीएसईपीआर (VSEPR) सिद्धांत की अवधारणाएं। • केवल आबंधी युग्म धारित अणुओं की ज्यामितियाँ। • एकाकी युग्म एवं आबंधी युग्म धारित अणुओं की ज्यामितियाँ। • संयोजकता आबंध सिद्धांत • कक्षीय अतिव्यापन धारणा • आबंधों के दिशात्मक गुणधर्म • परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन • संकरण
संकेतक	वीएसईपीआर (VSEPR), अणुओं की ज्यामितियाँ, संयोजकता आबंध सिद्धांत, संकरण

2. विकास दल

पद	नाम	सम्बद्ध
राष्ट्रीय MOOC समन्वयक (NMC)	प्रो० अमरेन्द्र पी. बेहरा	CIET, NCERT, नई दिल्ली
कार्यक्रम संचालक	डॉ० मो० मामुर अली	CIET, NCERT, नई दिल्ली
पाठ्यक्रम समन्वयक (CC) / PI	प्रो० आर० के० पाराशर	DESM, NCERT, नई दिल्ली
पाठ्यक्रम सह-समन्वयक / Co-PI	डॉ० एरुम खान	CIET, NCERT, नई दिल्ली
विषय वस्तु विशेषज्ञ (SME)	प्रीति किरण	केंद्रीय विद्यालय नंबर 1, एएफएस, हिंडन, जीजेडबी
समीक्षा दल	डॉ. सुलेखा चंद्रा	जाकिर हुसैन कॉलेज, नई दिल्ली
	डॉ० एरुम खान	सी. आई. ई. टी.
अनुवादक	डॉ. राम बाबू पचवार्या	सहायक आचार्य ,मोतीलाल नेहरू महाविद्यालय, दिल्ली विश्वविद्यालय साउथ प्रांगण, बीजेएम, धौलाकुआँ

विषय सूची :

1. परिचय : संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत
2. केवल आबंधी युग्म धारित अणुओं की ज्यामिति संयोजकता आबंध सिद्धांत कक्षक अतिव्यापन अवधारणा आबंधों के दिशात्मक गुणधर्म परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन
3. अतिव्यापन के प्रकार तथा सहसंयोजी आबंध की प्रकृति
4. सिग्मा तथा पाई आबंधों की प्रबलता
5. संकरण
6. सारांश

परिचय : संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत

जैसा पहले बताया गया है, लूइस अवधारणा अणुओं की आकृति की व्याख्या में असमर्थ है। यह सिद्धांत (VSEPR) सहसंयोजी अणुओं की आकृति समझने के लिए एक सरल कार्यविधि उपलब्ध कराता है। यह विधि सर्वप्रथम सन् 1940 में सिजविक तथा पॉवेल (Sidgwick and Powell) ने परमाणुओं के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योन्य (Interactions) क्रियाओं के आधार पर प्रतिपादित की थी। इस विधि को नाइहोम तथा गिलेस्पी (Nyholm and Gillespie) ने सन् 1957 में और अधिक विकसित तथा संशोधित किया (संरणी 1.)।

संरणी 1. कुछ चयनित अणुओं के द्विध्रुव-आघूर्ण

अणु का प्रकार	उदाहरण	द्विध्रुव-आघूर्ण आकृति
AB	HF	रैखिक
	HCl	रैखिक
	HBr	रैखिक
	HI	रैखिक
	H ₂	रैखिक
AB ₂	H ₂ O	मुड़ा
	H ₂ S	मुड़ा
	CO ₂	रैखिक
AB ₃	NH ₃	त्रिसमनताक्ष-पिरामिड
	NF ₃	त्रिसमनताक्ष-पिरामिड
	BF ₃	त्रिसमनताक्ष-समतल
AB ₄	CH ₄	चतुष्पफलकीय
	CHCl ₃	चतुष्पफलकीय
	CCl ₄	चतुष्पफलकीय

वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत की मूलभूत धारणाएँ हैं :

- अणु की आकृति, केन्द्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित संयोजी कोश इलेक्ट्रॉन युग्मों (संयोजित अथवा असंयोजित) की संख्या पर निर्भर करती है।
- केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं, क्योंकि उनके इलेक्ट्रॉन अभ्र (Clouds) पर ऋणात्मक आवेश होता है।
- ये इलेक्ट्रॉन युग्म त्रिविम में उन स्थितियों में अवस्थित होने का प्रयत्न करते हैं, जिसके फलस्वरूप उनमें मध्य न्यूनतम प्रतिकर्षण हो। इस स्थिति में उनके मध्य अधिकतम दूरी होती है।
- संयोजकता-कोश को एक गोले के रूप में माना जाता है तथा इलेक्ट्रॉन युग्म गोलीय सतह (Spherical Surface) पर एक दूसरे से अधिकतम दूरी पर स्थित होते हैं।
- बहुआबंध को एक एकल इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में तथा इस बहुआबंध के दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों को एकल उत्तम युग्म (Single Super Pair) समझा जाता है।
- यदि अणु को दो या अधिक अनुनाद संरचनाओं द्वारा दर्शाया जा सके , तो इस स्थिति में वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल ऐसी प्रत्येक संरचना पर लागू होता है।

इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ निम्न - लिखित क्रम में घटती हैं:

एकाकी युग्म (lp) - एकाकी युग्म (lp) > एकाकी युग्म (lp) - आबंधी युग्म (bp) > आबंधी युग्म (bp) - आबंधी युग्म (bp)

नाईहोम तथा गिलेस्पी (1957) ने इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्मों तथा आबंधी युग्मों के महत्त्वपूर्ण अंतरों की व्याख्या करते हुए वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल में सुधार किया। एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केन्द्रीय परमाणु पर स्थानगत (Localised) होते हैं, जबकि प्रत्येक आबंधी युग्म दो परमाणुओं के बीच सहभाजित होता है। अतः किसी अणु में आबंधी इलेक्ट्रॉन युग्म की अपेक्षा एकाकी युग्म अधिक स्थान घेरते हैं। इसके फलस्वरूप एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच एकाकी युग्म- आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म- आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक प्रतिकर्षण होता है। इन प्रतिकर्षण-प्रभावों के कारण अणु की संभावित आकृति में भिन्नता होती है तथा अणु के आबंध कोणों में भी अंतर आ जाता है। वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल की सहायता से अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों का पूर्वानुमान लगाने के लिए अणुओं को दो श्रेणियों में बाँटा जाता है:

- i. वे अणु, जिनके केन्द्रीय परमाणु पर कोई भी एकाकी युग्म उपस्थित नहीं होता है।
- ii. वे अणु, जिनके केन्द्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं।

सारणी 2. में एकाकी युग्मरहित केन्द्रीय परमाणु A के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था तथा AB

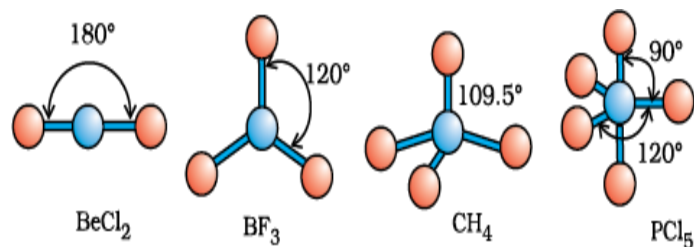
प्रकार के कुछ अणुओं अथवा आयनों की ज्यामितियाँ दर्शाई गई हैं।

सारणी 3. में कुछ उन सरल अणुओं तथा आयनों की ज्यामिति दी गई है, जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं।

सारणी 4. अणुओं की ज्यामिति में विरूपण (distortions) की व्याख्या करती है। जैसा सारणी 2 में दर्शाया गया है, AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 तथा AB_6 , प्रकार के यौगिकों के अणुओं में केंद्रीय परमाणु A की चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों तथा B परमाणुओं की व्यवस्था क्रमशः इस प्रकार है : रैखिक, त्रिकोणीय समतल, चतुष्पलकीय, त्रिफलकीय-द्विपिरामिडी तथा अष्टफलकीय। इस प्रकार की ज्यामितियाँ $BF_3(AB_3)$, $CH_4(AB_4)$ तथा $PCl_5(AB_5)$ अणुओं द्वारा दर्शाई जाती हैं।

इन अणुओं की ज्यामितियों को गेंद-डंडी (Ball And Stick Models.) द्वारा नीचे (चित्रा 1.) प्रदर्शित किया गया है।


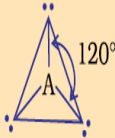


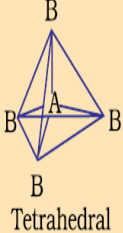
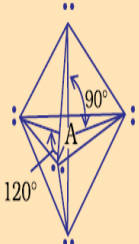
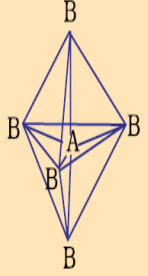

