

ईकाई – VII

रसायन विज्ञान :

- पदार्थों की संरचना, गुणधर्मों और परिवर्तनों के बारे में अध्ययन (It is the study of properties and structure of substances and the changes undergone by them)
- सभी पदार्थ द्रव्य (matter) द्वारा बने होते हैं। वे तीन भौतिक अवस्थाओं, ठोस, द्रव और गैस के रूप में पाए जाते हैं। इनमें घटक-कणों की व्यवस्था भिन्न होती है। द्रव्य को तत्त्वों, यौगिकों और मिश्रणों के रूप में भी वर्गीकृत किया जा सकता है। किसी तत्व में एक ही प्रकार के कण होते हैं, जो परमाणु या अणु हो सकते हैं। जब दो या अधिक तत्वों के परमाणु निश्चित अनुपात में संयुक्त होते हैं, तो यौगिक प्राप्त होते हैं।

रसायन विज्ञान की कुछ मूल अवधारणाएँ, परमाणु की संरचना, तत्वों का वर्गीकरण व गुणधर्मों में आवर्तिता एवं रासायनिक आबंध

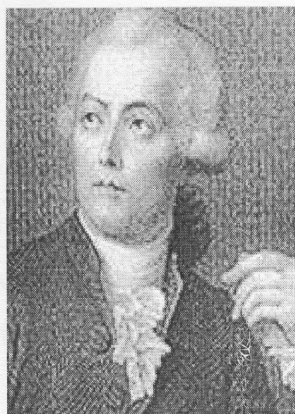
- ✚ रासायनिक संयोजन के नियम (Laws of Chemical Combinations)
- ✚ परमाणु की संरचना (Structure of Atom)
- ✚ परमाणु का क्वांटम यांत्रिकीय मॉडल (Quantum Mechanical Model)
- ✚ कक्षक और क्वांटम संख्या (Orbital and Quantum Numbers)
- ✚ परमाणु कक्षकों की आकृतियाँ (Shape of Orbitals)
- ✚ कक्षकों की ऊर्जाएँ (Energies of Orbitals)
- ✚ परमाणु में कक्षकों का भरा जाना (Filling of Orbitals in Atom)
- ✚ परमाणुओं का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास (Electronic Configuration of Atom)

रासायनिक संयोजन के नियम (Laws of Chemical Combinations)

तत्वों के संयोजन से यौगिकों का बनाना पाँच मूल नियमों के अंतर्गत होता है—

- ❖ द्रव्यमान-संरक्षण का नियम (Law of Conservation of Mass)
- ❖ स्थिर अनुपात का नियम (Law of Definite Proportions)
- ❖ गुणित अनुपात का नियम (Law of Multiple Proportions)
- ❖ गै-लुसैक का गैसीय आयतनों का नियम (Gay Lussac's Law of Gaseous Volumes)
- ❖ आवोगाद्रो का नियम (Avogadro Law)

१. द्रव्यमान-संरक्षण का नियम (Law of Conservation of Mass)



(1743-1794)

रसायन विज्ञान की बाद की कई संकल्पनाएँ इसी पर आधारित हैं। वास्तव में अभिकर्मकों और उत्पादों के द्रव्यमानों के यथार्थपरक मापनों और लावूसिए द्वारा प्रयोगों को ध्यानपूर्वक करने के कारण ऐसा संभव हुआ।

अनेक दहन अभिक्रियाओं (combustion reactions) के प्रायोगिक अध्ययन पर आधारित सन् 1789 में आंतोएन लावूसिए ने दिया कि –

“द्रव्य न तो बनाया जा सकता है, और न ही नष्ट किया जा सकता है”

(Matter can neither be created nor destroyed)

2. स्थिर अनुपात का नियम (Law of Definite Proportions) (with respect to masses)



(1754 – 1826)

क्यूप्रिक कार्बोनेट के दो नमूनों (प्राकृतिक और संश्लेषित) के साथ प्रयोग किया, उन्होंने पाया कि इन दोनों नमूनों में तत्त्वों का संघटन समान था, जैसा नीचे दिया गया है।

नमूना	ताँबे का प्रतिशत	ऑक्सीजन का प्रतिशत	कार्बन का प्रतिशत
प्राकृतिक	51.35	9.74	38.91
संश्लेषित	51.35	9.74	38.91

स्रोत पर निर्भर न करते हुए यौगिक में तत्त्व (% of Cu, O, C) समान अनुपात में पाए जाते हैं। इस नियम को कई प्रयोगों द्वारा सत्यापित किया जा चुका है। इसे कभी-कभी 'निश्चित संघटन का नियम' भी कहा जाता है।

यह नियम फ्रान्सीसी रसायनज्ञ जोसेफ प्रोस्ट ने दिया था।

'निश्चित संघटन का नियम' (law of definite composition) भी कहते हैं –

“किसी यौगिक में तत्त्वों के द्रव्यमानों का अनुपात सदैव समान होता है”

(Given compound always contains exactly the same proportion of elements by weight)

३. गुणित अनुपात का नियम (Law of Multiple Proportions)



यह नियम सन् 1803 में डाल्टन द्वारा दिया गया।

इस नियम के अनुसार, –

“ यदि दो तत्त्व संयोजित होकर एक से अधिक यौगिक बनाते हैं, तो एक तत्त्व के साथ दूसरे तत्त्व के संयुक्त होने वाले द्रव्यमान छोटे पूर्णांकों के अनुपात में होते हैं ”

उदाहरण के लिए –

हाइड्रोजन ऑक्सीजन के साथ संयुक्त होकर दो यौगिक (जल और हाइड्रोजन परऑक्साइड) बनाती है।

हाइड्रोजन + ऑक्सीजन → जल

2 g 16 g 18 g

हाइड्रोजन + ऑक्सीजन → हाइड्रोजन परऑक्साइड

2 g 32 g 34 g

यहाँ ऑक्सीजन के द्रव्यमान (16g और 32g) जो हाइड्रोजन के निश्चित द्रव्यमान (2g) के साथ संयुक्त होते हैं, एक सरल अनुपात 1:2 में हैं।

४. गै-लुसैक का गैसीय आयतनों का नियम (Gay Lussac's Law of Gaseous Volumes)

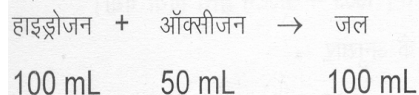


“ जब रासायनिक अभिक्रियाओं में गैसों संयुक्त होती हैं या बनती हैं, तो उनके आयतन सरल अनुपात में होते हैं, बशर्ते सभी गैसों समान ताप और दाब पर हों ”

सन् 1808 में जोसेफ लुइस गै-लुसैक द्वारा दिया गया –
आयतन के संदर्भ में 'स्थिर अनुपात का नियम' (law of definite proportions by volume) –

(when gases combine or are produced in a chemical reaction, they do so in a simple ratio by volume provided all gases are at same temp and pressure)

उन्होंने पाया कि जब रासायनिक अभिक्रियाओं में गैसों संयुक्त होती हैं या बनती हैं, तो उनके आयतन सरल अनुपात में होते हैं, बशर्ते सभी गैसों समान ताप और दाब पर हों। अतः हाइड्रोजन के 100 mL ऑक्सीजन के 50 mL के साथ संयुक्त होकर 100 mL जल-वाष्प देते हैं।



अतः हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के आयतन (जो आपस में संयुक्त, अर्थात् 100 mL और 50 mL होते हैं) आपस में सरल अनुपात 2:1 में होते हैं। गै-लुसैक के आयतन संबंधों के पूर्णांक अनुपातों की खोज वास्तव में आयतन के संदर्भ में 'स्थिर अनुपात का नियम' है। पहले बताया गया स्थिर अनुपात का नियम द्रव्यमान के संदर्भ में है। गै-लुसैक के कार्य की परिपक्वता सन् 1811 में आवोगाद्रो के द्वारा की गई।

५. आवोगाद्रो का नियम (Avogadro Law)



(1776 -1856)

सन् 1811 में आवोगाद्रो द्वारा दिया गया

“ समान ताप और दाब पर गैसों के समान आयतनों में अणुओं की संख्या समान होनी चाहिए ”

(Equal volumes of gases at the same temperature and pressure should contain equal number of molecules)

आवोगाद्रो ने परमाणुओं और अणुओं के बीच अंतर की व्याख्या की जिसके महत्त्व को लगभग 50 वर्षों के बाद जर्मनी (कार्ल्सरुह) में हुए रसायन विज्ञान पर प्रथम अंतर्राष्ट्रीय सम्मेलन में बल मिला ।

यदि हम हाइड्रोजन और ऑक्सीजन की जल बनाने की अभिक्रिया को दुबारा देखें, तो यह कह सकते हैं कि हाइड्रोजन के दो आयतन और ऑक्सीजन का एक आयतन आपस में संयुक्त होकर जल के दो आयतन देते हैं और ऑक्सीजन लेशमात्रा भी नहीं बचती है।

इन सभी नियमों के परिणामस्वरूप ...

डाल्टन का परमाणु सिद्धांत (Dalton's Atomic Theory) (1776 -1884)

इसके अनुसार – परमाणु द्रव्य के रचनात्मक खंड होते हैं (Atoms are building blocks of matter)

डाल्टन के इस सिद्धांत से रासायनिक संयोजन के नियमों (Laws of Chemical Combinations) की व्याख्या की जा सकती। सन् 1808 में डाल्टन ने रसायन-दर्शनशास्त्र की एक नई पद्धति (A New System of Chemical Philosophy) प्रकाशित की...

(क) द्रव्य अविभाज्य परमाणुओं से बना है। (Matter consists of individual atoms)

(ख) किसी दिए हुए तत्त्व के सभी परमाणुओं के एक समान द्रव्यमान सहित एक समान गुणधर्म होते हैं। विभिन्न तत्त्वों के परमाणु द्रव्यमान में भिन्न होते हैं। (Atoms of different elements differ in masses)

(ग) एक से अधिक तत्त्वों के परमाणुओं के निश्चित अनुपात में संयोजन से यौगिक बनते हैं। (Atoms of different elements combine in a fixed ratio to form compound)

(घ) रासायनिक अभिक्रियाओं में परमाणु पुनर्व्यवस्थित होते हैं (reorganization of atoms)। रासायनिक अभिक्रियाओं में न तो उन्हें बनाया जा सकता है, न नष्ट किया जा सकता है।

➤ किसी तत्त्व का परमाणु द्रव्यमान कार्बन के ^{12}C समस्थानिक (जिसे ठीक 12 माना गया है) के सापेक्ष व्यक्त किया जाता है।

➤ परमाणु द्रव्यमान - सभी समस्थानिकों का प्राकृतिक बाहुल्यताओं को ध्यान में रखकर प्राप्त किया जा सकता है।

➤ किसी अणु में उपस्थित विभिन्न परमाणुओं के परमाणु-द्रव्यमानों के योग द्वारा आण्विक द्रव्यमान ज्ञात किया जा सकता है।

➤ किसी यौगिक का अणु-सूत्र इसमें उपस्थित विभिन्न तत्त्वों के द्रव्यमान-प्रतिशत को और आण्विक द्रव्यमान को निर्धारित करके परिकलित किया जा सकता है।

➤ किसी निकाय में उपस्थित परमाणुओं, अणुओं या अन्य कणों की संख्या को आवोगाद्रो स्थिरांक अथवा आवोगाद्रो संख्या (N_A) (6.022×10^{23}) के रूप में व्यक्त किया जा सकता है। इस संख्या को इन कणों का '1 मोल' कहा जाता है।

➤ मोल-संकल्पना और मोलर द्रव्यमान -

किसी पदार्थ का एक मोल उसकी वह मात्रा है, जिसमें उतने ही कण उपस्थित होते हैं, जितने कार्बन-12 समस्थानिक के ठीक 12g (या 0.012 kg) में परमाणुओं की संख्या होती है। कार्बन के 1 मोल का द्रव्यमान 12 g होता है, अतः कार्बन के 1 मोल में परमाणुओं की संख्या इस प्रकार होगी -

$$\frac{12\text{g/mol}^{12}\text{C}}{1.992648 \times 10^{-28}\text{g/}^{12}\text{C परमाणु}} = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ परमाणु प्रति मोल}$$

किसी पदार्थ के 1 मोल में दी गई पूर्वोक्त संख्या के बराबर कण (परमाणु, अणु या कोई अन्य कण) होंगे। अतः 1 मोल

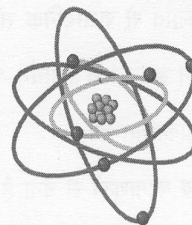
हाइड्रोजन परमाणु = 6.022×10^{23} हाइड्रोजन परमाणु

