# रासायनिक बन्ध-II

## खण्ड (A) : VSEPR सिद्धान्त

### संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत (VSEPR) :

लुईस अवधारणा अणुओं की आकृति की व्याख्या में असमर्थ है। यह सिद्धांत सहसंयोजी अणुओं की आकृति को समझने के लिए एक सरल कार्यविधि उपलब्ध कराता है। यह विधि सर्वप्रथम सन् 1940 में सिजविक तथा पॉवेल (Sidgwick and Powell) नें परमाणुओं के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योन्य 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।

**VSEPR सिद्धांत की मूलभूत धारणाएँ हैं :**

(i) अणु की आकृति, केन्द्रीय परमाणु के आसपास उपस्थित संयोजीकोश इलेक्ट्रॉन युग्मों (संयोजित अथवा असंयोजित) की संख्या पर निर्भर करती हैं।

(ii) केन्द्रीय परमाणु के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म एक –दूसरे को प्रतिकर्षित करते है, क्योंकि उनके इलेक्ट्रॉन अभ्र (Elecron Cloud) पर ऋणात्मक आवेश होता हैं।

(iii) ये इलेक्ट्रॉन युग्म त्रिविम में उन स्थितियों में स्थित होने का प्रयत्न करते हैं, जिसके फलस्वरूप उनमें प्रतिकर्षण कम से कम हो। तथा उनके मध्य अधिकतम दूरी हो।

(iv) 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।

(v) बहुबंध को एक एकल इलेक्ट्रॉन युग्म के रूप में तथा इस बहुबंध के दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों को एकल सुपर युग्म समझा जाता हैं।

(vi) यदि अणु को दो या अधिक अनुनाद संरचनाओं द्वारा दर्शाया जा सके, तो इस स्थिति में VSEPR मॉडल ऐसी प्रत्येक संरचना पर लागू होता हैं।

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

एकाकी युग्म ($\ell$p) - एकाकी युग्म ($\ell$p) > एकाकी युग्म ($\ell$p) - बंधी युग्म (bp) > बंधी युग्म (bp) - बंधी युग्म (bp)

नाईहोम तथा गिलेस्पी (Nyholm and Gillespie) नें सन् 1957 में इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्मों तथा बंधी युग्मों के महत्वपूर्ण अंतरों की व्याख्या करते हुए VSEPR मॉडल में सुधार किया। एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केन्द्रीय परमाणु पर स्थानीकृत (Localised) होते हैं, जबकि प्रत्येक बंधी युग्म दो परमाणुओं के बीच सहभाजित होता हैं। अतः किसी अणु में बंधी इलेक्ट्रॉन युग्म की अपेक्षा एकाकी युग्म अधिक स्थान घेरते हैं। इसके फलस्वरूप एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच एकाकी युग्म–बंधी युग्म तथा बंधी युग्म–बंधी युग्म की अपेक्षा अधिक प्रतिकर्षण होता है। इन प्रतिकर्षण प्रभावों के कारण अणु की संभावित आकृति में भिन्नता होती है तथा अणु के बंध कोणों में भी अंतर आ जाता हैं।

वी.एस.पी.आर. मॉडल की सहायता से अणुओं की ज्यामितीय का पूर्वानुमान लगाने के लिए अणुओं को दो श्रेणियों में बाँटा जाता है –

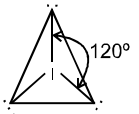
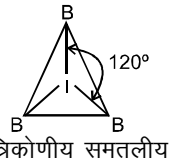
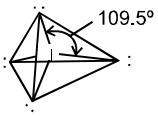
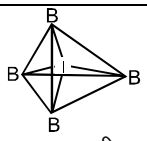
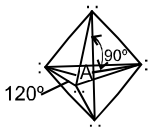
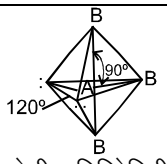
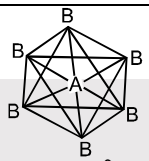
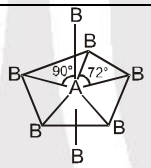
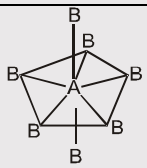
(i) वे अणु,जिनके केन्द्रीय परमाणु पर कोई भी एकाकी युग्म उपस्थित नहीं होता हैं।

(ii) वे अणु, जिनके केन्द्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं।

### इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म (E) रहित केन्द्रीय परमाणु/आयन युक्त कुछ सरल अणुओं/ आयनों की आकृति(आण्विक ज्यामिती)

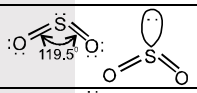
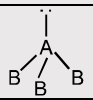
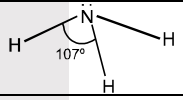
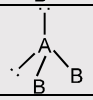
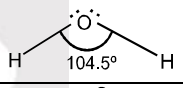
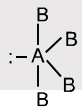
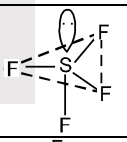
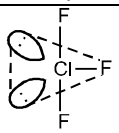
**सारणी-1**