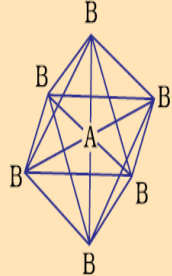
चित्रा 1. बिना एकाकी युग्म वाले केंद्रीय परमाणु युक्त अणुओं की आकृतिया



वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत की सहायता से अनेक अणुओं, विशेष रूप से p -खंड (p-block) के तत्त्वों द्वारा निर्मित यौगिकों की ज्यामितियों का पूर्वानुमान सही रूप से लगाया जा सकता है।

यहाँ तक कि संभावित संरचनाओं में ऊर्जा का अंतर कम होने पर भी इसके द्वारा वास्तविक संरचना का पूर्वानुमान सफलतापूर्वक लगाया जा सकता है। आण्विक ज्यामिति पर 'इलेक्ट्रॉन युग्म' प्रतिकर्षण के प्रभाव के विषय में वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत का सैद्धांतिक आधार स्पष्ट नहीं है। इस विषय में अभी भी शंकाएँ उठाई जाती हैं फलतः यह विवेचन का विषय बना हुआ है।

सारणी 2. एकाकी युग्मरहित वेंफदिरत परमाणु युक्त अणुओं की ज्यामिति

Number of electron pairs	Arrangement of electron pairs	Molecular geometry	Examples
2	 <p>180° Linear</p>	B—A—B Linear	BeCl ₂ , HgCl ₂
3	 <p>120° Trigonal planar</p>	 <p>Trigonal planar</p>	BF ₃
4	 <p>109.5° Tetrahedral</p>	 <p>Tetrahedral</p>	CH ₄ , NH ₄ ⁺
5	 <p>90° 120° Trigonal bipyramidal</p>	 <p>Trigonal bipyramidal</p>	PCl ₅
6	 <p>90° 90° Octahedral</p>	 <p>Octahedral</p>	SF ₆

2. अणुओं के आकृतियाँ जिनमें केवल आबन्धित युग्म होते हैं

BeF_2 अणु का आकार : रैखिक BeF_2 , केंद्रीय Be परमाणु ($Z = 4; 1s^2 2s^2$) के संयोजकता कोश में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं।

BeF_2 के निर्माण में बेरिलियम के संयोजकता कोश के 2 इलेक्ट्रॉनों को 2 फ्लोरीन परमाणुओं द्वारा साझा किया जाता है। परिणामस्वरूप Be परमाणु दो बंधनधित इलेक्ट्रॉन युग्मों से घिरा होता है। इसलिए BeF_2 की ज्यामिति रैखिक और आबंध कोण 180° होता है। अन्य अणु जैसे BeCl_2 , ZnCl_2 , HgCl_2 , का रैखिक आकार होता है।

BF_3 अणु का आकार : त्रिसमनताक्ष-समतल

BF_3 में केंद्रीय परमाणु B ($Z=5; 1s^2 2s^2 2p_1$) के संयोजकता कोश में तीन इलेक्ट्रॉन हैं। BF_3 के गठन में इन संयोजकता कोश के प्रत्येक इलेक्ट्रॉनों को तीन फ्लोरीन परमाणुओं द्वारा अलग - अलग साझा किया जाता है। परिणामस्वरूप B परमाणु इलेक्ट्रॉनों के तीन आबंधित युग्मों से घिरा होता है। इसलिए BF_3 की ज्यामिति त्रिसमनताक्ष-समतल और आबंध कोण 120° होता है। यह ज्यामिति समतल है क्योंकि तीन F परमाणु और B परमाणु एक ही तल में स्थित हैं। अणु जैसे BCl_3 , AlCl_3 आदि का आकार भी समान है।

CH_4 अणु का आकार : चतुष्फलकीय

CH_4 , में केंद्रीय C परमाणु ($Z=6; 1s^2 2s^2 2p_2$) के संयोजकता कोश में चार इलेक्ट्रॉन होते हैं। CH_4 के निर्माण में कार्बन के संयोजकता इलेक्ट्रॉन अलग-अलग 4 हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ आबन्धित होते हैं जो केंद्रीय C परमाणु के चारों ओर 4 आबंध युग्म बनाते हैं। फलतः C परमाणु इलेक्ट्रॉनों के चार आबंध जोड़े से घिरा होता है।

इसी कारण CH_4 की ज्यामिति चतुष्फलकीय है क्योंकि इसके चार इलेक्ट्रॉन युग्म एक दूसरे से जितना संभव हो उतना दूर रहने की कोशिश करते हैं और 109.5° का आबंध कोण बनाते हैं। कुछ और अणु जैसे: CCl_4 , SiH_4 , NH_4^+ चतुष्फलकीय ज्यामिति बनाते / धारित करते हैं।

PCl_5 अणु की ज्यामिति : त्रिकोणीय द्विपिरॅमिडल

PCl_5 में केंद्रीय P परमाणु ($Z=15; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) के संयोजकता कोश में पांच इलेक्ट्रॉन होते हैं। PCl_5 के गठन में यह संयोजकता कोश के 5 इलेक्ट्रॉन 5 क्लोरीन परमाणुओं के साथ अलग-अलग आबंध बनाते हैं। फलतः केंद्रीय P परमाणु के आसपास पांच आबंध युग्म बनते हैं। जिसके कारण P परमाणु पांच आबंध युग्मों से घिरा रहता है। फलस्वरूप PCl_5 की ज्यामिति त्रिकोणीय द्विपिरॅमिडल है क्योंकि इसके पांच आबंध इलेक्ट्रॉन युग्म यथासंभव एक दूसरे से अलग रहने की कोशिश करते हैं तथा सभी आबंध कोण समान नहीं होते हैं।

तीन इलेक्ट्रॉन युग्म 120° के कोण पर एक ही तल में होते हैं जबकि अन्य दो तल के लंबवत होते हैं तथा दोनों तल के साथ 90° का कोण बनाते हैं

इस ज्यामिति में सभी पाँच P-Cl आबंध समान नहीं होते हैं। त्रिविमीय तल में तीन आबंध, जिनको **विषुवतीय आबंध (Equatorial Bonds)** कहते हैं। शेष दो अक्षीय स्थिति वाले आबंधों में से एक तल से ऊपर और दूसरा तल के नीचे होता है तथा दोनों तल के साथ 90° का कोण बनाते हैं। इन आबंधों को **अक्षीय बंध (Axial Bonds)** कहते हैं। यह देखा गया है कि अक्षीय आबंध, विषुवतीय आबंधों की तुलना में थोड़े लंबे होते हैं। चूंकि संरचना असमान है जिसके परिणामस्वरूप यह कम स्थिर और अत्यधिक फ़िक्रयाशील है।

अणु जैसे की PF_5 भी इसी तरह की संरचनाये/ ज्यामिति बनाता है।

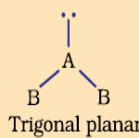
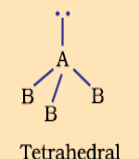
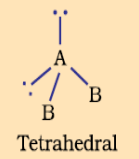
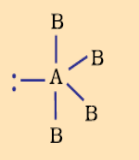
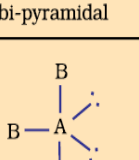
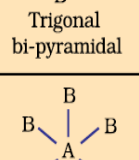
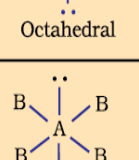
SF_6 अणु की ज्यामिति : अष्टफलकीय ज्यामिति

SF_6 में केंद्रीय S परमाणु ($Z=16; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) के संयोजकता कोश में छह इलेक्ट्रॉन हैं। SF_6 अणु के निर्माण में संयोजकता कोश के 6 इलेक्ट्रॉन 6 क्लोरीन परमाणुओं के साथ केंद्रीय S परमाणु को घेरते हुए अलग - अलग 6 आबन्धित युग्म बनाते हैं। फलतः केंद्रीय S परमाणु इलेक्ट्रॉनों के 6 आबंध युग्मों से घिरा होता है। इसलिए SF_6 की ज्यामिति अष्टकोणीय (Octahedral) अष्टफलकीय है क्योंकि यह 6 इलेक्ट्रॉन युग्म यथासंभव एक दूसरे से दूर रहने की कोशिश करते हैं, तथा इसके सभी आबंध कोण 90° के बराबर हैं। TeF_6 , SeF_6 अणुओं की ज्यामिति भी समान होती है।

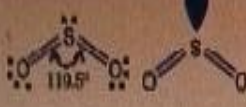

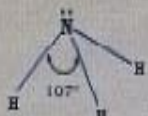



IF_7 का आकार अणु: पंचकोणीय द्विपिरामिडल (Pentagonal Bipyramidal)