1 मोल जल-अणु = 6.022×10^{23} जल-अणु

1 मोल सोडियम क्लोराइड = सोडियम क्लोराइड की 6.022×10^{23} सूत्र इकाइयाँ

परमाणु की संरचना

STRUCTURE OF ATOM



'परमाणु' (atom) शब्द ग्रीक भाषा से उत्पन्न हुआ है, जिसमें (atomio) का अर्थ 'न काटे जाने वाला (uncuttable) या 'अविभाज्य' (non-divisible) होता है।

भारतीय एवं यूनानी दार्शनिकों द्वारा बहुत पहले से ही (400 ई.पू.) परमाणुओं के अस्तित्व को प्रस्तावित किया गया था। उनका विचार था कि द्रव्य के मूल संरचनात्मक भाग परमाणु होते हैं। उनके अनुसार पदार्थ के लगातार विभाजन से अंततः परमाणु प्राप्त होते हैं, जिसे और विभाजित नहीं किया जा सकता।

पहले ये विचार केवल कल्पना पर आधारित थे और इनका प्रायोगिक परीक्षण कर पाना संभव नहीं था। बहुत समय तक ये विचार किसी प्रमाण के बिना ऐसे ही चलते रहे, परंतु 18वीं शताब्दी में वैज्ञानिकों ने इन पर फिर से बल देना शुरू कर दिया।

सन् 1808 में जॉन डाल्टन नामक एक ब्रिटिश स्कूल अध्यापक ने पहली बार वैज्ञानिक आधार पर द्रव्य का परमाणु सिद्धांत प्रस्तुत किया। उनका सिद्धांत, जिसे 'डाल्टन का परमाणु सिद्धांत' कहा जाता है, ने परमाणु को पदार्थ का मूल कण माना।

उन्नीसवीं शताब्दी के अंत में प्रयोगों द्वारा यह प्रमाणित हो गया कि परमाणु विभाज्य है तथा वह तीन मूल कणों (इलेक्ट्रॉन, प्रोटॉन तथा न्यूट्रॉन) द्वारा बना होता है। इन अव-परमाणविक कणों की खोज के बाद परमाणु की संरचना को स्पष्ट करने के लिए बहुत से परमाणु मॉडल प्रस्तुत किए गए।

सन् 1898 में थॉमसन ने कहा कि –

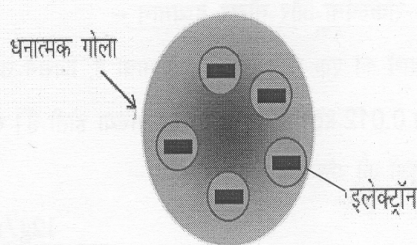
➤ परमाणु एक समान धनात्मक विद्युत् आवेश वाला एक गोला है, जिस पर इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं।

यह मॉडल, जिसमें परमाणु का द्रव्यमान पूरे परमाणु पर एक समान वितरित माना गया था, सन् 1909 में रदरफोर्ड के महत्त्वपूर्ण α कण के प्रकीर्णन प्रयोग द्वारा गलत सिद्ध हुआ।

रदरफोर्ड ने निष्कर्ष निकाला कि परमाणु के केंद्र में बहुत छोटे आकार का धनावेशित नाभिक होता है और इलेक्ट्रॉन इसके चारों ओर वृत्ताकार कक्षाओं में गति करते हैं।

कमियां: रदरफोर्ड मॉडल सौरमंडल से मिलता-जुलता था, निश्चित रूप से डाल्टन मॉडल से बेहतर था, परंतु ...

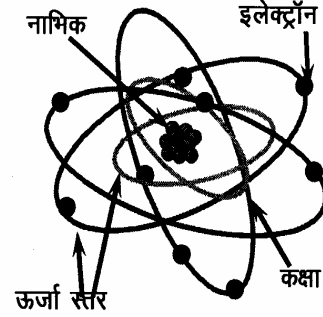
- यह परमाणु की स्थिरता की, अर्थात् यह इस बात की व्याख्या नहीं कर पाया कि इलेक्ट्रॉन नाभिक में क्यों नहीं गिर जाते हैं?
- यह परमाणु की इलेक्ट्रॉनिक संरचना, अर्थात् नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉनों के वितरण और उनकी ऊर्जा के बारे में कुछ नहीं बता सका।



बोर मॉडल (Bohr's Model)

रदरफोर्ड मॉडल की इन कठिनाइयों को सन् 1913 में नील बोर ने हाइड्रोजन परमाणु के अपने मॉडल में दूर किया। नील ने प्रस्तावित किया कि ...

- ❖ नाभिक के चारों ओर वृत्ताकार कक्षाओं में इलेक्ट्रॉन गति करता है।
- ❖ केवल कुछ कक्षाओं का ही अस्तित्व हो सकता है तथा प्रत्येक कक्षा की निश्चित ऊर्जा होती है।
- ❖ विभिन्न कक्षाओं में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा की गणना की
- ❖ प्रत्येक कक्षा के लिए नाभिक और इलेक्ट्रॉन की दूरी का आकलन किया।



क्रमियां – हालाँकि यह हाइड्रोजन के स्पेक्ट्रम को संतोषपूर्वक स्पष्ट करता था, लेकिन बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं के स्पेक्ट्रमों की व्याख्या नहीं कर पाया।

बोर मॉडल में इलेक्ट्रॉन को नाभिक के चारों ओर एक निश्चित वृत्ताकार कक्षा में गति करते हुए आवेशित कण के रूप में माना गया था। इसमें उसके तरंग जैसे लक्षणों के बारे में नहीं सोचा गया था।

एक कक्षा एक निश्चित पथ होता है और इस पथ को पूरी तरह तभी परिभाषित माना जा सकता है, जब एक ही समय पर इलेक्ट्रॉन की सही स्थिति और सही वेग ज्ञात हो। हाइजेनबर्ग के 'अनिश्चितता सिद्धांत' के अनुसार ऐसा संभव नहीं है।

इस प्रकार हाइड्रोजन परमाणु का बोर मॉडल न केवल इलेक्ट्रॉन के दोहरे व्यवहार की उपेक्षा करता है, बल्कि हाइजेनबर्ग अनिश्चितता सिद्धांत का भी विरोध करता है।

द्रव्य के दोहरे व्यवहार को ध्यान में रखकर विकसित विज्ञान को क्वांटम यांत्रिकी (Quantum Mechanics) कहते हैं।

सन् 1926 में इरविन श्रोडिंजर ने क्वांटम यांत्रिकी का मूल समीकरण दिया – 'श्रोडिंजर समीकरण (Schrödinger Equation) एवं सन् 1933 में भौतिकी का नोबेल पुरस्कार, दिया गया। ऐसे निकाय (जैसे – एक परमाणु या अणु, जिसकी ऊर्जा समय के साथ परिवर्तित नहीं होती है) को श्रोडिंजर समीकरण से बताया।

- ❖ इसके द्वारा त्रिविम में इलेक्ट्रॉन के वितरण और परमाणुओं में अनुमत ऊर्जा स्तरों का वर्णन किया जा सकता है।
- ❖ यह समीकरण न केवल दे ब्रॉग्ली वेव तरंग-कण वाले दोहरे लक्षण की संकल्पना को ध्यान में रखता है, बल्कि हाइजेनबर्ग के अनिश्चितता सिद्धांत के भी संगत है।
- ❖ जब इस समीकरण को हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन के लिए हल किया गया, तो इलेक्ट्रॉन के संभव ऊर्जा-स्तरों और संगत तरंग फलनों (जो गणितीय फलन होते हैं) के बारे में जानकारी प्राप्त हुई।

ये क्वांटित ऊर्जा-स्तर और उनके संगत तरंग-फलन जो तीन क्वांटम संख्याओं के द्वारा पहचाने जाते हैं, श्रोडिंजर समीकरण के हल के परिणामस्वरूप प्राप्त होते हैं -

- मुख्य क्वांटम संख्या (**Principal quantum number**) n ,
- दिगंशीय क्वांटम संख्या (**Azimuthal quantum number**) l , जिसे कोणीय संवेग (**Orbital Angular Momentum**) या भौम क्वांटम संख्या (**Subsidiary quantum number**) भी कहते हैं
- चुंबकीय क्वांटम संख्या; (**Magnetic quantum number**) m_l

कक्षक और क्वांटम संख्या

1 मुख्य क्वांटम संख्या (Principal quantum number) 'n'

- एक धनात्मक पूर्णांक ... मान 1,2,3..... आदि
- कक्षक के **आकार (size)** और काफी हद तक उसकी **ऊर्जा (energy)**, **कोश (shell)** का पता चलता है।
- n का मान बढ़ने के साथ अनुमत कक्षकों की संख्या भी बढ़ना (n^2 द्वारा दिया जाता है)
- कक्षा का आकार एवं ऊर्जा भी बढ़ती है।
- n के निश्चित दिए गए मान के लिए सभी कक्षक परमाणु का एक कोश बनाते हैं। उन्हें दर्शाने के लिए काम में लिए गए अक्षर हैं - $n = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \dots\dots\dots$

कोश = K L M N

2 दिगंशीय क्वांटम संख्या (Orbital Angular / Subsidiary quantum number) 'l'

- कक्षक कोणीय संवेग (orbital angular momentum) या भौम क्वांटम संख्या (subsidiary quantum number) भी कहते हैं।
- यह **कक्षक के त्रिविध आकार को परिभाषित** करती है।
- प्रत्येक कोश में एक या अधिक उपकोश (subshells) या उप-स्तर (sub-levels) होते हैं।
- n के दिए गए मान के लिए $l = 0$ से $n - 1$ तक मान अर्थात्, $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$
- l के विभिन्न मानों के संगत उप-कोशों को निम्नलिखित चिन्हों द्वारा दर्शाया जाता है

l के मान : 0 1 2 3 4

उप-कोश के लिए संकेतन (notation) s p d f g

n	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
उपकोश संकेतन	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f

3 चुंबकीय कक्षक क्वांटम संख्या (Magnetic Orbital quantum number) ' m_l '

- समन्वय अक्ष के संगत कक्षकों के त्रिविम अभिविन्यास के बारे में जानकारी देती है।
- किसी उप-कोश के लिए m_l के $[2l + 1]$ मान संभव हैं।
- इन मानों को इस प्रकार दिया जाता है—

$$m_l = -l, -(l-1), -(l-2) \dots 0, +1 \dots +(l-2), +(l-1), +l$$

- $l = 0$; m_l का एक ही स्वीकृत मान 0, अर्थात् $[2(0)+1=1]$, एक S कक्षक]
- $l = 1$ के लिए $m_l = -1, 0, +1$ अर्थात् $[2(1)+1 = 3]$ p कक्षक]
- $l = 2$ के लिए $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ अर्थात् $[2(2)+1 = 5]$ d कक्षक]

किसी परमाणु कक्षक के लिए चिन्हित तीनों क्वांटम संख्याओं को उसकी ऊर्जा, आकार और अभिविन्यास को परिभाषित करने में प्रयुक्त किया जा सकता है, लेकिन बहु-इलेक्ट्रॉन परमाणुओं में देखे गए रेखा-स्पेक्ट्रा की व्याख्या करने में ये क्वांटम संख्याएँ पर्याप्त नहीं हैं।

4 इलेक्ट्रॉन प्रचक्रण (Spin quantum number) ' s '

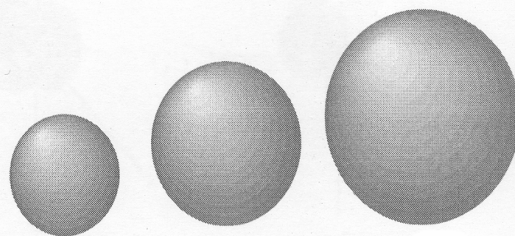
- सन् 1925 में जॉर्ज उहलेनबैक (George Uhlenback) और सैमुअल गाउटस्मिट (Samuel Goudsmit) ने एक चौथी क्वांटम संख्या की उपस्थिति 'इलेक्ट्रॉन-प्रचक्रण क्वांटम संख्या' (m_s) प्रतिपादित की।
- m_s का मान $+1/2$ या $-1/2$ (इलेक्ट्रॉन की दो प्रचक्रण अवस्थाएँ (spin states))
- तीनों द्वारा दर्शाए जाते हैं—

↑ (ऊपरी प्रचक्रण spin up) और ↓ (निचला प्रचक्रण spin down)