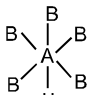
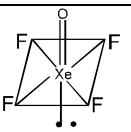
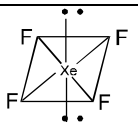
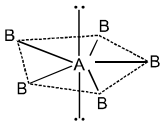
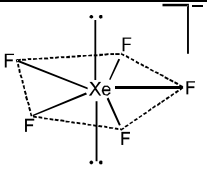
| इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या | सामान्य सूत्र प्रकार | इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था | आण्विक ज्यामिती | उदाहरण |
|---|---|---|---|---|
| 2 | $AB_2$ | 180° रैखीय | B–A–B रैखीय | $BeCl_2$,$HgCl_2$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 3 | $AB_3$ |   त्रिकोणीय समतलीय |   त्रिकोणीय समतलीय | $BF_3$ |
| 4 | $AB_4$ |   चतुष्फलकीय |   चतुष्फलकीय | $CH_4$, $NH_4^+$ |
| 5 | $AB_5$ |   त्रिकोणीय द्विपिरेमिडीय |   त्रिकोणीय द्विपिरेमिडीय | $PCl_5$ |
| 6 | $AB_6$ | अष्टफलकीय |   अष्टफलकीय | $SF_6$ |
| 7 | $AB_7$ |   पंचकोणीय द्विपिरामिडीय |   पंचकोणीय द्विपिरामिडीय | $IF_7$ |

**कुछ सरल अणुओं/आयनों की आकृतियाँ (ज्यामिती), जिनके केन्द्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हैं।**

**सारणी-2**

| अणु के प्रकार | आबंधी युग्म की संख्या | एकाकी युग्मों की व्यवस्था | इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था | आकृति | उदाहरण | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $AB_2E$ | 2 | 1 | | मुड़ी हुई | $SO_2, O_3$ |   |
| $AB_3E$ | 3 | 1 |   | त्रिकोणीय पिरामिडिय | $NH_3$ |   |
| $AB_2E_2$ | 2 | 2 |   | मुड़ी हुई | $H_2O$ |   |
| $AB_4E$ | 4 | 1 |   | सी–सॉ (see-saw) | $SF_4$ |   |
| $AB_3E_2$ | 3 | 2 | | T–आकृति | $ClF_3$ |   |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $AB_5E$ | 5 | 1 |  | वर्ग–पिरामिडीय | $XeOF_4$ |  |
| $AB_4E_2$ | 4 | 2 | | वर्ग समतलीय | $XeF_4$ |  |
| $AB_5E_2$ | 5 | 2 |  | पंचकोणीय समतलीय | $XeF_5^-$ |  |

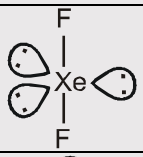
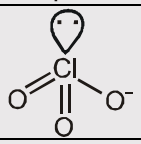
**बंधी युग्म तथा एकाकी युग्म वाले कुछ अणुओं की आकृति**

## Solved Examples

**उदा-1.** VSEPR सिद्धान्त को प्रयुक्त कर निम्न की ज्यामिती ज्ञात कीजिये ?

(a) $XeF_2$ (b) $ClO_3^-$

**हल.**

| | प्रजाति | संरचना | |
|---|---|---|---|
| (a) | $XeF_2$ |  | कम से कम प्रतिकर्षण के लिये एकाकी युग्म विषुवतीय स्थिति (equatorial) पर होते है, अतः यह रेखीय होता हैं। |
| (b) | $ClO_3^-$ |  | एंकाकी युग्म तथा द्वि बन्ध के बीच कम से कम प्रतिकर्षण के लिए प्रजाति को त्रिकोणीय पिरामिडी आकृति की आवश्यकता होती हैं। |

## खण्ड (B) : संकरण

### संकरण :

– यह एक काल्पनिक धारणा है तथा पॉलिग व स्लेटर द्वारा प्रस्तुत की गई।

– समान परमाणु के परमाणु कक्षक संयोजन करके समतुल्य कक्षकों का समूह बनाते हैं। इन कक्षकों को संकर कक्षक कहते हैं।

– इस परिघटना को हम संकरण कहते है।

– 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 है।

**संकरण के महत्त्वपूर्ण लक्षण –** संकरण के मुख्य लक्षण इस प्रकार है–

1. संकर कक्षकों की संख्या संकरण की प्रक्रिया में भाग लेने वाले कक्षको की संख्या के बराबर होती है।
2. संकर कक्षक सदैव समान ऊर्जा तथा समान आकार के होते है।
3. संकर कक्षक स्थायी बंध बनाने में शुद्ध कक्षको की अपेक्षा अधिक सक्षम होते है।
4. संकर कक्षक स्थायी व्यवस्था पाने के लिए त्रिविम में विशिष्ट दिशाओं में निर्देशित होते है। इसलिए संकरण का प्रकार अणु की ज्यामिती दर्शाता है।