IF_7 में केंद्रीय I परमाणु ($Z=53;5s^2 5p^3$) के संयोजकता कोश में सात इलेक्ट्रॉन हैं। IF_7 के गठन में संयोजकता कोश के 7 इलेक्ट्रॉन 7 फ्लोरीन परमाणुओं के साथ अलग - अलग आबन्धित होते हैं जो केंद्रीय परमाणु I के आसपास सात आबंध युग्म बनाते हैं। फलतः IF_7 की ज्यामिति पंचकोणीय द्विपिरामिडल होती है क्योंकि इसके सात इलेक्ट्रॉन युग्म यथासंभव एक दूसरे से दूर रहने की कोशिश करते हैं तथा इसमें सभी आबंध कोण समान नहीं हैं। पाँच इलेक्ट्रॉन जोड़े 72° के कोण पर एक ही तल में हैं जबकि अन्य दो तल के लंबवत हैं दोनों तल के साथ 90° का कोण बनाते हैं।

सारणी 3. कुछ सरल अणुओं/आयनों की आकृतियाँ ; ज्यामितिः, जिनके केन्द्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म (E) उपस्थित हैं।

Molecule type	No. of bonding pairs	No. of lone pairs	Arrangement of electron pairs	Shape	Examples
AB_2E	2	1	 <p>Trigonal planar</p>	Bent	SO_2, O_3
AB_3E	3	1	 <p>Tetrahedral</p>	Trigonal pyramidal	NH_3
AB_2E_2	2	2	 <p>Tetrahedral</p>	Bent	H_2O
AB_4E	4	1	 <p>Trigonal bi-pyramidal</p>	See saw	SF_4
AB_3E_2	3	2	 <p>Trigonal bi-pyramidal</p>	T-shape	ClF_3
AB_5E	5	1	 <p>Octahedral</p>	Square pyramid	BrF_5
AB_4E_2	4	2	 <p>Octahedral</p>	Square planar	XeF_4

सारणी 4. आबंधी-युग्म तथा एकाकी युग्म वाले कुछ अणुओं की आकृति

अणु के प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था	आकृति	धारित आकृति की व्याख्या
AB ₂ E	2	1			मुड़ी हुई सैद्धांतिक तौर पर इसकी आकृति त्रिकोणीय समतली होनी चाहिए, परंतु वास्तव में यह अणु मुड़ा हुआ अथवा T आकृति का होता है। इसका कारण यह है कि एकाकी युग्म-आबंधी युग्म के बीच प्रतिकर्षण, आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण युग्म आबंधी युग्म प्रतिकर्षण की अपेक्षा कहीं अधिक होता है। फलस्वरूप आबंध कोण का मान 120° से घटकर 119.5° हो जाता है।
AB ₃ E	3	1			त्रिकोणीय पिरामिडी यदि एकाकी युग्म के स्थान पर आबंधी - युग्म होता, तो अणु की आकृति चतुष्पलकीय होती, परंतु यहाँ एक एकाकी युग्म उपस्थित है। इसलिए एकाकी युग्म-आबंधी युग्म के बीच प्रतिकर्षण के कारण जो आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक होता है। आबंधी युग्मों के बीच आबंध कोण 109.5° से घटकर 107° हो जाता है।
AB ₂ E ₂	2	2			मुड़ी हुई यदि सभी इलेक्ट्रॉन युग्म-आबंधी युग्म होते, तो अणु की आकृति चतुष्पलकीय होती, परंतु दो एकाकी युग्मों की उपस्थिति के कारण इसका आकार विकृत चतुष्पलकीय या कोणीय मुड़ा हुआ होता है। इसका कारण यह है कि एकाकी युग्म-एकाकी युग्म प्रतिकर्षण आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक होता है। इस प्रकार, आबंध कोण 109.5° से घटकर 104.5° रह जाता है।

सारणी 4. आबंधी-युग्म तथा एकाकी युग्म वाले वुफछ अणुओं की आकृति (जारी ...)

अणु प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था	आकृति	धारित आकृति की व्याख्या
AB_2X_2	3	2		T-आकृति	ज्यामिति (क) में एकाकी युग्म विषुवतीय स्थिति में उपस्थित हैं। इसलिए इस ज्यामिति में एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण अन्य ज्यामितियां जिनमें एकाकी युग्म अक्षीय स्थिति में हैं की तुलना में कम होती हैं। इसलिए ज्यामिति (क) सबसे स्थायी है। अतः ClF_2 की संरचना T-आकृति की है।

मुख्य ध्यान देनेलायक बिंदु :

यह ध्यान देने योग्य है कि तीन अणुओं CH_4 , NH_3 , H_2O में केंद्रीय परमाणुओं (C, N और O) में केंद्रीय परमाणु के चारों ओर चार इलेक्ट्रॉन युग्म हैं। इसलिए ये अणु चतुष्फलकीय ज्यामिति को अपनाते हैं। लेकिन मीथेन में कोई एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म नहीं होता है, अमोनिया के अणु में एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है और पानी में दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म होते हैं फलतः

अमोनिया एवं जल के अणुओं की ज्यामिती विकृत है तथा मीथेन अणु की ज्यामिती व्यवस्थित / नियमित चतुष्फलकीय है।

अमोनिया अणु में आबंध-आबंध इलेक्ट्रॉन युग्मों की तुलना में एकाकी-एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के मध्य

प्रतिकर्षण बहुत अधिक होता परिणामस्वरूप आबंध कोण 109.5° से घटकर 107° हो जाता है। अमोनिया की ज्यामिति त्रिविमीय पिरामिडाल है।

इसी प्रकार जल के अणु में दो एकाकी इलेक्ट्रान युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण बहुत अधिक होता है इस कारण O-H आबंध इलेक्ट्रान युग्म N-H आबंध इलेक्ट्रान युग्मों की तुलना में ज्यादा पास आ जाते हैं फलतः आबंध कोण घट कर 104.5° डिग्री हो जाता है। जल के अणु की ज्यामिति V आकर या कोणीय है।

3. संयोजकता आबंध सिद्धांत

जैसा आप जानते हैं लूइस अवधारणा से अणुओं की संरचनाओं को लिखने में सहायता मिलती है, परंतु रासायनिक आबंध बनने की व्याख्या करने में यह असमर्थ है। उक्त अवधारणा यह भी स्पष्ट नहीं करती कि अणुओं की आबंध वियोजन ऊर्जाएँ (Bond Dissociation Enthalpies) तथा आबंध लंबाइयाँ जैसे : H_2 ($435.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, 74 pm) और F_2 (155 kJ mol^{-1} , 144 pm), भिन्न क्यों हैं, जबकि दोनों ही अणुओं में संबंधित परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप एकल सहसंयोजी आबंध बनता है। यह मॉडल बहुपरमाणुक अणुओं की आकृतियों की विभिन्नता पर भी प्रकाश नहीं डालता।

इसी प्रकार वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत सरल अणुओं की आकृति के बारे में जानकारी देता है, परंतु यह उनकी व्याख्या नहीं कर सकता था। इसका उपयोग भी सीमित है। इन कमियों को दूर करने के लिए दो महत्त्वपूर्ण सिद्धांतों का प्रतिपादन किया गया है, जो क्वांटम यांत्रिकी (Quantum Mechanical Principles) सिद्धांत पर आधारित हैं। ये सिद्धांत हैं :

संयोजकता आबंध (Valence Bond-VB) सिद्धांत तथा अणु-कक्षक (Molecular Orbital-MO) सिद्धांत।

संयोजकता आबंध सिद्धांत (Valence Bond Theory) को सर्वप्रथम हेइटलर तथा लंडन (Heitler तथा London) ने सन् 1927 में प्रस्तुत किया था, जिसका विकास पॉलिंग (Pauling) तथा अन्य वैज्ञानिकों ने बाद में किया। इस सिद्धांत का विवेचन परमाणु कक्षकों, तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों (इकाई 2.), परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन और संकरण तथा विचरण एवं अध्यारोपण (Variation एवं Superposition) के सिद्धांत के ज्ञान पर आधारित है। इन सभी पहलुओं के परिपेक्ष्य में संयोजकता आबंध सिद्धांत का गूढ़ विवेचन इस पुस्तक की विषय-वस्तु से बाहर है।

अतः इस सिद्धांत का वर्णन केवल गुणात्मक दृष्टि से तथा गणित का उपयोग किए बिना ही किया जाएगा। आइए, प्रारंभ में हाइड्रोजन सरलतम अणु के गठन पर विचार करते हैं।

मान लीजिए कि हाइड्रोजन के दो परमाणु A व B, जिनके नाभिक क्रमशः N_A व N_B हैं तथा उनमें उपस्थित इलेक्ट्रॉनों को e_A और e_B द्वारा दर्शाया गया है, एक दूसरे की ओर बढ़ते हैं। जब ये दो परमाणु एक दूसरे से अत्यधिक दूरी पर होते हैं, तब उनके बीच कोई अन्योन्य क्रिया नहीं होती। ज्यों-ज्यों दोनों परमाणु एक-दूसरे के पास आते जाते हैं, त्यों-त्यों उनके बीच आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल उत्पन्न होते जाते हैं।