परमाणु कक्षकों की आकृतियाँ

1. S कक्षक (S-orbitals)

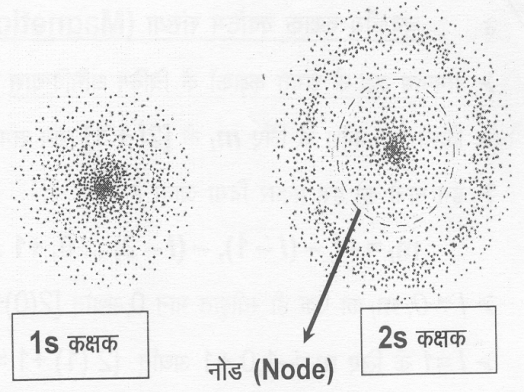
- सभी s कक्षक गोलीय (Spherical) सममिति के होते हैं।
- एक s कक्षक में 2 इलेक्ट्रॉन
- n बढ़ने के साथ s कक्षक का आकार भी बढ़ जाता है, अर्थात् $4s > 3s > 2s > 1s$ (चित्र देखें) और मुख्य क्वांटम संख्या के बढ़ने के साथ इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर हो जाता है।



वह क्षेत्र जहाँ यह प्रायिकता घनत्व शून्य हो जाता है, 'नोडल सतह' या 'नोड' कहलाता है।

सामान्यतः **ns** कक्षक के **(n - 1)** नोड होते हैं, अर्थात् मुख्य क्वांटम संख्या **n** के साथ नोडों की संख्या बढ़ जाती है।

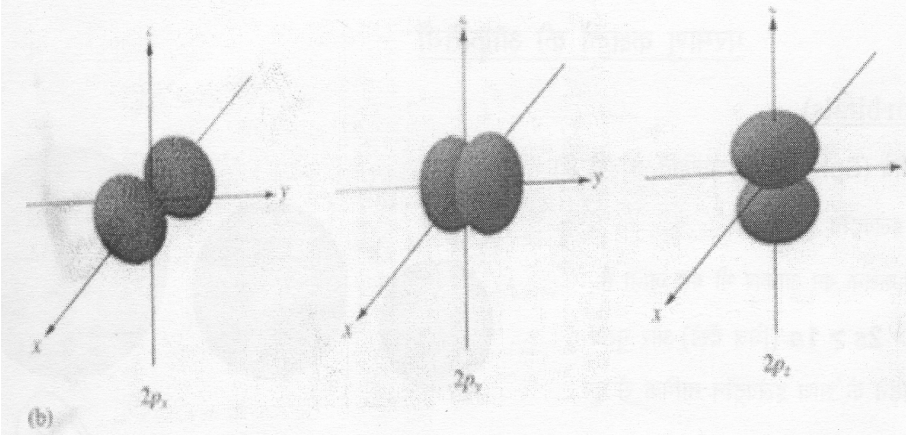
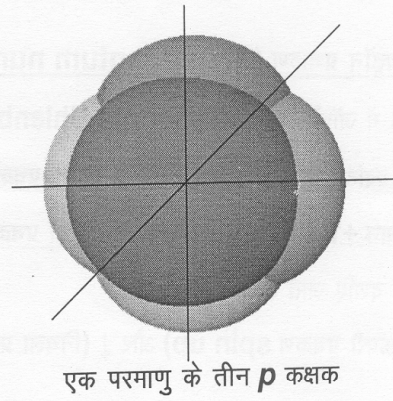
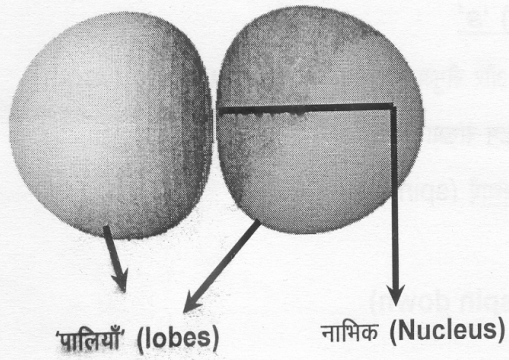
2s कक्षक के लिए नोडों की संख्या एक तथा **3s** के लिए दो होती है। ये प्रायिकता घनत्व परिवर्तन आवेश अभ्र के पदों में समझे जा सकते हैं (चित्र देखें)। इन चित्रों में बंदुओं (dots) का घनत्व उस क्षेत्र में इलेक्ट्रॉन प्रायिकता घनत्व दर्शाता है।



2. **p** कक्षक

यहाँ **s** कक्षकों के विपरीत, परिसीमा – सतह आरेख गोलाकार नहीं होते हैं।

इसकी अपेक्षा प्रत्येक **p**-के दो भाग होते हैं, जिन्हें 'पालियाँ' (**lobes**) कहा जाता है।



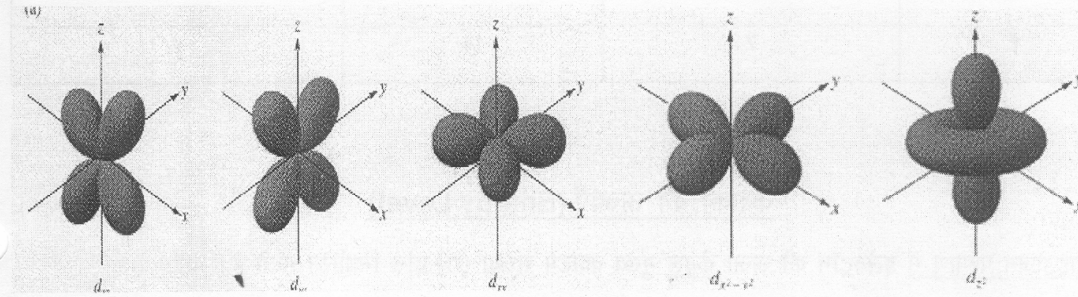
3. d कक्षक

➤ $l = 2$ के लिए कक्षक, **d** कक्षक कहलाता है और मुख्य क्वांटम संख्या $n = 3$ होगा, क्योंकि l का मान $n - 1$ से अधिक नहीं हो सकता है।

➤ इसमें m_l के मान पाँच होते हैं **(-2, -1, 0 + 1, +2)**

➤ इस प्रकार पाँच d कक्षक होते हैं।

➤ **d** कक्षकों के परिसीमा-सतह आरेख ---

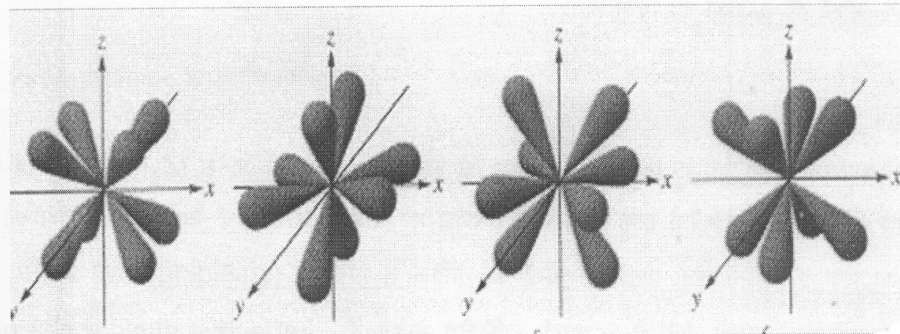
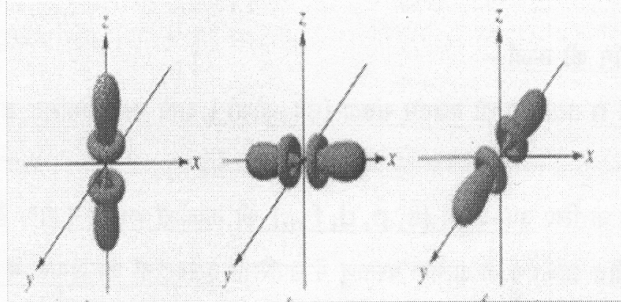


4. f कक्षक

➤ $l = 3$ के लिए कक्षक, **f** कक्षक कहलाता है और मुख्य क्वांटम संख्या $n = 4$ होगा

➤ इसमें m_l के मान सात होते हैं **(-3, -2, -1, 0 + 1, +2, +3)**

➤ इस प्रकार 7 f कक्षक होते हैं।



सारांश (Summary)

आकृति (Shape)	आकृतियों की संख्या (No. of shapes)	अधिकतम e^- (Max electrons)	आरंभिक ऊर्जा स्तर (Starts at energy level)
s	1	2	1
p	3	6	2
d	5	10	3
f	7	14	4

कक्षकों की ऊर्जाएँ (Energy Level)

- ◆ हाइड्रोजन परमाणु में इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा केवल मुख्य क्वांटम संख्या (n) द्वारा निर्धारित होती है।
- ◆ अतः कक्षकों की ऊर्जा बढ़ते क्रम में :

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$
- ◆ समान ऊर्जा वाले कक्षकों को समग्रंश (degenerate)
- ◆ हाइड्रोजन परमाणु में 1s कक्षक सबसे स्थायी स्थिति के संगत है। यह तलस्थ अवस्था (ground state)
- ◆ 2s, 2p या उच्च कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन को उत्तेजित अवस्था (excited state) में कहा जाता है।

बहु इलेक्ट्रॉन परमाणु के इलेक्ट्रॉन की ऊर्जा –

- ❖ मुख्य क्वांटम संख्या (कोश) n तथा द्विगंशी क्वांटम संख्या (उप-कोश) l दोनों पर सम्मिलित रूप से निर्भर करती है। इसका कारण –
- ❖ दी गई मुख्य क्वांटम संख्या के लिए उप-कोशों (s, p, d, f ...) की ऊर्जाओं का भिन्न होना है।
- ❖ इलेक्ट्रॉन तथा नाभिक के बीच आकर्षण के अलावा परमाणु में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों का आपस में प्रतिकर्षण की उपस्थिति के कारण उप-कोशों की ऊर्जाओं का भिन्न होना

परिरक्षण प्रभाव –

अंदर कोशों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के कारण बाहरी कोश का इलेक्ट्रॉन नाभिक के आवेश (Z_e) को पूरी तरह महसूस नहीं कर पाता है अर्थात् – आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा नाभिक के घनावेश पर आंशिक आवरण के कारण इस आवेश का प्रभाव पूरा नहीं पड़ता। इसे आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा बाह्य इलेक्ट्रॉनों का नाभिक से परिरक्षण (shielding) कहते हैं और नाभिक का कुल घनावेश, जो इलेक्ट्रॉन पर प्रभावी होता है – प्रभावी नाभिकीय आवेश Z_{eff} (effective nuclear charge) कहलाता है।

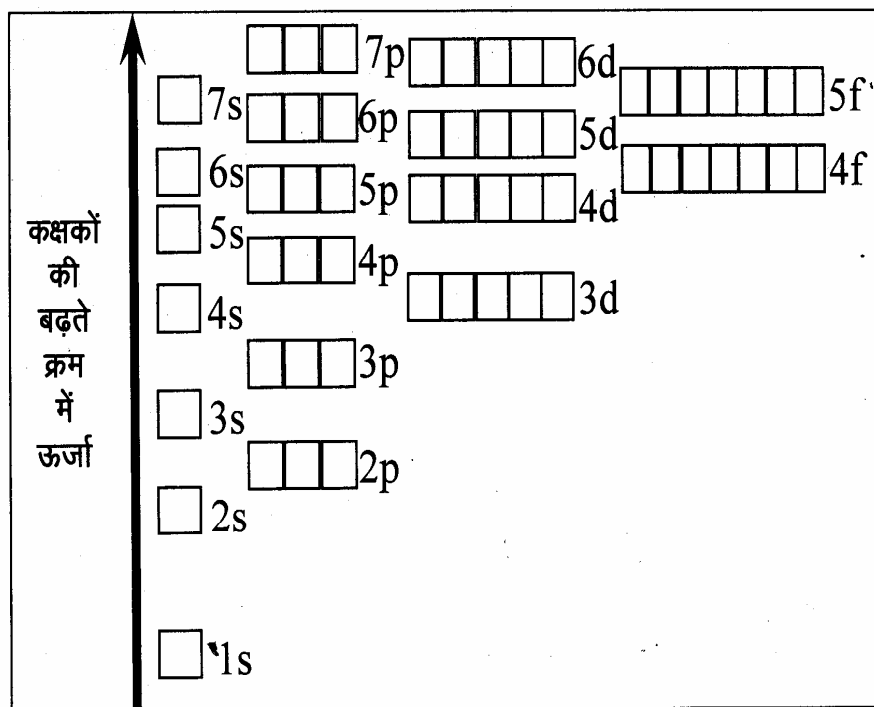
आंतरिक इलेक्ट्रॉनों द्वारा परिरक्षण के बावजूद नाभिकीय आवेश में वृद्धि के साथ बाह्य इलेक्ट्रॉन द्वारा महसूस किया आकर्षण-बल का बढ़ता है। आकर्षण एवं प्रतिकर्षण, दोनों अन्योन्य क्रियाएं कोश तथा कक्षक की आकृति (जिसमें इलेक्ट्रॉन उपस्थित है) पर निर्भर करती हैं। आकृतियों में अंतर के कारण – गोलाकार आकृति (s) कक्षक (p) कक्षक की तुलना में और (p) कक्षक (d) कक्षकों की तुलना में नाभिक का परिरक्षण अधिक प्रभावी तरीके से करते हैं, (चाहे ये सभी कक्षक एक ही कोश में हों) **(s > p > d > f)**। दिए गए कोश (मुख्य क्वांटम संख्या n) के लिए दिगंशी क्वांटम संख्या (l) बढ़ने के साथ कक्षक द्वारा महसूस किया Z_{eff} घटता है अर्थात् – p कक्षक की तुलना में s कक्षक और d की तुलना में p कक्षक नाभिक से अधिक दृढ़ता से बंधा होता है तथा p कक्षक की तुलना में s कक्षक की और d कक्षक की तुलना में p कक्षक की ऊर्जा कम होती है, इत्यादि . . . ।