**संकरण की मुख्य परिस्थितियाँ :**

(i) परमाणु के संयोजकता कोश में (तथा कभी–कभी उपांतय कोश में भी) उपस्थित कक्षक संकरित होते है।

(ii) संकरित होने वाले कक्षको की ऊर्जा लगभग समान होनी चाहिए।

(iii) संकरण के लिए इलेक्ट्रॉन का उत्तेजन आवश्यक नही है।

(iv) संकरण में कक्षक भाग लेते है इलेक्ट्रॉन भाग नहीं लेते है उदाहरण के लिए संयोजी कोश से सम्बन्धित नाइट्रोजन परमाणु के कक्षक ($2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$) जब संकरित होकर चार संकर कक्षक बनाते है जिनमें से एक संकर कक्षक दो इलेक्ट्रॉन तथा अन्य तीन संकर कक्षक, प्रत्येक एक इलेक्ट्रॉन रखता है यह आवश्यक नहीं है कि मात्र अर्द्धपूरित कक्षक ही संकरण में भाग ले। कई स्थितियों में संयोजकता कोश में पूर्णपूरित कक्षक भी संकरण में भाग लेते हैं।

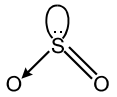
## एक अणु अथवा आयन में परमाणु के संकरण का निर्धारण करना :

**त्रिविम संख्या नियम (गिलैस्पी द्वारा दिया गया) :**

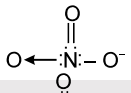
परमाणु की त्रिविम संख्या = केन्द्रीय परमाणु के साथ बन्धित परमाणु की संख्या + केन्द्रीय परमाणु पर शेष एकाकी युग्मों की संख्या

**नोट :** यह नियम उस अणु/आयन पर लागू नहीं होता हैं जो विषम इलेक्ट्रॉन ($ClO_2$, NO, $NO_2$), मुक्त मूलक तथा यौगिक जैसे $B_2H_6$ जो कि त्रिकेन्द्रित $2e^-$ बन्ध (केले जैसा बंध) रखते हैं।

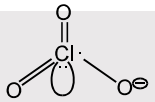
उदाहरण : O=C=O — त्रिविम संख्या = 2 + 0 = 2



त्रिविम संख्या = 2 + 1 = 3



त्रिविम संख्या = 3 + 0 = 3



त्रिविम संख्या = 3 + 1 = 4

**सारणी -3**

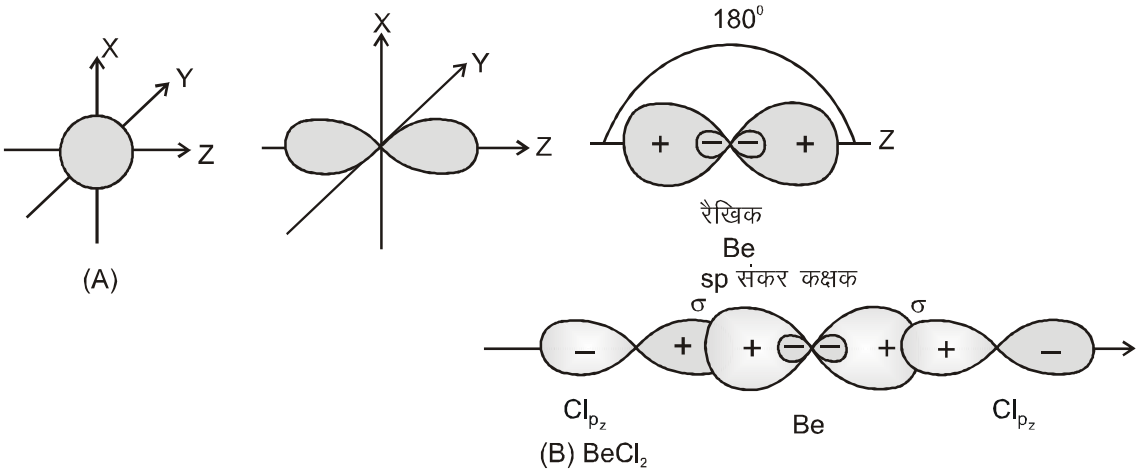
| त्रिविम संख्या | संकरण | ज्यामिती | निहित कक्षक |
|---|---|---|---|
| 2 | sp | रेखीय | ns, $np_x$ / $p_z$ / $p_y$ |
| 3 | $sp^2$ | त्रिकोणीय समतलीय | ns, $np_x$, $p_z$ / $p_y$, $p_z$/$p_x$, $p_y$ |
| 4 | $sp^3$ | चतुष्फलकीय | ns, $np_x$, $p_z$ , $p_y$ |
| 5 | $sp^3d$ | त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय | ns, $np_x$, $p_z$, $p_y$, $d_{z^2}$ |
| 6 | $sp^3d^2$ | अष्टफलकीय | ns, $np_x$, $p_z$, $p_y$, $d_{z^2}d_{x^2-y^2}$ |
| 7 | $sp^3d^3$ | पंचकोणीय द्विपिरामिडीय | ns, $np_x$, $p_z$, $p_y$, $d_{z^2}d_{x^2-y^2}$ , $d_{xy}$ |