आकर्षण बल निम्नलिखित में उत्पन्न होते हैं:

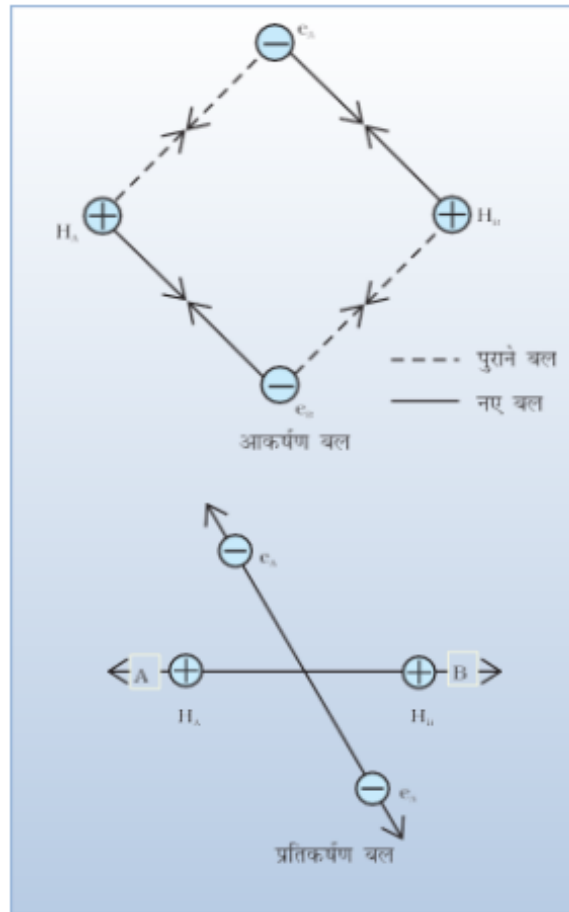
1. एक परमाणु के नाभिक तथा उसके इलेक्ट्रॉनों के बीच $N_A - e_A$ तथा $N_B - e_B$.
2. एक परमाणु के नाभिक तथा दूसरे परमाणु के इलेक्ट्रॉनों के बीच $N_A - e_B, N_B - e_A$

इसी प्रकार प्रतिकर्षण बल निम्नलिखित में उत्पन्न होते हैं :

1. दो परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के बीच $e_A - e_B$, तथा
2. दो परमाणुओं के नाभिकों के बीच $N_A - N_B$.

आकर्षण बल दोनों परमाणुओं को एक-दूसरे के पास लाते हैं, जबकि प्रतिकर्षण बल उन्हें दूर करने का प्रयास करते हैं (चित्र 2.)।

प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया है कि नए आकर्षण बलों का मान नए प्रतिकर्षण बलों के मान से अधिक होता है। इसके परिणाम-स्वरूप दोनों परमाणु एक-दूसरे के करीब आते हैं तथा उनकी स्थितिज ऊर्जा कम हो जाती है।

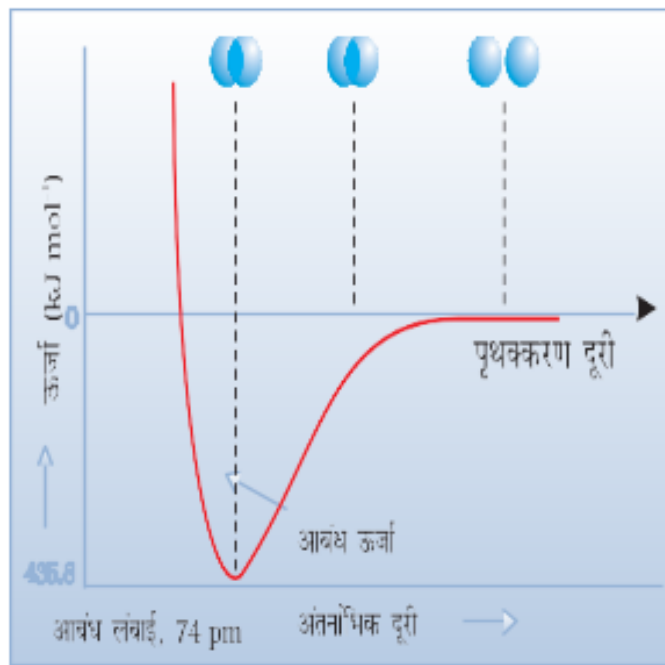
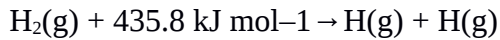


चित्र 2. H_2 अणु के विरचन में आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल

अंततः ऐसी स्थिति है, नेट आकर्षण बल तथा प्रतिकर्षण बल के बराबर हो जाता है और निकाय की ऊर्जा न्यून स्तर पर पहुँच जाती है। इस अवस्था में हाइड्रोजन के परमाणु 'आबंधित' कहलाते हैं और एक स्थायी अणु बनाते हैं, जिसकी आबंध लंबाई 74 pm होती है।

चूँकि हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के बीच आबंध बनने पर ऊर्जा

मुक्त होती है, इसलिए हाइड्रोजन अणु दो पृथक् परमाणुओं की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है। इस प्रकार मुक्त ऊर्जा 'आबंध एंथैल्पी' कहलाती है। यह चित्रा 3. में दिए गए आरेख में न्यूनतम के संगत होती है। विलोमतः H_2 के एक मोल अणुओं के वियोजन के लिए 435.8 kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।



चित्रा 3. अणु के विरचन के लिए H_2 परमाणुओं के बीच अंतरानाभिक दूरी की सापेक्ष स्थितिज ऊर्जा का आरेख, आरेख में न्यूनतम ऊर्जा स्थिति H_2 की सर्वाधिक स्थायी अवस्था दर्शाती है।

कक्षक अतिव्यापन अवधारणा

हाइड्रोजन अणु के विरचन में इस अवस्था में न्यूनतम ऊर्जा अवस्था प्राप्त होती है। इस अवस्था में दो परमाणु इतने करीब हो जाते हैं कि उनके परमाणु-कक्षक आंशिक रूप से अंतरभेदन करते हैं। इस प्रकार का अंतरभेदन 'परमाणु-कक्षक अतिव्यापन' (Overlapping Of Atomic Orbitals) कहलाता है। इसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन संयुग्मित होते हैं। अतिव्यापन की सीमा सहसंयोजी आबंध की प्रबलता को

निर्धारित करती है। सामान्यतः अधिक अतिव्यापन दो परमाणुओं के बीच प्रबल आबंध बनाने से संबंधित है। इस प्रकार, कक्षक अतिव्यापन अवधारणा के अनुसार दो परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आबंध का बनना संयोजकता कक्ष में उपस्थित विपरीत चक्रण वाले इलेक्ट्रॉन के संयुग्मन के परिणामस्वरूप होता है।

आबंधों के दिशात्मक गुणधर्म

जैसा आप जानते हैं, सहसंयोजी आबंध परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन से बनते हैं। उदाहरण के लिए : हाइड्रोजन का अणु बनने में इसके दो परमाणुओं के संयोजन में उनके 1s कक्षकों का अतिव्यापन होता है। CH_4 , NH_3 तथा H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध बनने के साथ-साथ अणु की ज्यामिति भी महत्त्वपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए : CH_4 के अणु की आकृति चतुष्पफलकीय क्यों होती है और HCH आबंध कोण का मान $109^\circ 28'$ क्यों होता है? अथवा NH_3 अणु की आकृति पिरामिडी क्यों होती है? 'संयोजकता आबंध सिद्धांत के आधार पर CH_4 , NH_3 , H_2O , आदि बहुपरमाणुक अणुओं की आकृति, उनमें आबंध विरचन तथा उनके दिशात्मक गुणों को परमाणु कक्षकों के संकरण तथा अतिव्यापन की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

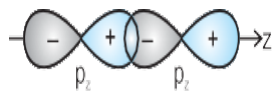
3.1 परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन

जब दो परमाणु आबंध विचरण के लिए पास आते हैं, तब उनके कक्षकों का अतिव्यापन धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य हो सकता है। यह कक्षक तरंग फलन (Orbital Wave Function) के आयाम; उच्चसपजनकमद्ध की दिक्स्थान में दिशा और चिन्ह पर निर्भरकरता है (चित्र 4.)।

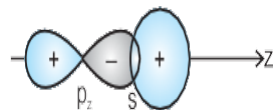
सीमा-सतह आरेखों पर दर्शाए गए धनात्मक और ऋणात्मक चिन्ह तरंग फलन का चिन्ह (Phase) बतलाते हैं। इनका आवेश से कोई संबंध नहीं होता। आबंध बनाने के लिए ऑर्बिटलो का चिन्ह (Phase) और अभिविन्यास एक समान होना चाहिए। इसे धनात्मक अतिव्यापन कहते हैं।

s तथा p परमाणु कक्षकों के धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य अतिव्यापन की विभिन्न अवस्थाएँ, चित्र 4 में दर्शाई गई हैं।