बहु इलेक्ट्रॉन परमाणु के कक्षकों की ऊर्जा n तथा l के मानों पर निर्भर करती है। n तथा l के संयुक्त मान के लिए एक सरल नियम है – (n + l) का मान जितना निम्न होगा कक्षक की ऊर्जा भी उतनी ही कम होगी। यदि दो कक्षकों का (n + l) मान समान हो, तो निम्न n के मान वाले कक्षक की ऊर्जा निम्न होगी। परमाणु संख्या (Z_{eff}) बढ़ने के साथ समान उप-कोश कक्षकों की ऊर्जाएं कम होती जाती हैं। (नीचे दी गयी सारणी देखें)

उदाहरण – हाइड्रोजन परमाणु के 2s कक्षक की ऊर्जा, लीथियम के 2s कक्षक की तुलना में अधिक होगी और सोडियम की तुलना में लीथियम की ऊर्जा अधिक होगी।

$$E_{2s}(\text{H}) > E_{2s}(\text{Li}) > E_{2s}(\text{Na}) > E_{2s}(\text{K})$$

कक्षक	n का मान	l का मान	(n + l) का मान	
1s	1	0	1+0 = 1	
2s	2	0	2+0 = 2	
2p	2	1	2+1 = 3	→ 2 p (n=2) की ऊर्जा 3 s से कम
3s	3	0	3+0 = 3	3 s (n=3)
3p	3	1	3+1 = 4	→ 3 p (n=3) की ऊर्जा 4 s से कम
4s	4	0	4+0 = 4	4 s (n=4)
3d	3	2	3+2 = 5	→ 3 d (n=3) की ऊर्जा 4 p से कम
4p	4	1	4+1 = 5	4 p (n=4)



परमाणु में कक्षकों का भरा जाना

विभिन्न परमाणुओं के कक्षकों में इलेक्ट्रॉन ऑफबाऊ नियम के अनुसार भरे जाते हैं। 'ऑफबाऊ नियम', पाउली अपवर्जन सिद्धांत (Pauli's exclusion principle), हुंड के अधिकतम बहुकता नियम (Hund's maximum multiplicity rule) और कक्षकों की आपेक्षिक ऊर्जाओं पर आधारित है।

ऑफबाऊ नियम

- ◆ जर्मन भाषा में 'ऑफबाऊ' शब्द का अर्थ है- 'निर्माण होना' 'कक्षकों का निर्माण' होने का अर्थ है- कक्षकों का इलेक्ट्रॉनों द्वारा भरा जाना।
- ◆ परमाणुओं की तलस्थ अवस्था में, ऊर्जा के बढ़ते क्रम में कक्षकों का भरा जाना

पाउली अपवर्जन सिद्धांत

- ◆ किसी परमाणु में उपस्थित दो इलेक्ट्रॉनों की चारों क्वांटम संख्याएँ एक समान नहीं हो सकती हैं। यानि "केवल दो इलेक्ट्रॉन एक कक्षक में रह सकते हैं। इन इलेक्ट्रॉनों के प्रचक्रण विपरीत होने चाहिए।"
- ◆ मुख्य क्वांटम संख्या n में इलेक्ट्रॉनों की संख्या $= 2n^2$

हुंड का अधिकतम बहुकता का नियम

- ◆ समभ्रंश कक्षकों को भरने के लिए लागू किया जाता है
- ◆ एक ही उप-कोश के कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का युग्मन तब तक नहीं होता है, जब तक उस उप-कोश के सभी कक्षकों में एक-एक इलेक्ट्रॉन न आ जाए।

कक्षकों की ऊर्जा के बढ़ते क्रम में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

- ◆ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$
- ◆ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^{10} 7s^2 7p^6$

अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित उप-कोश – अधिक स्थायी

किसी तत्व का तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनिक विन्यास उसकी न्यूनतम ऊर्जा से संबंधित अवस्था होती है।

अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित उप-कोशों के स्थायित्व के कारण निम्नलिखित हैं –

1. इलेक्ट्रॉनों का सममित वितरण :

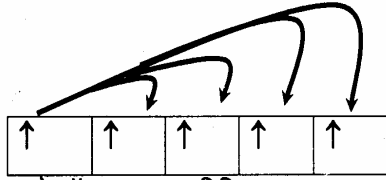
यह भली-भाँति विदित है कि सममिति स्थायित्व प्रदान करती है।

- ❖ पूर्णतः भरे हुए या अर्धपूरित उपकोशों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण सममित – अतः ये अधिक स्थायी होते हैं।
- ❖ एक ही उपकोश (उदाहरण के लिए 3d) में इलेक्ट्रॉनों की ऊर्जा समान परंतु उसके त्रिविम वितरण भिन्न {dxy, dyz, dxz, d(x²-z²), dz²} हैं।
- ❖ फलस्वरूप एक-दूसरे को आपेक्षिक रूप से कम परिरक्षित करते हैं तथा इलेक्ट्रॉन नाभिक द्वारा अधिक प्रबलता से आकर्षित होते हैं।

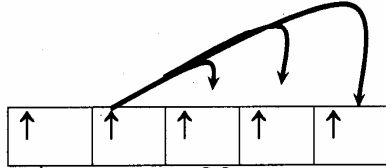
2. विनिमय ऊर्जा :

'विनिमय ऊर्जा' स्थायीकरण प्रभाव उत्पन्न करती है।

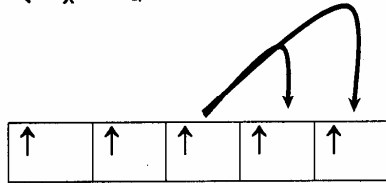
- ❖ जब दो या दो से अधिक इलेक्ट्रॉन (जिनके प्रचक्रण समान होते हैं) एक उपकोश के समभ्रंश कक्षकों में उपस्थित होते हैं। ये इलेक्ट्रॉन अपना स्थान विनिमय करने की प्रवृत्ति रखते हैं। इस विनिमय के कारण मुक्त ऊर्जा, 'विनिमय ऊर्जा' (exchange energy) कहलाती है।
- ❖ संभावित विनिमयों की संख्या तब अधिकतम होती है, जब उप-कोश पूर्णतः भरे या अर्धपूरित (half filled) होते हैं (नीचे चित्र)। इसके फलस्वरूप विनिमय ऊर्जा अधिकतम होती है तथा इसी प्रकार स्थायित्व भी अधिकतम होता है।
- ❖ यह ऊर्जा हुंड के नियम का आधार है, जिसके अनुसार – समान ऊर्जा के कक्षकों में जानेवाले इलेक्ट्रॉनों के यथासंभव समानांतर प्रचक्रण होते हैं।



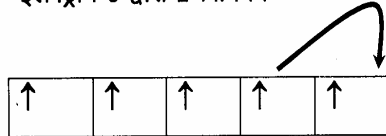
इलेक्ट्रॉन 1 द्वारा 4 विनिमय



इलेक्ट्रॉन 2 द्वारा 3 विनिमय



इलेक्ट्रॉन 3 द्वारा 2 विनिमय



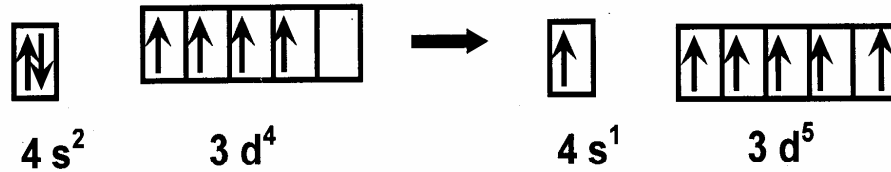
इलेक्ट्रॉन 4 द्वारा 1 विनिमय

अतः अर्धपूरित तथा पूर्णपूरित उपकोशों का स्थायित्व (i) आपेक्षिक रूप से कम परिरक्षित, (ii) कम कूलंबिक प्रतिकर्षण ऊर्जा तथा (iii) उच्च विनियम ऊर्जा के कारण होता है।

उदाहरण के लिए – **Chromium (Cr)** का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ संभावित है !!

किन्तु अन्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ या $[Ar] 4s^1 3d^5$ में दो अर्धपूरित कक्षक मिलते हैं

अतः अधिक विनियम ऊर्जा, कम कूलंबिक प्रतिकर्षण ऊर्जा तथा आपेक्षिक रूप से कम परिरक्षित के कारण अधिक स्थायित्व।



यही सिद्धांत **Cu** या ऐसे अन्य तत्वों के लिए लागू होता है।

- ◆ याददाशत के लिए
- ◆ $s^2 p^2 \rightarrow s^1 p^3$
- ◆ $s^2 p^5 \rightarrow s^1 p^6$
- ◆ $d^4 s^2 \rightarrow d^5 s^1$

- ◆ $d^9 s^2 \rightarrow d^{10} s^1$

- ❖ आवर्त सारणी में इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के आधार पर चार प्रकार के तत्त्वों की पहचान की गई है। ये हैं- **s ब्लॉक तत्त्व, p ब्लॉक तत्त्व, d ब्लॉक तत्त्व तथा f ब्लॉक तत्त्व**।
- ❖ **1s** कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होने के कारण आवर्त सारणी में हाइड्रोजन का स्थान अद्वितीय है।
- ❖ ज्ञात तत्त्वों में 78 प्रतिशत से अधिक संख्या धातुओं की है। अधातुओं की संख्या 20 प्रतिशत से कम है, जो आवर्त सारणी में दाईं ओर शीर्ष पर स्थित हैं।
- ❖ ऐसे तत्त्व, जो धातुओं और अधातुओं के सीमावर्ती हैं, अर्ध-धातुएं (**Semi metals**) या उप-धातुएं (**Metaloids**) कहलाते हैं (जैसे- **Si, Ge, As**)।
- ❖ वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर तत्त्वों के धात्विक गुणों में वृद्धि होती है।
- ❖ बाईं से दाईं ओर जाने पर आवर्त में धात्विक गुण में कमी आती है।
- ❖ तत्त्वों के भौतिक तथा रासायनिक गुण उनके परमाणु क्रमांक के साथ आवर्तित होते हैं।

आवर्त सारणी में तत्त्वों के गुणधर्मों की प्रवृत्ति

- परमाणु एवं आयनिक त्रिज्याएँ
- आयनन एंथैल्पी (**Ionization Enthalpy**),
- इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी (**Electron Gain Enthalpy**)
- इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता (**Electronegativity**) (विद्युत् ऋणात्मकता) में आवर्त प्रवृत्ति का अध्ययन
- अक्रिय युग्म प्रभाव (**Inert pair effect**)
- संक्रमण एवं लैंथेनॉयड संकुचन प्रभाव (**effect of transition and lanthanide contraction**)

परमाणु एवं आयनिक त्रिज्याएँ

- ❖ परमाणु की त्रिज्या बहुत छोटी (मात्र 1.2×10^{-10} m) होती है। इसे सही नहीं नापा जा सकता।
- ❖ परमाणु के चारों ओर इलेक्ट्रॉन अन्न (**electron cloud**) की कोई स्पष्ट सीमा निर्धारित नहीं है। अतः परमाणु का आकार सही तरह से निर्धारित नहीं किया जा सकता। प्रायोगिक विधि के आधार पर परमाणु के आकार का निर्धारण संभव नहीं है।
- ❖ संयुक्त अवस्था में परमाणुओं के बीच की दूरी की जानकारी के आधार पर परमाणु-आकार का आकलन किया जा सकता है। एकल आबंध द्वारा जुड़े हुए सहसंयोजक अणुओं में उपस्थित दो अधात्विक परमाणुओं के नाभिक के बीच की दूरी ज्ञात कर ली जाती है तथा इस (दूरी) के आधार पर सहसंयोजक त्रिज्या (**covalent Radius**) का आकलन किया जाता है।
- ❖ आवर्त में दाईं ओर बढ़ने पर परमाणु-आकार घटता है। क्योंकि आवर्त में दाईं ओर बढ़ने पर बाह्य इलेक्ट्रॉन एक ही संयोजी कोश में स्थित हैं, परंतु उनवेफ नाभिकीय आवेश में हुई वृद्धि के फलस्वरूप बाह्य इलेक्ट्रॉनों का आकर्षण नाभिक की ओर