### sp संकरण :

- इस प्रकार के संकरण में एक s तथा एक p कक्षक संकरित होकर दो समान sp संकरित कक्षकों का निर्माण करते हैं।
- प्रत्येक sp संकर कक्षक में 50% s-लक्षण तथा 50% p-लक्षण होता है। इस प्रकार एक अणु जिसमें केन्द्रीय परमाणु sp संकरित है तथा दो अन्य परमाणुओं से बंध बनाते है, तब अणु की रैखिक ज्यामिती होती है। इस प्रकार के संकरण को 'विकर्ण संकरण' भी कहते हैं।
- sp संकर कक्षकों के दो उभरे हुए धन लोब (पालि) तथा अत्यंत छोटे ऋण लोब विपरित दिशाओं में z-अंक्ष की ओर दृष्ट होते है। इसके कारण प्रभावी अतिव्यापन होता है, जिसके फलस्वरूप प्रबलतम बंध निर्मित होते हैं।

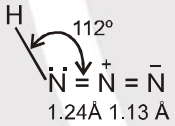
### sp संकरण वाले अणुओं के उदाहरण :

**$BeCl_2$ :** मूल अवस्था में Be का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2\ 2s^2$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2s-इलेक्ट्रॉन रिक्त 2p कक्षक में Be की द्विसंयोजकता के कारण प्रोन्नत (Promote) हो जाता है। एक 2s कक्षक तथा एक 2p-कक्षक संकरित होकर दो sp संकर कक्षक बनाते हैं। ये दो sp संकरित कक्षक विपरित दिशा में विन्यासित हो 180° का कोण बनाते हैं। प्रत्येक sp संकर कक्षक क्लोरीन के 2p कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा दो Be—Cl सिग्मा बंध बनाते हैं। इसे चित्र में दर्शाया गया हैं।




**चित्र :** (A) s तथा p कक्षकों द्वारा sp संकर कक्षकों का निर्माण ; (B) $BeCl_2$ रैखिक अणु का विरचन

**sp संकरण के उदाहरण :**

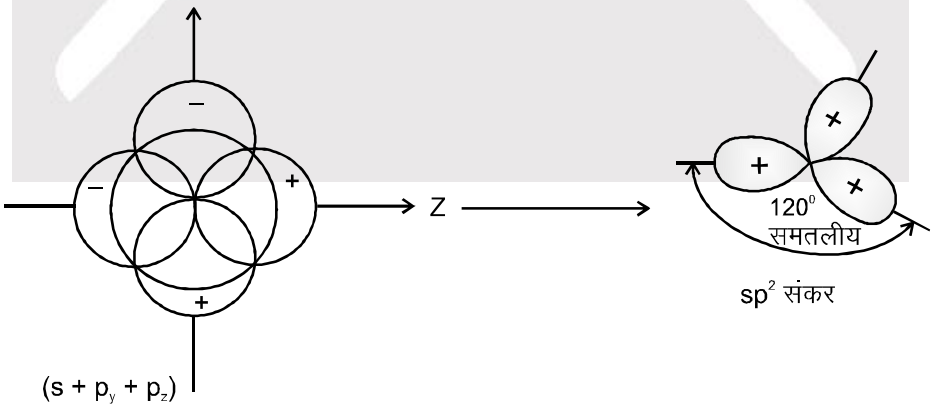
| **स्पीशीज** | **मुख्य अभिलक्षण** |
|---|---|
| H–C≡N | रेखीय, अत्यधिक विषाक्त, दुर्बल अम्ल |
| H–C≡C–H | रेखीय, $\pi$ बंध तल परस्पर लम्बवत् है |
| O=C=O | रेखीय, $\pi$ बंध तल परस्पर लम्बवत् है |
| $H_2C=C=CH_2$ | दोनों असमतलीय हाइड्रोजन परस्पर लम्बवत् है |
| $N_3^-$ (एजाइड आयन) | $CO_2$ के साथ समइलेक्ट्रॉनिक तथा रेखीय आकृति, दोनों N–N बंध समान है |
| $\bar{N} = \overset{+}{N} = \bar{N}$ | |
| $HgCl_2$ | |
| $NO_2^+$ (नाइट्रोनियम आयन), $N_2O$ | |
| हाइड्रेजोइक अम्ल |  |