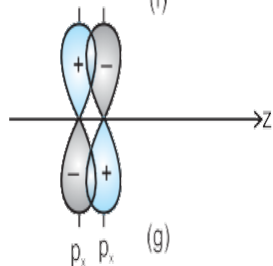
धनात्मक अथवा ऋणात्मक फ़ेज़ में अतिव्यापन



(e)



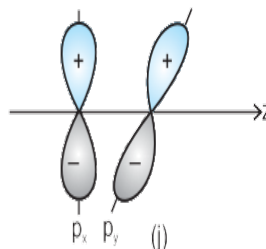
(f)



(g)

ऋणात्मक अतिव्यापन
(फ़ेज़ अलग होने पर
अतिव्यापन नहीं होता)

शून्य अतिव्यापन (एक दूसरे की
ओर पहुँचने की दिशा में अभिविन्यास
अलग होने के कारण अतिव्यापन नहीं होता)



(j)

चित्रा 4.9 s तथा p परमाणु कक्षकों के धनात्मक, ऋणात्मक तथा शून्य अतिव्यापन

सहसंयोजी आबंध के विरचन के मुख्य कारक के रूप में अतिव्यापन की कसौटी समनाभिकीय विषमनाभिकीय (Homonuclear / Heteronuclear) द्विपरमाणुक अणुओं तथा बहुपरमाणुक अणुओं पर समान रूप से लागू होता है। हम जानते हैं कि CH_4 , NH_3 , तथा H_2O अणुओं की आकृति क्रमशः चतुष्पफलकीय, पिरामिडी तथा मुड़ी हुई होती है। अतः संयोजकता आबंध सिद्धांत का उपयोग करके यह जानना रोचक होगा कि क्या इन ज्यामितीय आकृतियों को कक्षक-अतिव्यापन के आधार पर स्पष्ट किया जा सकता है।

आइए, सर्वप्रथम हम मेथेन (CH_4) के अणु पर विचार करते हैं। तलस्थ अवस्था (Ground State) में कार्बन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[\text{He}]2s^2 2p^2$ है, जो उत्तेजित अवस्था में $[\text{He}] 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$ हो जाता है। इसके उत्तेजन के लिए आवश्यक ऊर्जा की पूर्ति संकरित कक्षकों तथा हाइड्रोजन के बीच अतिव्यापन के फलस्वरूप मुक्त अतिरिक्त ऊर्जा से होती है। कार्बन के चार परमाणु कक्षक, जिनमें से प्रत्येक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉनिक उपस्थित होता है, चार हाइड्रोजन परमाणुओं के एक-एक इलेक्ट्रॉन युक्त $1s$ कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर सकते हैं। परंतु इस प्रकार निर्मित चार C - H आबंध समरूप नहीं होंगे। कार्बन के तीन $2p$ कक्षकों के मध्य 90° का कोण होने के कारण इन कक्षकों द्वारा निर्मित आबंधों के बीच H-C-H कोण का मान भी 90° होगा, अर्थात् तीन C-H आबंध एक-

दूसरे के साथ 90° का कोण बनाएंगे।

कार्बन का $2s$ कक्षक तथा H का $1s$ कक्षक गोलीय सममित का होने के कारण किसी भी दिशा में अतिव्यापन कर सकता है। अतः चैथे C-H आबंध की दिशा अनिश्चित होगी। यह निरूपण CH_4 की वास्तविक आकृति से मेल नहीं खाता है, जिसमें चारों H-C-H कोण चतुष्पफलकीय होते हैं तथा प्रत्येक का मान 109.5° होता है। इससे स्पष्ट होता है कि केवल कक्षकों के अतिव्यापन के आधार पर CH_4 के आबंधों के दिशात्मक गुणों को स्पष्ट नहीं किया जा सकता है। इन्हीं तर्कों के आधार पर NH_3 तथा H_2O अणुओं में H-N-H तथा H-O-H कोणों के मान 90° होने चाहिए, जो वास्तविक तथ्यों के अनुरूप नहीं है। NH_3 तथा H_2O में वास्तविक आबंध कोण क्रमशः 107° तथा 104.5° होते हैं

4. अतिव्यापन के प्रकार तथा सहसंयोजी

आबंध की प्रकृति

कक्षकों के अतिव्यापन के प्रकार के आधार पर सहसंयोजी आबंध के दो प्रकार होते हैं :

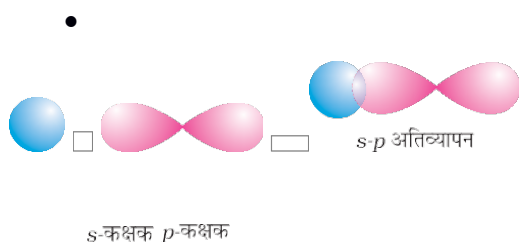
(i) सिग्मा (σ) आबंध तथा (ii) पाई (π) आबंध

(i) सिग्मा (σ) आबंध (Sigma(σ) Bond) : इस प्रकार का सहसंयोजी आबंध, आबंधी कक्षकों के अंतर्नाभिकीय अक्ष पर सिरेवार अतिव्यापन (Head-on Overlap) या अक्षीय अतिव्यापन (Axial Overlap) कहते हैं। इस प्रकार का आबंध, परमाणु कक्षकों के निम्नलिखित में से किसी एक प्रकार के संयोजन द्वारा प्राप्त किए जा सकते हैं :

- **s-s अतिव्यापन** : इस प्रकार के संयोजन में दो अर्ध-भृत कक्षक(Half Filled-Orbital's) अंतर्नाभिकीय (Inter Nuclear) अक्ष पर अतिव्यापन करते हैं, जैसा नीचे दिखाया गया है :



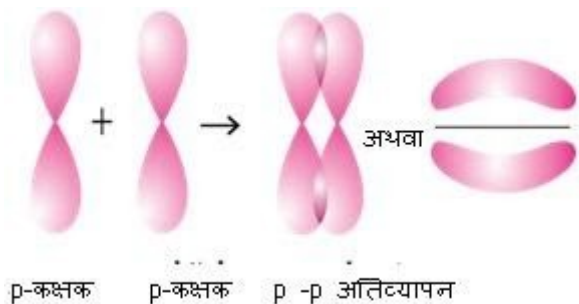
अर्ध-भृत p-कक्षक के बीच होता है।



- **p-p अतिव्यापन**: इस प्रकार का अतिव्यापन दो परमाणुओं के अर्ध-भृत p-कक्षकों के बीच होता है।



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



5. सिग्मा तथा पाई आबंधों की प्रबलता

मूलतः आबंध की प्रबलता अतिव्यापन की सीमा पर निर्भर करती है। सिग्मा आबंध में कक्षकों का अतिव्यापन अधिक होता है। इसलिए सिग्मा आबंध, पाई आबंध ;जिसमें कम अतिव्यापन होता है की तुलना में अधिक प्रबल होता है। इसके अलावा यह जानना भी महत्त्वपूर्ण है कि दो परमाणुओं के बीच पाई आबंध कभी अकेला नहीं पाया जाता है। यह सदैव सिग्मा आबंध के साथ ही होता है। यह सदैव उन अणुओं में पाया जाता है, जिनमें द्विआबंध या त्रिआबंध उपस्थित होते हैं।

6. संकरण (Hybridisation)

CH_4 , NH_3 , H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट ज्यामितीय आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण का सिद्धांत प्रस्तावित किया।

पॉलिंग के अनुसार 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 हम 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।

उदाहरण के लिए : कार्बन का एक 2s कक्षक तथा तीन 2p कक्षक संकरण द्वारा चार नए sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं।

संकरण के महत्त्वपूर्ण लक्षण : संकरण के मुख्य लक्षण इस प्रकार हैं :

1. संकर कक्षकों की संख्या संकरण की प्रक्रिया में भाग ले वाले कक्षकों की संख्या के बराबर होती है।
2. संकर कक्षक सदैव समान ऊर्जा तथा आकार के होते हैं।
3. संकर कक्षक स्थायी आबंध बनाने में शुद्ध कक्षकों की अपेक्षा अधिक सक्षम होते हैं।
4. संकर कक्षक स्थायी व्यवस्था पाने के लिए त्रिविम में विशिष्ट दिशाओं में निर्देशित होते हैं ताकि इलेक्ट्रॉन युग्मो मध्य न्यूनतम प्रतिकर्षण हो। इसलिए संकरण का प्रकार अणु की ज्यामिति दर्शाता है।