बढ़ता जाता है, जिसके कारण परमाणु त्रिज्या घट जाती है। अतः परमाणु त्रिज्या आवर्त में बाईं ओर से दाईं ओर जाने पर घटती है और वर्ग में परमाणु-क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है।

- ❖ आवर्त सारणी के वर्गों में परमाणु-क्रमांक के साथ-साथ परमाणु त्रिज्याओं में भी नियमित रूप से वृद्धि होती है। वर्ग में नीचे की ओर बढ़ने पर, मुख्य क्वांटम संख्या (n) का मान बढ़ता है तथा संयोजी (valence) इलेक्ट्रॉन नाभिक से दूर होता जाता है, क्योंकि आंतरिक ऊर्जा-स्तर इलेक्ट्रॉनों से भरे होते हैं, जो कवच के रूप में बाह्य इलेक्ट्रॉनों पर नाभिक का आकर्षण कम कर देते हैं। फलस्वरूप परमाणु का आकार बढ़ता जाता है, जो परमाणु त्रिज्या के रूप में परिलक्षित होता है।

वर्ग (6th) में परमाणु त्रिज्या

आवर्त (3rd) में परमाणु त्रिज्या

परमाणु	बाह्य कोश	परमाणु त्रिज्या, pm	परमाणु	बाह्य कोश	परमाणु त्रिज्या, pm
O	2s ² 2p ⁴	66	Na	3s ¹	186
S	3s ² 3p ⁴	104	Mg	3s ²	160
Se	4s ² 3d ¹⁰ 3p ⁴	116	Al	3s ² 3p ¹	143
Te	5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	143	Si	3s ² 3p ²	118
Po	6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴	167	P	3s ² 3p ³	110
			S	3s ² 3p ⁴	103

- धनायन आकार में अपने जनक परमाणु से छोटा होता है, क्योंकि इसमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या कम होती है, जबकि नाभिकीय आवेश, जनक परमाणु जैसा ही रहता है।
- ऋणायन का आकार जनक परमाणु से अधिक होता है, क्योंकि एक या अधिक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन होने से इलेक्ट्रॉनों में प्रतिकर्षण बढ़ता है और प्रभावी नाभिकीय आवेश में कमी आती है।

आयनन एन्थैल्पी

तलस्थ अवस्था (Ground State) में विलगित गैसीय परमाणु (Isolated Gaseous Atom) से बाह्यतम इलेक्ट्रॉन को बाहर निकालने में जो ऊर्जा लगती है, उसे 'तत्त्व की आयनन एन्थैल्पी' कहते हैं।

परमाणु से इलेक्ट्रॉन को पृथक् करने में हमेशा ऊर्जा की आवश्यकता होती है। अतः आयनन एन्थैल्पी हमेशा धनात्मक होती है। सामान्यतः तत्त्व के द्वितीय आयनन एन्थैल्पी का मान उसके प्रथम आयनन एन्थैल्पी से अधिक होता है, क्योंकि उदासीन परमाणु की तुलना में धनावेशित आयन से इलेक्ट्रॉन को पृथक् करना अधिक कठिन होता है। इसी प्रकार तृतीय आयनन एन्थैल्पी का मान द्वितीय आयनन एन्थैल्पी के मान से अधिक होगा।

आयनन एन्थैल्पी प्रायः आवर्त में परमाणु-क्रमांक बढ़ने पर बढ़ती है तथा वर्ग में नीचे जाने पर घटती है।

इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी

जब कोई उदासीन गैसीय परमाणु (X) इलेक्ट्रॉन ग्रहण कर ऋणायन (anion) में परिवर्तित होता है, तो इस प्रक्रम में हुए एन्थैल्पी परिवर्तन को उस तत्त्व की 'इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी' कहते हैं।

यह एन्थैल्पी इस तथ्य की माप कही जा सकती है कि किस सरलता से परमाणु इलेक्ट्रॉन को ग्रहण करके ऋणायन बना लेता है। यह समीकरण में दर्शाया गया है - $X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$

परमाणु द्वारा इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने का प्रक्रम ऊष्माक्षेपी (exothermic) अथवा ऊष्माशोषी (endothermic) होगा, यह तत्त्व के स्वभाव पर निर्भर करता है। इलेक्ट्रॉन लब्धि एन्थैल्पी साधारणतया आवर्त में दाईं ओर चलने पर और अधिक ऋणात्मक तथा वर्ग में नीचे जाने पर कम ऋणात्मक होती है।

विद्युत् ऋणात्मकता

परमाणु के रासायनिक यौगिक में सहसंयोजक आबंध के इलेक्ट्रॉन युग्म को अपनी ओर आकर्षित करने की योग्यता का गुणात्मक माप विद्युत् ऋणात्मकता है।

साधारणतया विद्युत्-ऋणात्मकता आवर्त सारणी में आवर्त में बाईं से दाईं तरफ जाने पर बढ़ती है तथा वर्ग में नीचे जाने पर कम होती है।

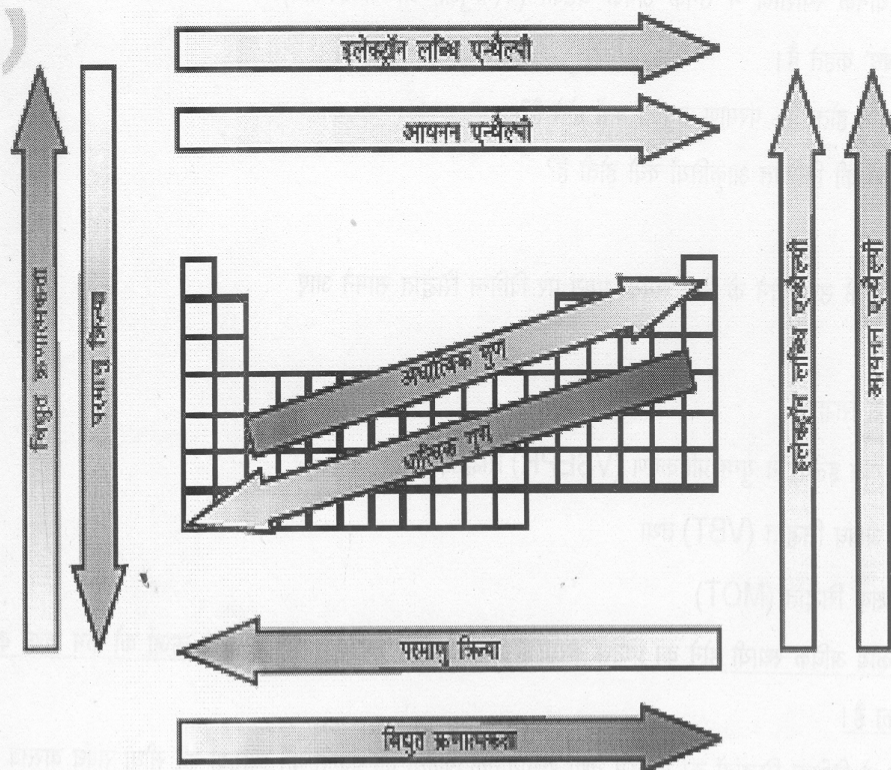
विद्युत्-ऋणात्मकता को परमाणु त्रिज्या से संबंधित माना जा सकता है, जो आवर्त में बाईं से दाईं ओर जाने पर घटती है तथा वर्ग में नीचे जाने पर बढ़ती है। आवर्त में परमाणु त्रिज्या के कम होने से संयोजी इलेक्ट्रॉनों और नाभिक में आकर्षण बढ़ता है तथा विद्युत्-ऋणात्मकता बढ़ती है। इसी आधार पर जब हम वर्ग में नीचे जाते हैं, तो जैसे-जैसे परमाणु त्रिज्या बढ़ती है, वैसे-वैसे विद्युत्-ऋणात्मकता कम होती जाती है। यह प्रवृत्ति आयनन एन्थैल्पी के समान है।

विद्युत्-ऋणात्मकता का मान (पॉलिंग पैमाना)

परमाणु (वर्ग I)	विद्युत्-ऋणात्मकता का मान	परमाणु (वर्ग 17)	विद्युत्-ऋणात्मकता का मान
Li	1.0	F	4.0
Na	0.9	Cl	3.0
K	0.8	Br	2.8
Rb	0.8	I	2.5
Cs	0.7	At	2.2

परमाणु (आवर्त II)	Li	Be	B	C	N	O	F
विद्युत्-ऋणात्मकता	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
परमाणु (आवर्त III)	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
विद्युत्-ऋणात्मकता	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0

आवर्त सारणी में तत्त्वों के गुणधर्मों में आवर्तिता



रासायनिक गुणधर्मों में आवर्त प्रवृत्ति

तत्त्वों के रासायनिक गुणधर्मों में बहुत सारी प्रवृत्तियाँ आती हैं (जैसे – विकर्ण संबंध (diagonal relationship), अक्रिय युग्म प्रभाव (Inert pair effect), संक्रमण एवं लैंथेनॉयड संकुचन प्रभाव (effect of transition and lanthanide contraction) इत्यादि।

विकर्ण संबंध

प्रत्येक वर्ग के प्रथम तत्त्व वर्ग 1 (लीथियम), वर्ग 2 (बेरिलियम) और वर्ग 13-17 (बोरॉन से फ़्लुओरीन) अपने वर्ग के अन्य सदस्यों से अनेक पहलुओं में भिन्न हैं। उदाहरणार्थ – लीथियम अन्य क्षारीय धातुओं से तथा बेरिलियम अन्य क्षारीय मृदा धातुओं से भिन्न यौगिक बनाते हैं, जिनमें निश्चित तौर पर सहसंयोजक बंध होते हैं, जबकि अन्य सदस्य प्रधानतया आयनिक यौगिक बनाते हैं। वास्तव में लीथियम तथा बेरिलियम क्रमशः अगले वर्गों के द्वितीय तत्त्व – जैसे – मैग्नीशियम और ऐलुमिनियम से अधिक मिलते हैं। आवर्त गुणधर्मों में इस तरह की तुल्यता को '**विकर्ण संबंध (Diagonal Relationship)**' कहते हैं।

रासायनिक आबंधन तथा आण्विक संरचना

❖ विभिन्न रासायनिक स्पीशीज़ में उनके अनेक घटकों (परमाणुओं, आयनों इत्यादि) को संलग्न रखनेवाले आकर्षण बल को 'रासायनिक आबंध' कहते हैं।

❖ अब प्रश्न उत्पन्न होता है— परमाणु संयुक्त क्यों होते हैं?

❖ साथ ही अणुओं की निश्चित आकृतियाँ क्यों होती हैं?