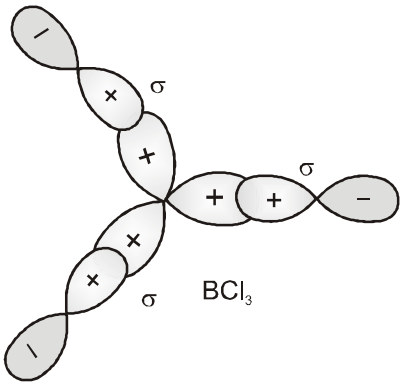


**$sp^2$ संकरण :**

संकरण के इस प्रकार में एक s कक्षक तथा दो p कक्षक संकरित होकर तीन समान $sp^2$ संकर कक्षकों का निर्माण करते है। उदाहरण के लिए, $BCl_3$ के अणु में केन्द्रीय बोरॉन परमाणु की आद्य अवस्था में 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 $sp^2$ संकरित कक्षक बनाते हैं। तीनों संकरित कक्षक त्रिकोणीय समतलीय व्यवस्था में होते हैं तथा क्लोरीन परमाणुओं के 2p कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा तीन B–Cl बंध बनाते हैं। इसलिए $BCl_3$ अणु की त्रिकोणीय समतलीय ज्यामिती होती है, जिसमें Cl–B–Cl बंध कोण 120° होता हैं।





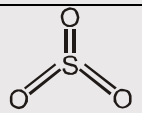
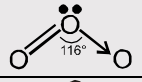
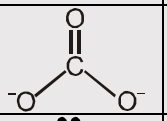
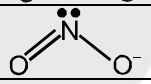

**चित्र :** $sp^2$ संकर कक्षकों तथा $BCl_3$ अणु का निर्माण।

त्रिविम संख्या = 3 ज्यामिती = त्रिकोणीय समतलीय आदर्श बंध कोण = 120°

**सारणी – 4**

| **प्रकार** | **$AB_3$** | **$AB_2L$** |
|---|---|---|
| आकृति | त्रिकोणीय | V-आकृति (मुड़ी हुई) |
| उदाहरण | $C_6H_6$, $CO_3^{2-}$, $HCO_3^-$<br>$H_2CO_3$, ग्रेफाइट, $BF_3$<br>$B(OH)_3$, $SO_3$, $NO_3^-$<br>$C_{60}$ (फुलरीन) | NOCl, $O_3$, $NO_2$, $NO_2^-$ |

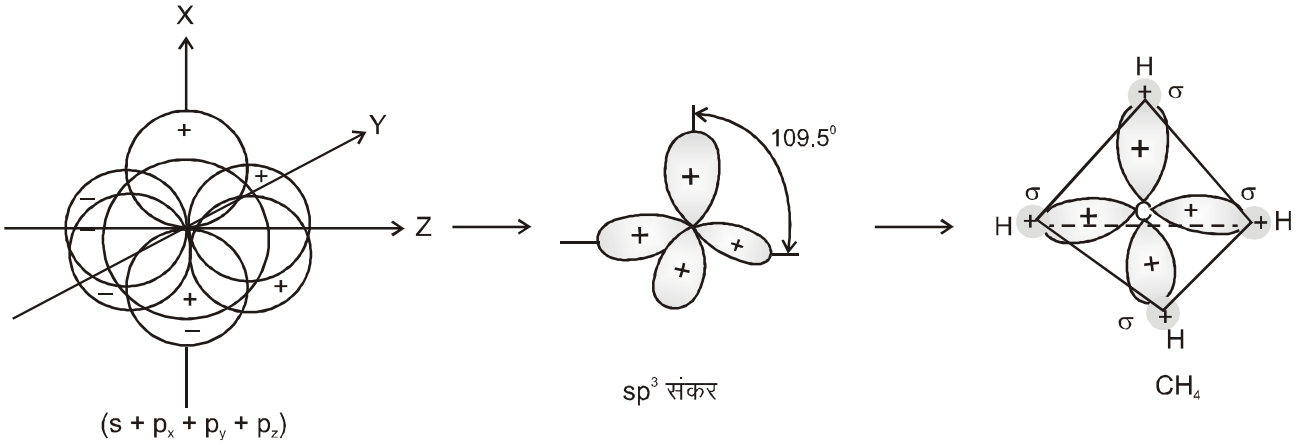
जहाँ A = केन्द्रीय परमाणु, B = पार्श्व परमाणु, C = इलेक्ट्रॉन का एकाकी युग्म

| **अणु** | **संरचना** | **कथन** |
|---|---|---|
| $SO_3$ |  | सभी तीनों S–O बंध समान है, 3p बंध में से एक |
| $O_3$ |  | pπ-pπ व अन्य pπ-dπ बंध है।<br>V आकृतिनुमा अणु दोनों O–O बंध लम्बाई समान है। |
| $CO_3^{--}$ |  | सभी तीनों C–O बंध समान है।<br>बंध लम्बाई एकल बंध लम्बाई से छोटी जबकि द्विबंध लम्बाई से बड़ी है। |
| $NO_2^-$ |  | N–O का बंध क्रम 1.5 है, समतलीय अणु |