संकरण की मुख्य परिस्थितियाँ

1. परमाणु के संयोजकता कक्ष के कक्षक संकरित होते हैं।
2. संकरित होने वाले कक्षकों की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए।
3. संकरण के लिए इलेक्ट्रॉन का उत्तेजन आवश्यक नहीं है।
4. यह आवश्यक नहीं है कि केवल अर्ध-भूत कक्षक ही संकरण में भाग लें। कभी-कभी संयोजकता कक्ष के पूर्ण-भूत तथा खाली कक्षक भी संकरित हो सकते हैं। संकरण के प्रकार s, p तथा d कक्षकों के संकरण निम्नलिखित प्रकार के होते हैं :
 5. **sp संकरण** : इस प्रकार के संकरण में एक s तथा एक p कक्षक संकरित होकर दो समान sp संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। z-अक्ष पर संकरण कक्षकों को पाने हेतु, sp संकरण के लिए s तथा pz कक्षक उपयुक्त होते हैं।
 - प्रत्येक sp संकर कक्षक में 50% s लक्षण तथा 50% p लक्षण होता है।

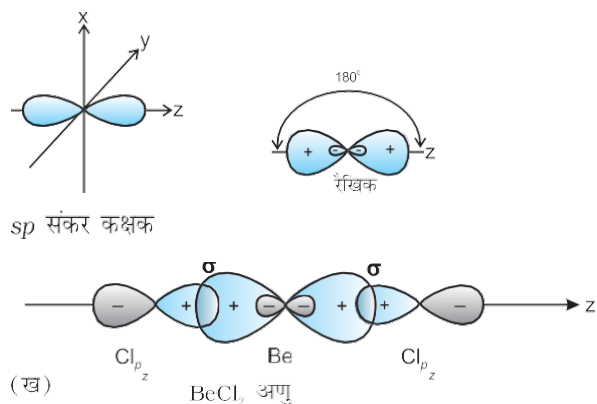
यदि किसी अणु में केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता कक्ष के कक्षक sp संकरित होते हैं तथा दो परमाणुओं से आबंध बनाते हैं, तो अणु की **रैखिक ज्यामिति** (Linear Geometry) होती है। इस प्रकार के संकरण को **‘विकर्ण संकरण’** (Diagonal Hybridisation) भी कहते हैं।

sp संकर कक्षकों के दो उभरे हुए धन लोब (Positive Lobes) तथा अत्यंत छोटे ऋण (Negative Lobes) लोब विपरीत दिशाओं में z-अक्ष की ओर दृष्ट (Projecting) होते हैं। इसके कारण प्रभावी अतिव्यापन होता है, जिसके फलस्वरूप प्रबलतर आबंध निर्मित होते हैं।

sp संकरण वाले अणुओं के उदाहरण

BeCl₂: तलस्थ अवस्था में Be का इलेक्ट्रॉनी विन्यास $1s^2 2s^2$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2s इलेक्ट्रॉन रिक्त 2p कक्षक में Be की द्वि-संयोजकता के कारण प्रोन्नत (Promoted) हो जाता है। एक 2s कक्षक तथा एक 2p कक्षक संकरित होकर दो sp संकर कक्षक बनाते हैं। ये 180° का कोण बनाते हैं। प्रत्येक sp संकर कक्षक क्लोरीन के 2p कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा दो Be-Cl सिग्मा आबंध बनाते हैं। इसे चित्रा 5. में दर्शाया गया है।

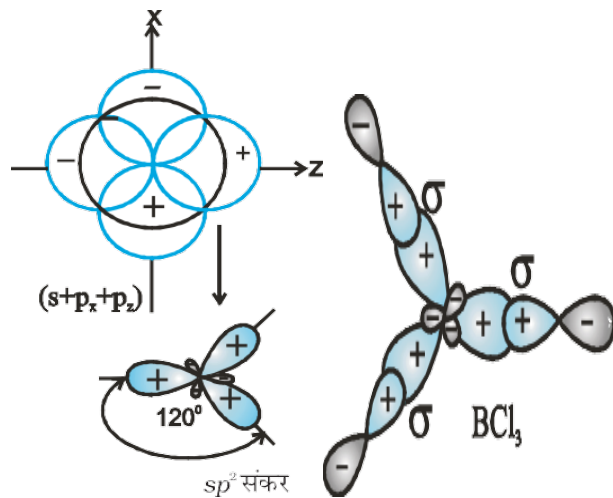
चित्र 5. (क) s तथा p कक्षकों द्वारा sp संकर कक्षकों का निर्माण



(ख) $BeCl_2$ रैखिक अणु का विरचन

(II) sp^2 संकरण: संकरण के इस प्रकार में एक s कक्षक तथा दो p कक्षक संकरित होकर तीन समान sp^2 संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। उदाहरण के लिए : BCl_3 के अणु में केंद्रीय बोरॉन परमाणु की तलस्थ अवस्था विन्यास $1s^2 2s^2 2p^1$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2s इलेक्ट्रॉन रिक्त 2p कक्षक में प्रोन्नत हो जाता है, जिसके परिणामस्वरूप बोरॉन में तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। तीन (एक 2s तथा दो 2p) कक्षक संकरित होकर तीन sp^2 संकर कक्षक बनाते हैं। तीन संकर कक्षक त्रिकोणीय समतली व्यवस्था में होते हैं तथा क्लोरीन परमाणुओं के 2p कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा तीन B-Cl आबंध बनाते हैं। इसलिए BCl_3 (चित्र 6.) अणु की त्रिकोणीय समतली ज्यामिति होती है, जिसमें Cl-B-Cl आबंध कोण 120° का होता है।

चित्र 6. sp^2 संकर कक्षकों तथा BCl_3 अणु का निर्माण



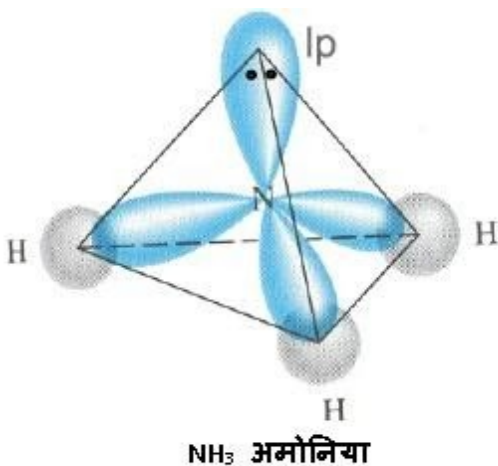
(III) sp^3 संकरण: इस प्रकार के संकरण की व्याख्या CH_4 अणु के उदाहरण द्वारा की जा सकती है। इसमें सहसंयोजी कक्ष के एक S कक्षक तथा तीन P कक्षकों के संकरण से चार sp^3 संकर कक्षक बनते हैं। ये कक्षक समान ऊर्जा तथा आकार के होते हैं। प्रत्येक sp^3 कक्षक में 25% s-लक्षण तथा 75% p-लक्षण होता है। sp^3 संकरण द्वारा प्राप्त चार sp^3 संकर कक्षक चतुष्फलक के चार कोनों की ओर होते हैं। जैसा चित्र 7. में दर्शाया गया है, sp^3 संकर कक्षकों के बीच कोण का मान 109.5° होता है।

चित्र 7. कार्बन के s, p_x , p_y और p_z परमाणु कक्षकों के सम्मिश्रण से sp^3 संकर कक्षकों का निर्माण तथा CH_4 का विरचन।

NH_3 तथा H_2O की संरचनाओं की व्याख्या भी NH_3 , संकरण द्वारा की जा सकती है। NH_3 , में नाइट्रोजन परमाणु का तलरूप अवस्था इलेक्ट्रॉनी विन्यास $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ होता

है। sp^3 संकर कक्षकों में से तीन sp^3 संकर कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, जबकि चौथे sp^3 संकर में एक एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है। नाइट्रोजन के तीन sp^3 संकर कक्षक तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s कक्षकों के साथ अतिव्यापन द्वारा तीन N-H आबंध निर्मित करते हैं। हम जानते हैं कि एकांकी युग्म तथा आबंधी युग्म के बीच आबंधी युग्म की अपेक्षा प्रतिकर्षण एकांकी आबंधी युग्म अधिक होता है। इसके परिणाम

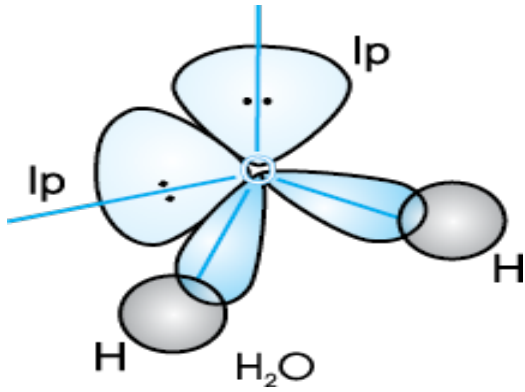
स्वरूप NH_3 के अणु में आबंध कोण 109.5° से घटकर 107° हो जाता है। ऐसे अणु की ज्यामिति विकृत होकर पिरामिडी हो जाती है, जैसा चित्र 8. में दर्शाया गया है।