❖

❖ इन सभी प्रश्नों के उत्तर देने के लिए समय-समय पर विभिन्न सिद्धांत सामने आए
ये हैं —

❖ कॉसेल-लूइस सिद्धांत,

❖ संयोजकता कक्ष इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण (VSEPR) सिद्धांत,

❖ संयोजकता आबंध सिद्धांत (VBT) तथा

❖ आण्विक कक्षक सिद्धांत (MOT)

❖ प्रत्येक निकाय अधिक स्थायी होने का प्रयास करता है। यह आबंधन स्थायित्व पाने के लिए ऊर्जा को कम करने का प्राकृतिक तरीका है।

❖ संयोजकता के विभिन्न सिद्धांतों का विकास तथा रासायनिक आबंधों की प्रकृति की व्याख्या का सीधा संबंध वास्तव में परमाणु-संरचना, तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा आवर्त सारणी को समझने से रहा है।

❖ इलेक्ट्रॉन ऋणात्मकता (Electronegativity)

रासायनिक आबंधन की कॉसेल-लूइस अवधारणा

❖ इलेक्ट्रॉनों द्वारा रासायनिक आबंधों के बनने की व्याख्या सन् 1916 में कॉसेल और लूइस ने स्वतंत्र रूप से की जिसे रासायनिक आबंधन का इलेक्ट्रॉनिक सिद्धांत कहा जाता है।

❖ उन्होंने सर्वप्रथम उत्कृष्ट गैसों की अक्रियता पर आधारित संयोजकता (Valence) की तर्क संगत व्याख्या की

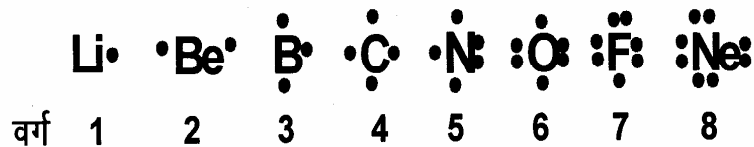
❖ लूइस ने यह अभिगृहीत दिया कि परमाणु परस्पर रासायनिक आबंध द्वारा संयुक्त होकर अपने स्थायी अष्टक को प्राप्त करते हैं— इसके अनुसार, परमाणुओं का संयोजन संयोजक इलेक्ट्रॉनों के एक परमाणु से दूसरे परमाणु पर स्थानांतरण के द्वारा अथवा संयोजक इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन (sharing) के द्वारा होता है। इस प्रक्रिया में परमाणु अपने संयोजकता कोश में अष्टक प्राप्त करते हैं। इसे 'अष्टक नियम' कहते हैं।

❖ लूइस प्रतीक : किसी अणु के बनने में परमाणुओं के केवल बाह्य कोश इलेक्ट्रॉन रासायनिक संयोजन में हिस्सा लेते हैं। ये इनके संयोजकता इलेक्ट्रॉन (Valence Electron) कहलाते हैं।

❖ आंतरिक कोश इलेक्ट्रॉन (Inner Shell Electron) अच्छी प्रकार से सुरक्षित होते हैं तथा सामान्यतः संयोजन प्रक्रिया में सम्मिलित नहीं होते हैं।

❖ लूइस ने परमाणु में संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को निरूपित करने के लिए सरल संकेतनों को प्रस्तावित किया, जिन्हें लूइस प्रतीक (Lewis Symbol) कहा जाता है।

❖ उदाहरणार्थ – $\text{H}\cdot$ $\cdot\text{He}\cdot$



❖ प्रतीक के चारों ओर उपस्थित बंदुओं की संख्या परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या को दर्शाती है।

❖ यह संख्या तत्व की सामान्य अथवा समूह संयोजकता के परिकलन में सहायता देती है।

❖ तत्व की समूह संयोजकता या तो लूइस प्रतीक में उपस्थित बंदुओं की संख्या के बराबर होती है या 8 में से बंदुओं अथवा संयोजकता इलेक्ट्रॉनों की संख्या को घटाकर इसे परिकलित किया जा सकता है।

रासायनिक आबंधन के संबंध में कॉसेल ने निम्नलिखित तथ्यों की ओर ध्यान दिलाया –

❖ आवर्त सारणी में उच्च विद्युत-ऋणात्मकता वाले हैलोजेन तथा उच्च विद्युत-धनात्मकता वाले क्षार धातु एक दूसरे से उत्कृष्ट गैसों द्वारा पृथक रखे गए हैं।

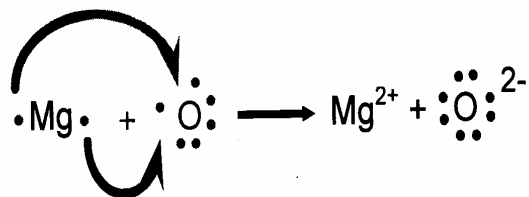
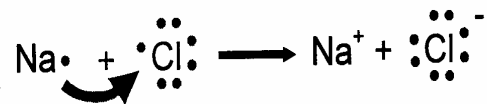
❖ हैलोजेन परमाणुओं से ऋणायन तथा क्षार से धनायन का निर्माण संबंधित परमाणुओं द्वारा क्रमशः एक इलेक्ट्रॉन ग्रहण करने तथा एक इलेक्ट्रॉन मुक्त होने के फलस्वरूप होता है।

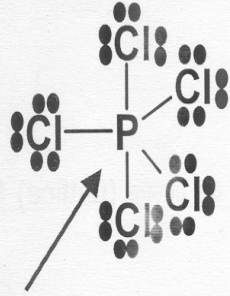
❖ इस प्रकार निर्मित ऋणायन तथा धनायन उत्कृष्ट गैस के स्थायी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास को प्राप्त करते हैं। उत्कृष्ट गैसों में बाह्यतम कोश का आठ इलेक्ट्रॉनों वाला (अष्टक) विन्यास $[\text{ns}^2\text{np}^6]$ विशेष रूप से स्थायी होता है।

❖ हीलियम इसका अपवाद है – बाह्यतम कोश में केवल दो इलेक्ट्रॉन (ड्यूप्लेट) होते हैं।

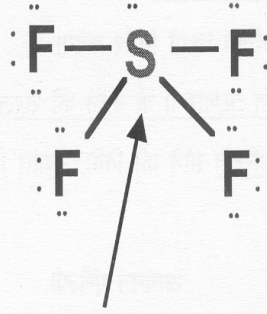
❖ ऋणायन तथा धनायन स्थिर वैद्युत आकर्षण द्वारा स्थायित्व ग्रहण करते हैं।

उदाहरणार्थ – सोडियम तथा क्लोरीन से NaCl का बनना निम्नलिखित रूप में दर्शाया जा सकता है



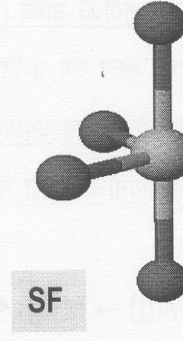


केंद्रीय परमाणु P पर इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 10



कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 40

केंद्रीय परमाणु S पर इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 10



कुल इलेक्ट्रॉनों की संख्या = 34

अष्टक नियम की कुछ अन्य कमियाँ –

अष्टक नियम उत्कृष्ट गैसों की रासायनिक अक्रियता पर आधारित है, परंतु उत्कृष्ट गैसों जैसे Xe तथा Kr, ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन से भी संयोजित होती हैं तथा कई यौगिक बनाती हैं – XeF_2 , KrF_2 , XeOF_2 इत्यादि।

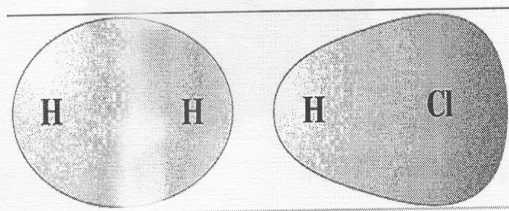
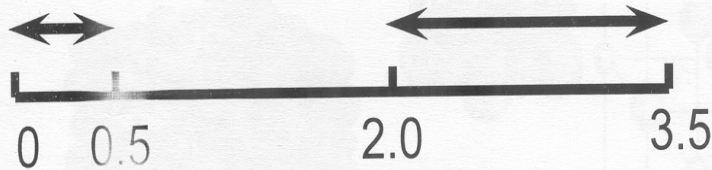
- ❖ अष्टक सिद्धांत अणु की आकृति स्पष्ट नहीं करता है
- ❖ यह अणु की ऊर्जा, अर्थात् उसके सापेक्ष स्थायित्व के बारे में कुछ भी संकेत नहीं देता है

विद्युत-ऋणात्मकता में भिन्नता के आधार पर 3 अन्तःआण्विक आबंध

ध्रुवीय सहसंयोजी
Polar Covalent

अध्रुवीय सहसंयोजी आबंध
Non-polar Covalent Bond

वैद्युत् संयोजक आबंध
Ionic Bond

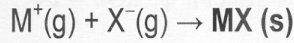
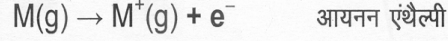


$\text{Na}^+ \text{Cl}^-$

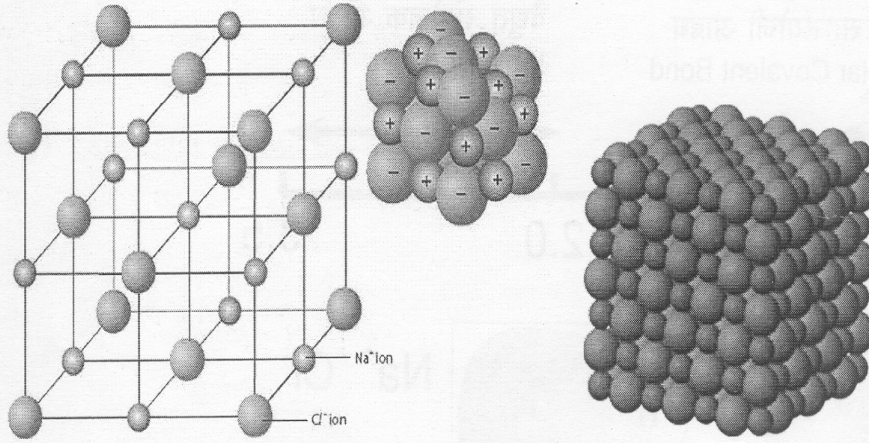
1. आयनिक या वैद्युत संयोजी आबंध (Ionic Bond)

इस आबंध का विरचन मुख्य रूप से निम्नलिखित तथ्यों निर्भर करेगा—

- ❖ उदासीन परमाणु से संबंधित धनायनों एवं ऋणायनों के बनने की सरलता तथा
- ❖ धनायनों एवं ऋणायनों की टोस में व्यवस्थित होने की विधि, अर्थात् क्रिस्टलीय यौगिक का जालक (Lattice) निर्मित होने की विधि



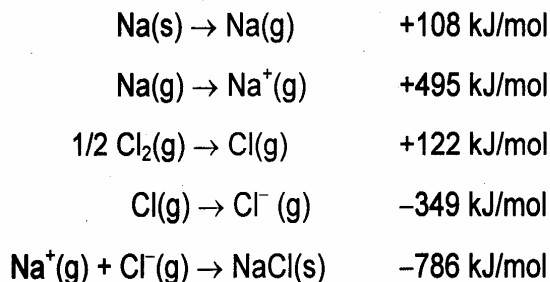
- ❖ आयनिक आबंध निम्न आयनन एंथैल्पी तथा अपेक्षाकृत निम्न इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी वाले तत्त्वों के बीच अधिक सरलता से बनते हैं।
- ❖ अधिकांश आयनिक यौगिकों के ऋणायन – अधात्विक तत्त्वों से तथा धनायन – धात्विक तत्त्वों से निर्मित होते हैं।
- ❖ दो अधात्विक तत्त्वों से बनने वाला अमोनियम आयन एक अपवाद है।
- ❖ आयनिक यौगिकों के क्रिस्टल में धनायन तथा ऋणायन त्रिविमीय रूप में नियमित रूप से व्यवस्थित रहते हैं।
- ❖ ये आयन कूलामी अन्योन्य (Coulombic Interaction) बलों द्वारा परस्पर जुड़े रहते हैं।
- ❖ आयनों के आकार, उनके नियचन (Packing) क्रम तथा अन्य कारणों के आधार पर ये यौगिक विभिन्न क्रिस्टलीय संरचनाओं में क्रिस्टलित होते हैं।



सोडियम क्लोराइड NaCl (खनिज नमक) की क्रिस्टल संरचना

इलेक्ट्रॉन लब्धि एंथैल्पी तथा आयनन एंथैल्पी का योग धनात्मक हो सकता है। ऐसे में क्रिस्टल संरचना का स्थायित्व उसके जालक के बनने में उत्पन्न मुक्त ऊर्जा के कारण होता है।

जालक एन्थैल्पी – अर्थात् – एक मोल ठोस **NaCl** को एक मोल **Na⁺(g)** तथा एक मोल **Cl⁻(g)** में अनंत दूरी तक पृथक करने के लिए **786 kJ** ऊर्जा की आवश्यकता

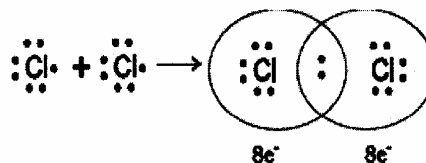


इसी प्रकार संपूर्ण प्रक्रमों से प्राप्त होने वाली ऊर्जा शोषित ऊर्जा से कहीं अधिक होती है।

अतः 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 पर।

2 सहसंयोजी आबंध

- ❖ सन् 1919 में लैंगम्यूर ने लूइस अभिवृत्तियों में संशोधन किया। उन्होंने स्थिर घनीय अष्टक की आवधारणा का परित्याग किया तथा 'सहसंयोजक आबंध' (covalent bond) का प्रयोग किया।
- ❖ लूइस-लैंगम्यूर के सिद्धांत को क्लोरीन अणु (Cl_2) बनने के उदाहरण से समझा जा सकता है। क्लोरीन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $[\text{Ne}]3s^2 3p^5$ है, अर्थात् ऑर्गन के विन्यास को प्राप्त करने के लिए एक इलेक्ट्रॉन की कमी है। दो क्लोरीन परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन से Cl_2 अणु बन सकता है। इस प्रक्रिया में दोनों क्लोरीन परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म में एक-एक इलेक्ट्रॉन का योगदान करते हैं तथा इनके बाह्य कोश करीबी उत्कृष्ट गैस, अर्थात् ऑर्गन का अष्टक विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।