**नोट :** $N_2O_5$ में, N, $sp^2$ संकरित होता है परन्तु ठोस $N_2O_5$ में $NO_2^+$ (N, sp संकरित है) तथा $NO_3^-$ (N, $sp^2$ संकरित होता है)

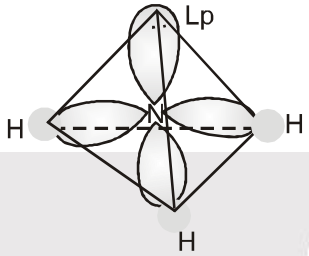
**$sp^3$ संकरण :**

- एक s तथा तीन p कक्षक मिलकर 4 तुल्यांक $sp^3$ संकरित कक्षक बनाते है।
- 4 $sp^3$ कक्षक चतुष्फलक के चार कोनों की ओर निर्देशी होते 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 हैं। $sp^3$ संकरण द्वारा प्राप्त चार $sp^3$ संकर कक्षक चतुष्फलक के चार कोनों की ओर होते है।
- जैसा चित्र में दर्शाया गया है, $sp^3$ संकर कक्षकों के बीच कोण का मान 109.5° होता हैं।




$(s + p_x + p_y + p_z)$ $sp^3$ संकर $CH_4$

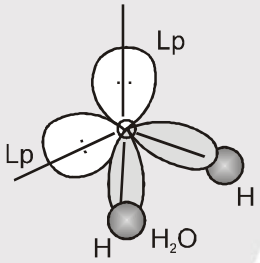
अमोनिया




Ammonia $NH_3$

तीन संकरित कक्षक H परमाणुओं के साथ अतिव्यापित है। एक संकरित कक्षक एकाकी युग्म रखता है। ज्यामिती विकृत होने से बंध कोण घटकर 109.5° से 107° हो जाता है।

जल




दो संकरित कक्षक H परमाणुओं के साथ अतिव्यापित है। शेष दो संकरित कक्षक एकाकी युग्म रखते है। जब अणु V-आकृति या कोणीय ज्यामिती ग्रहण करता है तथा बंध कोण घटकर 109.5° से 104.5° रह जाता है।

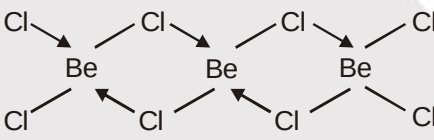
त्रिविम संख्या = 4 ज्यामिती = चतुष्फलकीय आदर्श बंध कोण = 109° 28′

**सारणी-5**

| **प्रकार** | **$AB_4$** | **$AB_3L$** | **$AB_2L_2$** | **$ABL_3$** |
|---|---|---|---|---|
| प्रकार | चतुष्फलकीय | पिरामिडीय | V-आकृति अथवा मुड़ी हुई | रेखीय |
| उदाहरण | $CH_4$ | $XeO_3$ | $OBr_2$ | $^-OCl$ |

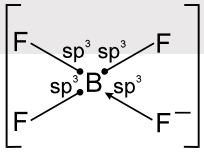
**$sp^3$ संकरण के कुछ अन्य उदाहरण :**

(a) Be ❍ $BeCl_2$ (s)




बेरिलियम क्लोराइड वाष्प प्रावस्था में $BeCl_2$ तथा $(BeCl_2)_n$ युक्त होती है। ठोस अवस्था में यह बहुलकीय रूप में' होती है।

(b) B ❍ $BF_4^-$ ;

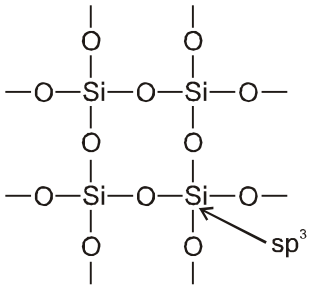



$BF_4^-$ आयनों की जलीय विलयन में संकुल बनाने की प्रवृति बहुत ही कम होती है।

(c) C ❍ हीरा, $CCl_4$ , $:CH_3^{\ominus}$, सभी एल्केन ;

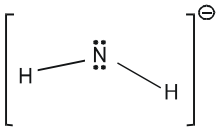
(d) Si ❍ $SiCl_4$, सिलिकेट इत्यादि

$SiO_2$ की संरचना



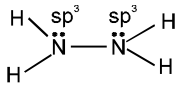

$SiO_2$ हीरे के समान ठोस एक सहसंयोजी तंत्र है।

(e) N ❍ $NH_2^-$ (एमाइड आयन)

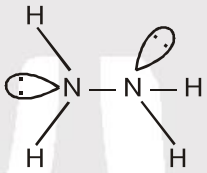


V-आकृति

❍ $NH_2–NH_2$ (हाइड्रेजीन)