चित्र 8. NH_3 अणु का बनना

जल के अणु में ऑक्सीजन परमाणु के चार संयोजकता कक्ष (कक्षक एक 2s तथा तीन 2p) sp^3 संकरण द्वारा चार sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं। इनमें से दो संकर कक्षकों में एक-एक युग्म होता है। ये चार sp^3 संकर कक्षक

चतुष्फलकीय ज्यामिति प्राप्त करते हैं, जिसमें दो कोनों पर हाइड्रोजन परमाणु आबंधित होते हैं तथा अन्य दो कोनों पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं। इस अणु में आबंध कोण 109.5° से घटकर 104.5° हो जाता है (चित्र 9.) तथा अणु V-आकृति अथवा कोणीय ज्यामिति ग्रहण करता है।



चित्र 9. H₂O अणु का बनना

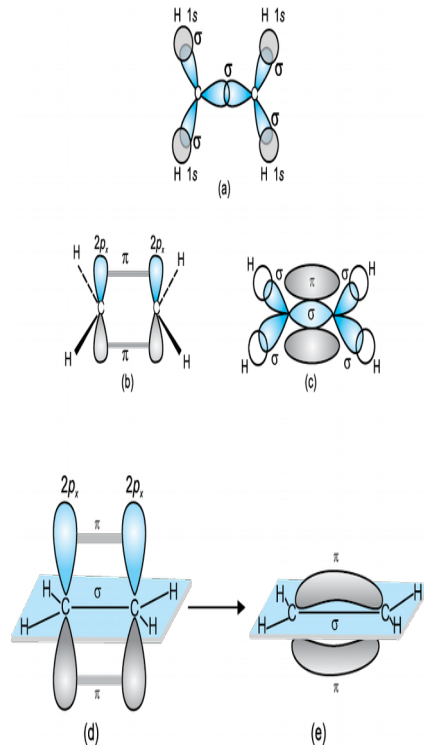
sp₃, sp₂ तथा sp संकरण के अन्य उदाहरण

C₂H₆ अणु में sp₃ संकरण: इथेन के अणु में कार्बन के दोनों कार्बन sp₃ संकरित होते हैं। कार्बन परमाणु के चार sp₃ संकर कक्षकों में परमाणु से एक, अन्य कार्बन परमाणु के एक sp₃ संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा sp₃-sp₃ सिग्मा आबंध बनाते हैं, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य तीन sp₃ संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के 1s कक्षकों के साथ sp³-s सिग्मा आबंध बनाते हैं। इसके परिणामस्वरूप इथेन में C-C आबंध लंबाई 154 pm और C-H आबंध लंबाई 109 pm होती है।

C₂H₄ में sp² संकरण : एथीन अणु के बनने में कार्बन परमाणु का एक sp₂ संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा C-C सिग्मा आबंध बनाता है, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य दो sp₂ संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ sp₂ - s सिग्मा आबंध बनाते हैं। एक कार्बन परमाणु का असंकरित कक्षक 2p_x अथवा 2p_y दूसरे कार्बन परमाणु के समान कक्षक के साथ (2p_x or 2p_y) 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 sp₂-sp₂ संकरित कक्षकों में एक सिग्मा (σ) आबंध तथा एक पाई (π) आबंध जिसकी लंबाई 134 pm होती है, जो p-कक्षकों के मध्य होता है संकरण में प्रयोग नहीं होते एवं अणु के तल के लंबवत होते हैं। C-H आबंध में (sp₂-s) सिग्मा (σ) आबंध की लंबाई 108 pm होती है एवं H-C-H एवं H-C-H आबंध कोण क्रमशः 117.6° तथा 121° होता है। एथीन अणु में सिग्मा एवं पाई

आबंधों का बनना चित्रा 10. में दर्शाया गया है।

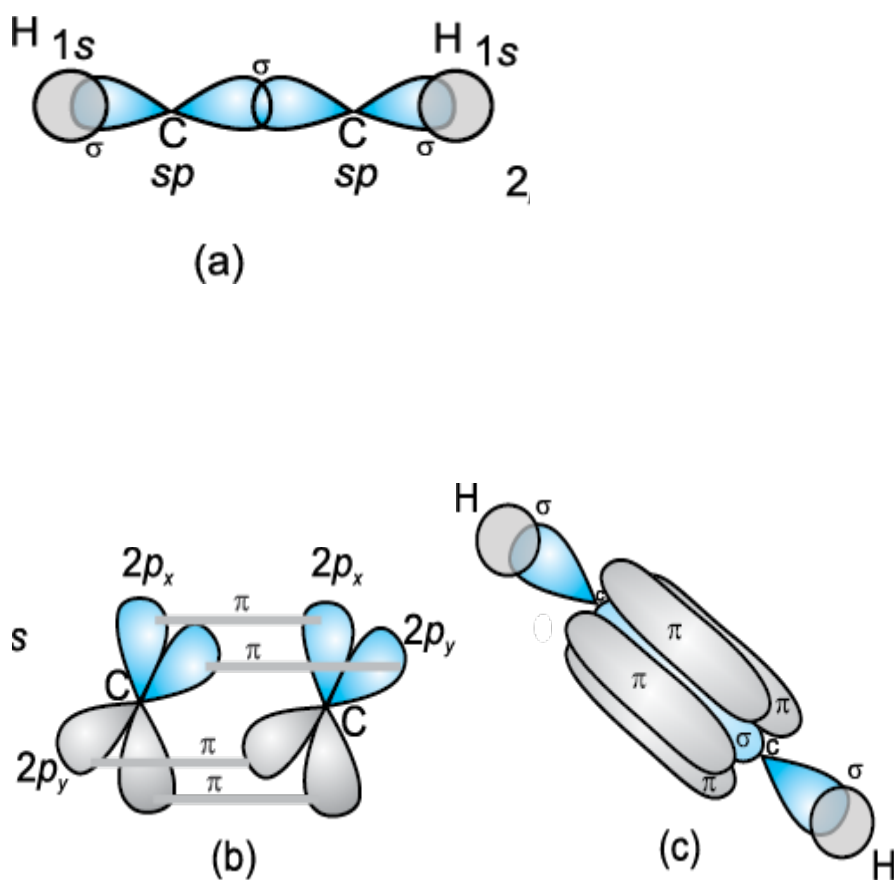


चित्र 10 एथीन में सिग्मा (σ) तथा पाई (π) आबंधों का बनना

C_2H_2 में sp संकरण: इथाइन अणु के बनने में दोनों कार्बन परमाणु sp संकरण दर्शाते हैं। उनपर दो-दो असंकरित $2p_y$ 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 संकर कक्षक हाइड्रोजन के अर्ध-भृत 1s 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, जैसा चित्रा 11. में दर्शाया गया है।



चित्रा 11. एथीन में सिग्मा तथा पाई आबंधों का बनना

d-कक्षकों वाले तत्त्वों में संकरण

तृतीय आवर्त तत्त्वों में s तथा p कक्षकों के साथ-साथ d कक्षक भी उपस्थित होते हैं।

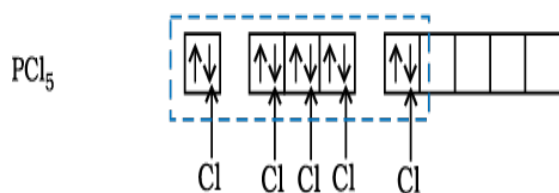
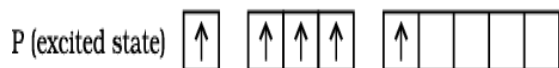
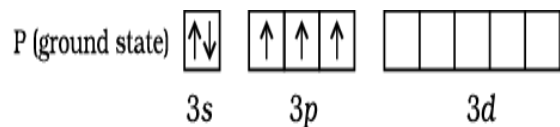
इन 3d कक्षकों की ऊर्जा 3s 3p समतुल्य होती है। इन 3d कक्षकों की ऊर्जा 4s, 4p कक्षकों की ऊर्जा के समतुल्य भी होती है। इसके परिणाम स्वरूप 3s,3p तथा 3d या 3d,4s तथा 4p के मध्य संकरण संभव है।

अंततः ऐसी स्थिति है, नेट आकर्षण बल तथा प्रतिकर्षण बल के बराबर हो जाता है और निकाय की ऊर्जा न्यून स्तर पर पहुँच जाती है। इस अवस्था में हाइड्रोजन के परमाणु 'आबंधित' कहलाते हैं और एक स्थायी अणु बनाते हैं, जिसकी आबंध लंबाई 74 pm होती है।

अणु/आयन की आकृति	संकरण का प्रकार	परमाण्विक कक्षक	उदाहरण
वर्ग-समतली	dsp^2	$d+s+p(2)$	$[\text{Ni}(\text{CN})]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{Cl})_4]$
त्रिकोणीय	sp^3d	$s+p(3)+d$	PF_5 , PCl_5
द्विपिरामिडी	sp^3d^2	$s+p(3)+d(2)$	BrF_5