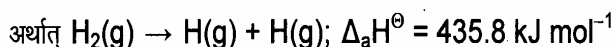
- ❖ यहाँ बंद इलेक्ट्रॉनों को निरूपित करते हैं। ये संरचनाएँ 'लूइस बंद संरचनाएँ' कहलाती हैं। अन्य अणुओं के लिए भी लूइस बंद संरचनाएँ लिखी जा सकती हैं, जिनमें संयुक्त होने वाले परमाणु समान अथवा भिन्न हो सकते हैं। इसके लिए मुख्य नियम निम्नलिखित हैं –
- ❖ प्रत्येक आबंध का निर्माण परमाणुओं के मध्य एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप होता है।

- ❖ संयुक्त होने वाला प्रत्येक परमाणु सहभाजित युग्म में एक-एक इलेक्ट्रॉन का योगदान देता है।
- ❖ इलेक्ट्रॉनों के सहभाजन के फलस्वरूप संयुक्त होने वाले परमाणु अपने बाह्य कोश में उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त कर लेते हैं।

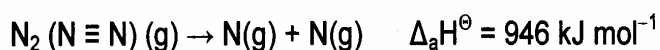
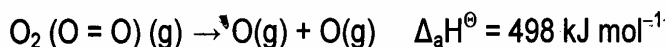
आबंध एंथैल्पी

गैसीय स्थिति में दो परमाणुओं के बीच विशिष्ट आबंधों के एक मोल को तोड़ने के लिए आवश्यक ऊर्जा को 'आबंध एंथैल्पी' कहते हैं - जिसकी मात्रक है kJ mol^{-1}

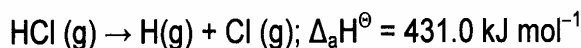
उदाहरणार्थ - हाइड्रोजन के अणु में H - H आबंध की आबंध एंथैल्पी $435.8 \text{ kJ mol}^{-1}$



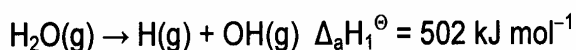
इसी प्रकार, बहुआबंधन वाले परमाणुओं (जैसे O_2 तथा N_2) के लिए आबंध एंथैल्पी होगी -



यह तथ्य महत्वपूर्ण है कि यदि आबंध विघटन एंथैल्पी अधिक है, तो आबंध अधिक प्रबल होगा - जैसे एक विषम नाभिकीय द्विपरमाणुक अणु (HCl) में।



बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध-सामर्थ्य का निर्धारण अधिक जटिल होता है।



इसीलिए बहुपरमाणुक अणुओं में माध्य अथवा औसत आबंध ऊर्जा नामक पद का प्रयोग किया जाता है।

जल अणु में O - H आबंध की

$$\text{औसत आबंध एंथैल्पी} = (502 + 427) / 2 = 464.5 \text{ kJ/mol}$$

आबंध लंबाई

किसी अणु में आबंधित परमाणुओं के नाभिकों के बीच साम्यावस्था दूरी 'आबंध लंबाई' कहलाती है।

स्पेक्ट्रमी, एक्स-किरण विवर्तन तथा इलेक्ट्रॉन विवर्तन (Electron Diffraction) विधियों की सहायता से ज्ञात की जाती है।

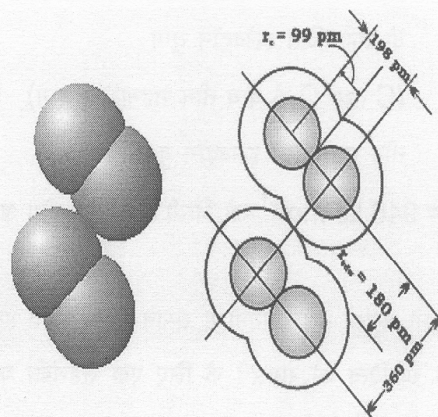
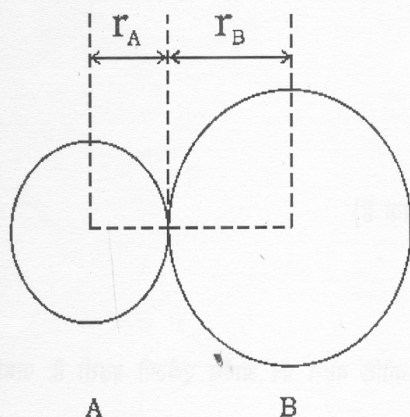
आबंधित युग्म का प्रत्येक परमाणु आबंध-लंबाई में योगदान देता है।

सहसंयोजी आबंध में प्रत्येक परमाणु का योगदान उस परमाणु की 'सहसंयोजी त्रिज्या' कहलाती है।

आबंधित अवस्था में किसी परमाणु के क्रोड, जो संलग्न परमाणु के क्रोड के संपर्क में होता है, की त्रिज्या उसकी सहसंयोजी त्रिज्या मानी जाती है।

सहसंयोजी अणु **AB** में आबंध लंबाई **$R = r_A + r_B$**

जहाँ **R** आबंध लंबाई है तथा **r_A** व **r_B** क्रमशः **A** व **B** परमाणुओं की सहसंयोजी त्रिज्याएँ



क्लोरीन अणु के लिए सहसंयोजी तथा वांडर वाल त्रिज्याओं को दर्शाया है

वांडरवाल त्रिज्या अनाबंधित अवस्था में संयोजी कोश सहित परमाणु का समग्र आकार निरूपित करती है

आबंध का प्रकार	सहसंयोजी आबंध लंबाई (pm)
O-H	96
C-H	107
N-O	136
C-O	143
C-N	143
C-C	154
C=O	121
N=O	122
C=C	133
C=N	138
C≡N	116
C≡C	120

अणु	आबंध लंबाई (pm)
H ₂ (H - H)	74
F ₂ (F - F)	144
Cl ₂ (Cl - Cl)	199
Br ₂ (Br - Br)	228
I ₂ (I - I)	267
N ₂ (N ≡ N)	109
O ₂ (O = O)	121
HF (H - F)	92
HCl (H - Cl)	127
HBr (H - Br)	141
HI (H - I)	160

कुछ एकल, द्वि तथा त्रि आबंधों की औसत लंबाइयाँ

सामान्य अणुओं की आबंध लंबाइयाँ.

आबंध कोटि

सहसंयोजी आबंध की लूइस व्याख्या के अनुसार किसी अणु में दो परमाणुओं के मध्य आबंधों की संख्या आबंध कोटि (Bond Order) कहलाती है।

उदाहरण -

आबंध कोटि

* H ₂	एक सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म	1
* O ₂	दो सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म	2
* CO	(C तथा O के बीच तीन सहभाजित युग्म)	3
* N ₂	तीन सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म	3

{N₂ Δ_aH⁰ = 946 kJ mol⁻¹ जो किसी द्वि-परमाणवीय अणु के लिए सर्वाधिक है}

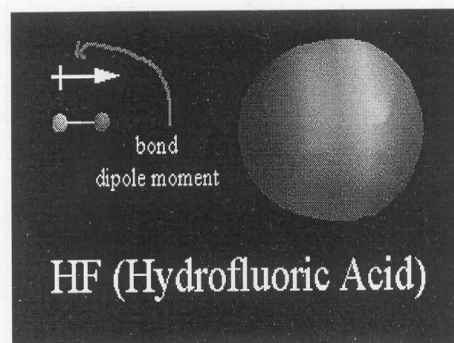
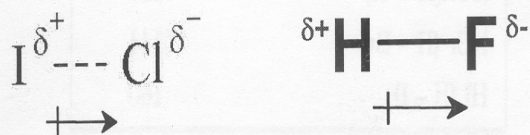
- ❖ समइलेक्ट्रॉनी अणुओं तथा आयनों में समान आबंध कोटि होती है।
- ❖ अणुओं के स्थायित्व को समझने के लिए एक सहसंबंध यह है कि आबंध-कोटि बढ़ने पर आबंध एंथैल्पी बढ़ती है, जबकि आबंध लंबाई घटती है

आबंध-ध्रुवता

जब सह संयोजी आबंध दो समान परमाणुओं के बीच, (जैसे - H₂, O₂, Cl₂, N₂ तथा F₂) बनता है, तब संयोजी इलेक्ट्रॉन युग्म दोनों परमाणुओं द्वारा समान रूप से आकर्षित होता है। परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन युग्म दो समान नाभिकों के ठीक मध्य में उपस्थित होता है। इस प्रकार प्राप्त आबंध 'अध्रुवीय सहसंयोजी आबंध' कहलाते हैं।

इसके विपरीत HF जैसे विषम परमाणुक अणु में दो परमाणुओं के बीच संयोजित इलेक्ट्रॉन युग्म अधिक विद्युत् ऋणात्मकता वाले परमाणु (यहाँ F) की ओर विस्थापित हो जाता है, क्योंकि F की विद्युत् ऋणात्मकता H की अपेक्षा अधिक होती है। इस प्रकार निर्मित आबंध एक ध्रुवीय सहसंयोजक आबंध कहलाते हैं।

F-F (4.0 - 4.0 = 0)	अध्रुवीय सहसंयोजी आबंध
H-F (4.0 - 2.1 = 1.9)	ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध
Li-F (4.0 - 1.0 = 3.0)	आयनिक या वैद्युत संयोजी आबंध



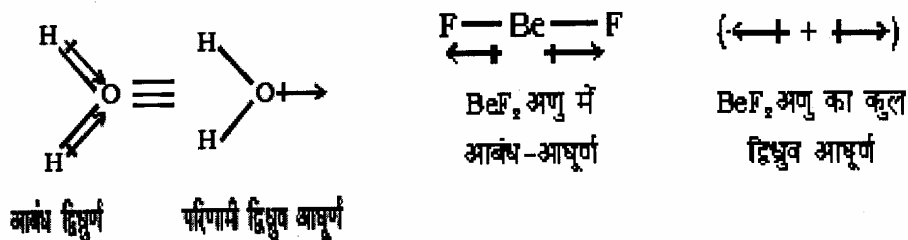
इलेक्ट्रॉन घनत्व में बदलाव को क्रॉस तीर द्वारा लूइस संरचना के ऊपर लिखा जाता है

द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole Moment)

- ❖ ध्रुवण के कारण ऐसे अणु में **द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole Moment)** उत्पन्न हो जाता है।
- ❖ द्विध्रुव को आवेश के मान तथा धनात्मक और ऋणात्मक आवेशों के बीच की दूरी के गुणनफल के रूप में परिभाषित किया जाता है। इसे सामान्यतः ग्रीक शब्द μ द्वारा दर्शाया जाता है।
- ❖ **द्विध्रुव आघूर्ण (μ) = आवेश (Q) X आवेश पृथक्करण की दूरी (r)**
- ❖ द्विध्रुव आघूर्ण की मात्रक सामान्यतः **डिबाए (Debye) (D)**
- ❖ $1D = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$ जहाँ पर C कूलॉम तथा m मीटर

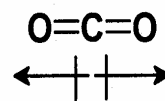
यौगिक	आबंध लंबाई (Å)	विद्युत्-ऋणात्मकता में भिन्नता	द्विध्रुव आघूर्ण (D)
H-F	0.92	1.9	1.82
H-Cl	1.27	0.9	1.08
H-Br	1.41	0.7	0.82
H-I	1.61	0.4	0.44

- ❖ बहुपरमाणुक अणुओं में द्विध्रुव आघूर्ण केवल आबंधों के अपने द्विध्रुव (dipole)–‘आबंध आघूर्ण’ (bond moment)–पर ही निर्भर नहीं करता, अपितु यह विभिन्न आबंधों की स्थानिक व्यवस्था (spatial arrangements) पर भी निर्भर करता है।
- ❖ द्विध्रुव अणु के परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण अणु के विभिन्न आबंधों के द्विध्रुव आघूर्णों का सदिश-योग (Vector sum) होता है।
- ❖ उदाहरण – जल के अणु (बंकीत आकृति, आबंध कोण 104.5°) का कुल द्विध्रुव आघूर्ण = $6.17 \times 10^{-30} \text{ Cm} (= 1.85 \text{ D})$ (जो दो O–H आबंधों के द्विध्रुवों के आघूर्णों के सदिश-योग से प्राप्त होता है)