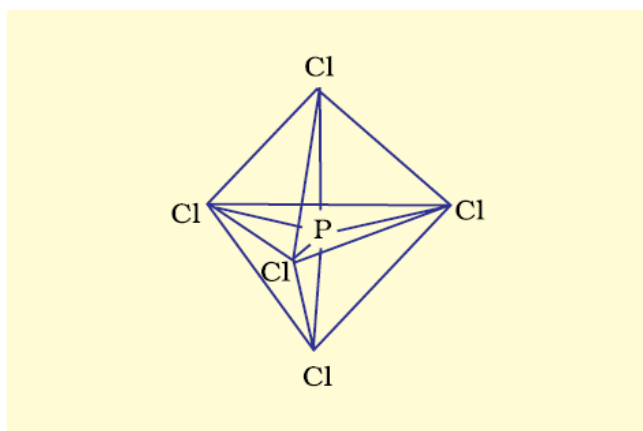
वर्ग पिरामिडि	sp^3d^2	$s+p(3)+d(2)$	$SF_6, [CrF_6]^{3-}$
अष्टपफलकीय	d^2sp^3	$d(2)+s+p(3)$	$[Co_3(NH_6)]^{3+}$

(i) PCl_5 का बनना (sp^3d संकरण) : फॉस्फोरस परमाणु ($Z=15$) की तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को नीचे दर्शाया



पाँच क्लोरीन परमाणुओं द्वारा प्रदत्त इलेक्ट्रॉन युग्मों द्वारा भरे गए Sp^3d संकरित कक्षक

इस प्रकार पाँच कक्षक (एक s, तीन p तथा एक p कक्षक) संकरण के लिए उपलब्ध होते हैं। इनके संकरण द्वारा पाँच sp^3d संकर कक्षक प्राप्त होते हैं, जो त्रिकोणीय द्वि-पिरामिड के पाँच कोनों की ओर उन्मुख होते हैं, जैसा चित्र 12. में दर्शाया गया है।



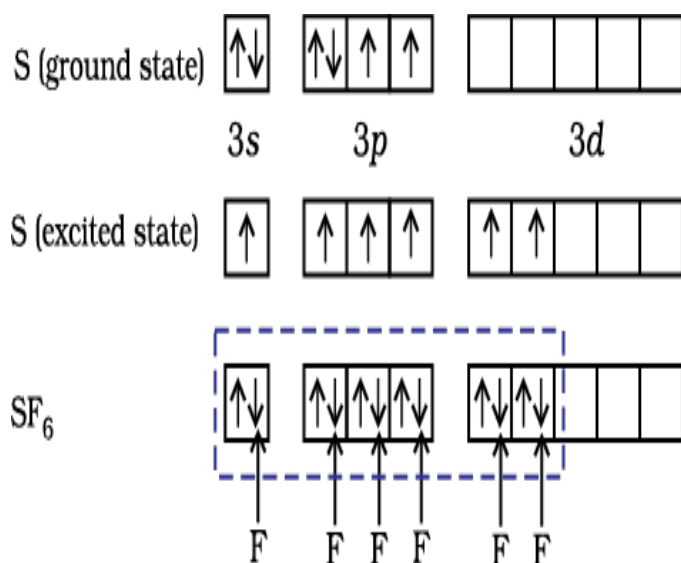
फॉस्फोरस में आबंध निर्माण

चित्र 12. PCl_5 अणु की त्रिकोणीय द्वि-पिरामिडी ज्यामिति यहाँ यह ध्यान देने योग्य बात है कि त्रिकोणीय द्विपिरामिडी ज्यामिति में सभी आबंध कोण बराबर नहीं होते हैं। PCl_5 में फॉस्फोरस के पाँच sp^3d संकर कक्षक क्लोरीन परमाणुओं के अर्ध-भूत कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा पाँच P-Cl सिग्मा-आबंध बनाते हैं। इनमें से तीन P-Cl आबंध एक तल में होते हैं तथा परस्पर 120° का कोण बनाते हैं। इन्हें 'विषुवतीय आबंध, (Equatorial Bonds) कहते हैं। अन्य दो P-Cl आबंध क्रमशः विषुवतीय तल के ऊपर और नीचे होते हैं तथा तल से 90° का कोण बनाते हैं। इन्हें अक्षीय आबंध (Axial Bond) कहते हैं। चूँकि अक्षीय आबंध इलेक्ट्रॉन युग्मों में विषुवतीय आबंधी-युग्मों से अधिक प्रतिकर्षण अन्योन्यक्रियाएँ (Repulsive Interaction) होती हैं, अतः ये आबंध विषुवतीय आबंधों से लंबाई में कुछ अधिक तथा प्रबलता में कुछ कम होते हैं। इसके परिणामस्वरूप PCl_5 अत्यधिक

क्रियाशील होता है।

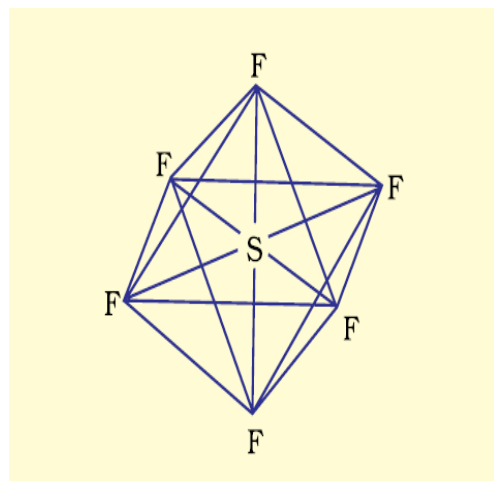
(ii) SF_6 का बनना (sp^3d^2) संकरण: SF_6 में वेफंद्रीय सल्फर परमाणु की तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉन विन्यास $3s^2 3p^4$ है। उत्तेजित अवस्था में उपलब्ध छः कक्षक, अर्थात् एक s, तीन p तथा d कक्षक अर्ध-भूत होते हैं। ये संकरण द्वारा छः sp^3d^2 संकर बनाते हैं, जो एक समअष्टपफलक के छः कोणों की ओर प्रक्षिप्त होते हैं। ये संकर कक्षक फ्लूओरीन परमाणुओं के अर्ध-भूत कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा छः S-F सिग्मा आबंध बनाते हैं। इस प्रकार SF_6 अणु की एक समअष्टपफलकीय

ज्यामिति होती है, जैसा चित्र 13. में दर्शाया गया है।



sp_3d_2 संकरण

13. SF₆ अणु की समअष्टपफलकीय ज्यामिति



7. सारांश : वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल का उपयोग अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों के पूर्वानुमान के लिए किया जाता है। यह मॉडल इस कल्पना पर आधारित है कि अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं। इस मॉडल के अनुसार, आण्विक ज्यामिति एकाकी युग्म-एकाकी युग्म, एकाकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षणों पर निर्भर करती है। इन प्रतिकर्षण बलों का क्रम इस प्रकार है: $l p - l p > l p - b p > b p - b p$ सहसंयोजी आबंधन का सहसंयोजकता आबंध सिद्धांत सहसंयोजी आबंध बनने के ऊर्जा-विज्ञान पर आधारित है,

जिसपर लूइस तथा वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल प्रकाश नहीं डालते। मूलतः संयोजकता आबंध (VB) सिद्धांत कक्षकों के अतिव्यापन पर आधारित है। उदाहरणस्वरूप : H₂ अणु का विरचन दो हाइड्रोजन

परमाणुओं के एक इलेक्ट्रॉन वाले 1s कक्षकों के अतिव्यापन के फलस्वरूप होता है। दो हाइड्रोजन परमाणु जैसे-जैसे निकट आते हैं, वैसे-वैसे निकाय की स्थितिज ऊर्जा कम होती जाती है। साम्य अंतर्नाभिकीय दूरी (आबंध लंबाई) पर निकाय की ऊर्जा न्यूनतम होती है। नाभिकों को और समीप लाने पर निकाय की ऊर्जा तेजी से बढ़ती है, अर्थात् अणु का स्थायित्व कम हो जाता है। कक्षक अतिव्यापन के कारण दोनों नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है, जिसके कारण नाभिक आपस में पास-पास आ जाते हैं। परंतु यह पाया गया है कि केवल अतिव्यापन के आधार पर आबंध एंथैल्पी तथा आबंध लंबाइयों के वास्तविक मान प्राप्त नहीं होते हैं। इसके लिए कुछ अन्य कारकों पर भी विचार करना आवश्यक है। बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण की अवधारणा को प्रस्तुत किया। Be, B, C, N तथा O के परमाणु कक्षकों के sp, sp₂, sp₃ संकरों के आधार पर BeCl₂, BCl₃, CH₄, NH₃, तथा H₂O. आदि अणुओं का विरचन तथा उनकी ज्यामितीय आकृतियाँ स्पष्ट की जा सकती हैं। इसके आधार पर C₂H₂ तथा C₂H₄. आदि अणुओं में बहु-आबंधों का निर्माण भी स्पष्ट किया जा सकता है।