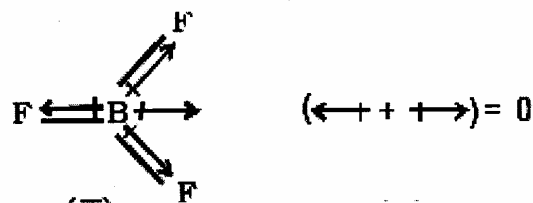


- ❖ **BeF₂** के लिए द्विध्रुव आघूर्ण का मान शून्य होता है। इसमें दो समान आबंध द्विध्रुव विपरीत दिशा में होते हैं तथा एक दूसरे के प्रभाव को समाप्त (Cancel) कर देते हैं।

- ❖ इसी तरह **CO₂** अणु का द्विध्रुव आघूर्ण का मान भी शून्य होता है।



- ❖ BF_3 (चतुष्क परमाणुवीक अणु, यद्यपि B-F आबंध कोण $=120^\circ$) में द्विध्रुव आघूर्ण शून्य होता है
- ❖ इस अणु में दो आबंध-आघूर्णों (bond moments) के समान तथा विपरीत दिशा में होने के फलस्वरूप तीनों आबंध-आघूर्णों का कुल सदिश-योग शून्य के बराबर है -



- ❖ जिस प्रकार सहसंयोजी आबंध में आंशिक आयनिक लक्षण होता है, उसी प्रकार आयनिक आबंध में भी आंशिक सहसंयोजी लक्षण होता है
- ❖ धनायन की ध्रुवण-क्षमता, ऋणायन की ध्रुवता तथा ऋणायन के ध्रुवण की मात्रा इत्यादि वे कारक हैं, जो सम्मिलित रूप से किसी आयनिक आबंध की सहसंयोजकता के प्रतिशत को निर्धारित करते हैं
- ❖ आयनिक आबंधों के आंशिक सहसंयोजी लक्षण की विवेचना फाजान्स (Fajans) के नियमों के अनुसार की जा सकती है -
 - ❖ धनायन के आकार के घटने तथा ऋणायन के बढ़ने पर आयनिक आबंध के सहसंयोजी (covalency) लक्षण में वृद्धि होती है
 - ❖ धनायन तथा ऋणायन पर आवेश की मात्रा बढ़ने से आयनिक आबंध के सहसंयोजी लक्षण में वृद्धि होती है
 - ❖ समान आकार तथा आवेश के धनायनों में से उस धनायन की ध्रुवण-क्षमता अपेक्षाकृत अधिक होती है, जिसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास क्षार तथा क्षारीय मृदा धातुओं के धनायनों के उत्कृष्ट गैस विन्यास ns^2np^6 की अपेक्षा संक्रमण धातुओं के अनुरूप $(n-1)d^n ns^0$ होता है।

जब प्रोटोन एवं e^- 100 pm (= 1Å) की दूरी है तो द्विध्रुव आघूर्ण (μ) = 4.80 D यानि 100 % आयनिक आबंध होगा।

आयनिक आबंध की प्रतिशतता ज्ञात करने के लिए कुछ उदाहरण -

H-F; $\mu = 1.82$ D आबंध लंबाई = 0.92 Å

यदि 100% आयनिक

$\mu = 92/100 (4.8 \text{ D}) = 4.42 \text{ D}$

% आयनिक = $1.82/4.42 \times 100 = \underline{41 \%}$ आयनिक

H-Cl; $\mu = 1.08 \text{ D}$

आबंध लंबाई = 1.27 \AA

यदि 100% आयनिक

$$\mu = 127/100 (4.8 \text{ D}) = 6.10 \text{ D}$$

$$\% \text{ आयनिक} = 1.08/6.10 \times 100 = \underline{18 \%} \text{ आयनिक}$$

H-Br; $\mu = 0.82 \text{ D}$

आबंध लंबाई = 1.41 \AA

यदि 100% आयनिक

$$\mu = 141/100 (4.8 \text{ D}) = 6.77 \text{ D}$$

$$\% \text{ आयनिक} = 0.82/6.77 \times 100 = \underline{12 \%} \text{ आयनिक}$$

अभ्यास के लिए –

1. CCl_4 में C और Cl की विद्युत्-ऋणात्मकता के आधार पर बताएं कि CCl_4 अणु अधद्वीय सहसंयोजी क्यों है ?

2. CHCl_3 में C-Cl आबंध लंबाई 178 pm और द्विध्रुव आघूर्ण 1.87 D है।

(अ) % आयनिक कितनी होगी ? (उत्तर 0.22)

(ब) क्या अणु ध्रुवीय सहसंयोजी होगा ? (उत्तर हाँ)

NH_3 तथा NF_3 अणुओं की आकृति पिरामिडीय – N पर एक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म – हालाँकि F की विद्युत् ऋणात्मकता

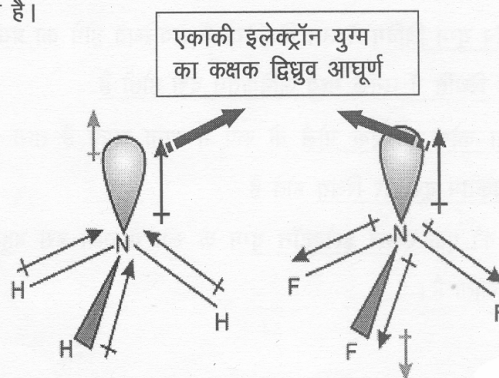
N की अपेक्षा अधिक है, परंतु NH_3 का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण NF_3 के द्विध्रुव आघूर्ण की अपेक्षा अधिक होता है

NH_3 का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण ($4.9 \times 10^{-30} \text{ Cm}$)

NF_3 का परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण ($0.80 \times 10^{-30} \text{ Cm}$)

NF_3 में N पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का कक्षक द्विध्रुव आघूर्ण तीन N-F आबंधों के द्विध्रुव-आघूर्णों के परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण की विपरीत दिशा में है जो N-F आबंध-आघूर्णों के परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण के प्रभाव को कम करता है।

फलस्वरूप NF_3 के अणु का द्विध्रुव आघूर्ण कम होता है।



अणुओं की आकृतियों का अध्ययन

संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (VSEPR Theory)

वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

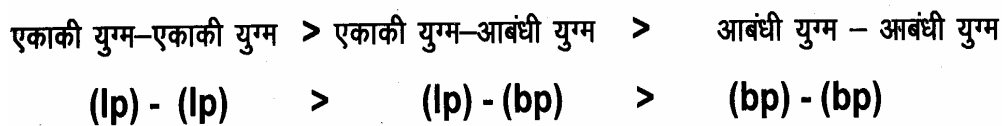
लूइस अवधारणा अणुओं की आकृति की व्याख्या में असमर्थ रही। वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत सहसंयोजी आकृति को समझने के लिए एक सरल कार्यविधि उपलब्ध कराता है।

- सर्वप्रथम सन् 1940 में सिजविक तथा पॉवेल (Sidgwick and Powell) ने परमाणुओं के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाओं के आधार पर प्रतिपादित किया।
- सन् 1957 में नाइहोम तथा गिलेस्पी (Nyholm and Gillespie) ने और अधिक विकसित तथा संशोधित किया।
- नाइहोम तथा गिलेस्पी ने इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्मों तथा आबंधी युग्मों के महत्त्वपूर्ण अंतरों की व्याख्या की – एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केंद्रीय 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. सिद्धांत की मूलभूत धारणाएँ –

- ❖ अणु की आकृति, केंद्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित संयोजीकोश इलेक्ट्रॉन युग्मों (संयोजित अथवा असंयोजित) की संख्या पर निर्भर करती है
- ❖ केंद्रीय परमाणु के संयोजकता कोश के इलेक्ट्रॉन युग्म {इलेक्ट्रॉन अभ्र (e^- Cloud) पर ऋणात्मक आवेश के कारण} एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं
- ❖ ये इलेक्ट्रॉन युग्म त्रिविम में उन स्थितियों में अवस्थित होने का प्रयत्न करते हैं जिसके फलस्वरूप उनमें प्रतिकर्षण कम से कम 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 (Spherical) सतह 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 सुपर युग्म समझा जाता है।

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



अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों का पूर्वानुमान लगाने के लिए नियम –

1. सर्वप्रथम केंद्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित संयोजीकोश इलेक्ट्रॉनों की संख्या गिनें :

- ❖ आबंधी युग्म (bonding pairs) $(2 e^-)$
- ❖ बहुआबंधों – द्वि-आबन्ध (double bonds) $(4 e^-)$
त्रि-आबन्ध (triple bonds) $(6 e^-)$
- ❖ एकाकी युग्म (lone pairs) $(2 e^-)$
- ❖ एकल इलेक्ट्रॉन (lone electrons) $(1 e^-)$

2. अब केंद्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित संयोजीकोश इलेक्ट्रॉनों की संख्या के आधार पर आकृति व आबंध कोणों का अनुमान लगाएं !

2 (रैखिक = 180°)

3 (त्रिकोणीय समतल = 120°)

4 (चतुष्फलकीय = 109.5°)

5 (त्रिफलकीय-द्विपिरामिडी = 120° एवं 90°)

6 (अष्टफलकीय = 90°)

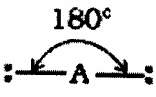

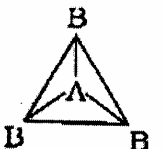
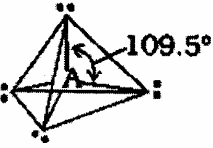
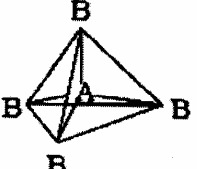
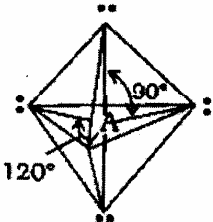
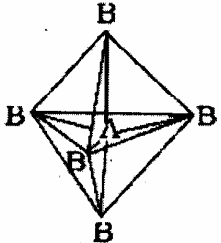
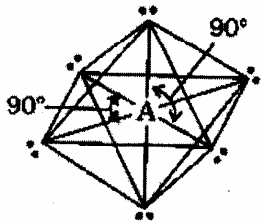
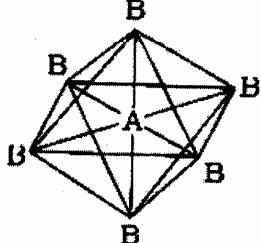
❖ यहाँ इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाओं का ध्यान रखना होगा।

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—

- ❖ वे अणु, जिनके केंद्रीय परमाणु पर कोई भी एकाकी युग्म उपस्थित नहीं होता है।
- ❖ वे अणु, जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं।

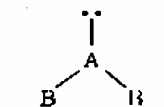
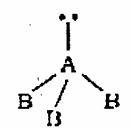
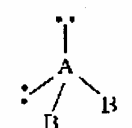
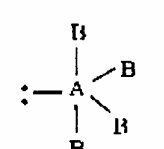
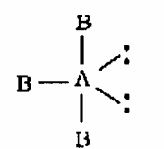
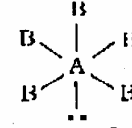

सारणी 1-

एकाकी युग्मरहित केंद्रीय परमाणु A के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था तथा AB प्रकार के कुछ अणुओं अथवा आयनों की ज्यामितियाँ

इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था	आणविक ज्यामिति	उदाहरण
2	 <p>180° रेखीय</p>	B—A—B रेखीय	BeCl ₂ , HgCl ₂
3	 <p>120° त्रिकोणीय समतली</p>	 <p>त्रिकोणीय समतली</p>	BF ₃
4	 <p>109.5° चतुष्फलकीय</p>	 <p>चतुष्फलकीय</p>	CH ₄ , NH ₄ ⁺
5	 <p>90° 120° त्रिकोणीय द्विपिरामिडी</p>	 <p>त्रिकोणीय द्विपिरामिडी</p>	PCl ₅
6	 <p>90° 90° अष्टफलकीय</p>	 <p>अष्टफलकीय</p>	SF ₆

सारणी 2-

केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म वाले कुछ सरल अणुओं/आयनों की आकृतियाँ (ज्यामिति)

अणुके प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था	आकृति	उदाहरण
AB_2E	2	1	 त्रिकोणीय समतली	मुड़ी हुई	SO_2, O_3
AB_3E	3	1	 चतुष्फलकीय	त्रिकोणीय पिरामिडी	NH_3
AB_2E_2	2	2	 चतुष्फलकीय	मुड़ी हुई	H_2O
AB_4E	4	1	 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	ढेंकुली	SF_6
AB_3E_2	3	2	 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	T-आकृति	ClF_3
AB_5E	5	1	 अष्टफलकीय	वर्ग-पिरामिडी	BrF_5
AB_4E_2	4	2	 अष्टफलकीय	वर्ग समतली	XeF_4