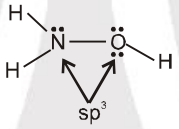



प्रत्येक N परमाणु एक N, दो H व एक एंकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म द्वारा चतुष्फलकीय रूप से घिरा होता है



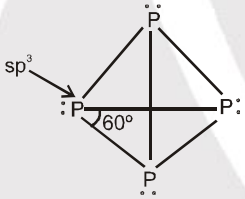

अणु के दो आधे भागों को N–N बंध के सापेक्ष 95º घुमाते है तथा एक गॉश (gauche) (ग्रसित नही) संरूपण प्राप्त होता है बंध लम्बाई 1.45 Å हैं। बंध लम्बाई–अपेक्षित N–N बंध लम्बाई से अधिक या कम नहीं होती है।

❍ $NH_2OH$ (हाइड्रॉक्सीलएमीन)



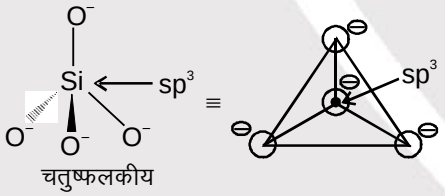

lp-lp प्रतिकर्षण N–O बंध लम्बाई को बढ़ा देता हैं।

(f) P ❍ $P_4$ (श्वेत फॉस्फोरस)




सभी फॉस्फोरस परमाणु चतुष्फलक के शीर्ष पर स्थिति होते है इसमें छः बंध P–P तथा कोण P–P–P कोण 60º हैं। चूंकि बंध कोण 60º है (सामान्य चतुष्फलकीय बंध कोण 109.5º के विरूद्ध) इसलिए, $P_4$ अणु एक विकृत अणु हैं। अतः रासायनिक रूप से यह बहुत क्रियाशील हैं।

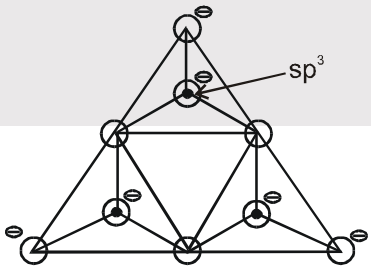
❍ **सिलिकेट आयन की संरचना** : $[SiO_4]^{4-}$




चतुष्फलकीय

= सिलिकॉन ; O = ऑक्सीजन

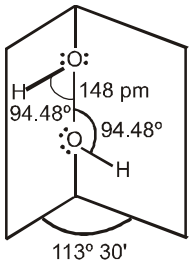
❍ **चक्रीय सिलिकेट की संरचना** : $[Si_3O_9]^{6-}$




ऑक्सीजन परमाणु दो Si परमाणुओं से जुडा होता है। कोई ऋणात्मक आवेश नहीं रखता है। यहाँ कोई ऑक्सीजन–ऑक्सीजन बन्ध नहीं हैं सभी सिलिकेट केवल Si–O बंध रखते हैं यहाँ कोई Si –Si बंध भी नहीं होता है।

= Si-सिलिकॉन ; O = ऑक्सीजन

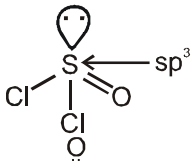
❍ $H_2O_2$




$H_2O_2(g)$

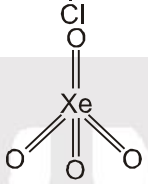
दो ऑक्सीजन परमाणुओं पर एंकाकी युग्मों के मध्य प्रतिकर्षण के कारण O–O बंध लम्बाई (148 pm) अनुमानित बंध लम्बाई की तुलना में अधिक होती है। यह किताब जैसी संरचना रखता है (किताब के दो पृष्ठों के मध्य कोण 113°30') तथा दोनो ऑक्सीजन परमाणु दो एकाकी युग्म रखते हैं।
$H_2O_2$ छोटा अणु है। यह प्रतिबंधित घूर्णन दर्शाता है इस स्थिति में O–O बंध के सन्दर्भ में, OH समूह के मध्य प्रतिकर्षण के कारण यह मान लिया गया है।
द्रव व ठोस दोनों अवस्थाओं में भी इसी प्रकार की संरचना होती है किन्तु बंध लम्बाई व बंध कोण हाइड्रोजन बंध के कारण हल्का सा परिवर्तित होता है।

❍ $SOCl_2$ (थायोनिल क्लोराइड)




त्रिकोणीय पिरामिडीय

❍ $XeO_4$




चतुष्फलकीय

---

● **$sp^3d$ संकरण**

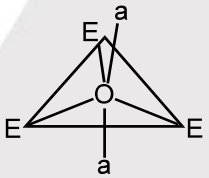
त्रिविम संख्या = 5 ज्यामिती = त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय

**सारणी-6**

| **प्रकार** | $AB_5$ | $AB_4L$ | $AB_3L_2$ | $AB_2L_3$ |
|---|---|---|---|---|
| **आकृति** | त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय | See-saw | T-आकृति | रेखीय |
| **उदाहरण** | $PCl_5$, $PBr_5$, $PF_5$ etc. | $SF_4$, $XeO_2F_2$ | $ClF_3$, $[XeF_3]^+$ | $XeF_2$, $I_3^-$, $[ICl_2]^-$ |

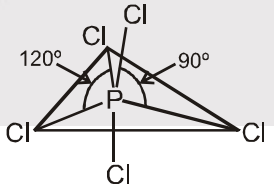
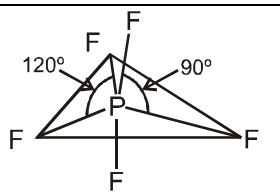
**$sp^3d$ के सन्दर्भ में महत्वपूर्ण बिन्दु :**

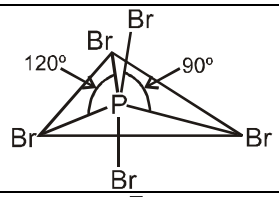
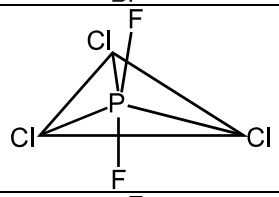
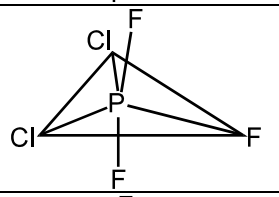
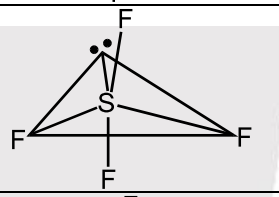
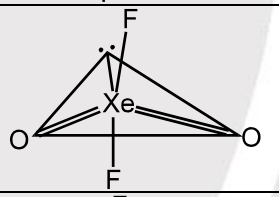
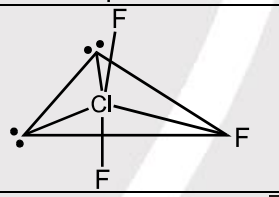
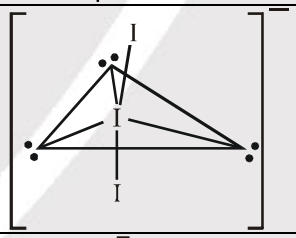
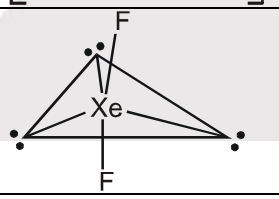
(i) VSEPR सिद्धान्त के अनुसार एकाकी युग्म विषुवतीय (E) स्थिति ग्रहण करते है किन्तु अक्षीय (a) नहीं।




(ii) अधिक विद्युतऋणीय परमाणु अक्षीय स्थितियाँ ग्रहण करता है।

(iii) क्योंकि द्विबंध अधिक स्थान घेरता है अतः यह सदैव विषुवतीय स्थिति को ग्रहण करता है।

| | | | |
|---|---|---|---|
| **$AB_5$** | $PCl_5(g)$ |   | यह गैसीय अवस्था में सहसंयोजी यौगिक है किन्तु ठोस अवस्था में आयनिक यौगिक के रूप में अस्तित्व रखता हैं। $[PCl_4]^+$ (चतुष्फलकीय) तथा $[PCl_6]^-$ (अष्टफलकीय) हैं। सभी P–Cl बंध लम्बाई समान नहीं होती है यहाँ अक्षीय बंध विषुवतीय बंधों की तुलना में लम्बे तथा दुर्बल होते है। |
| | $PF_5(g)$ |   | $PF_5(g)$ त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय है तथा इलेक्ट्रॉन विवर्तन दर्शाता है कि कुछ बंध कोण 90° व अन्य 120° है तथा अक्षीय P–F बंध लम्बाई 1.58 Å है जबकि विषुवतीय P–F बंध लम्बाईयाँ 1.53 Å है किन्तु NMR अध्ययन समझाता है कि आभासी घूर्णन के कारण सभी पाँचों परमाणु समान होते है। $PF_5$ सहसंयोजी होता है तथा ठोस अवस्था |

| | | | |
|---|---|---|---|
| | | | में त्रिकोणीय द्विपिरामिडीय हैं। |
| | $PBr_5(g)$ |  | $PBr_5$ ठोस अवस्था में $(PBr_4)^+Br^-$ के रूप में अस्तित्व रखता हैं। |
| | $PCl_3F_2$ |  | $PCl_3F_2$ अध्रुवीय अणु है इसके सभी तीन Cl परमाणु विषुवतीय स्थिति पर तथा दोनों F परमाणु अक्षीय स्थिति पर होते है। |
| | $PCl_2F_3$ |  | $PCl_2F_3$ ध्रुवीय अणु है इसके दोनों Cl परमाणु तथा एक F परमाणु विषुवतीय स्थिति पर तथा दोनों F परमाणु अक्षीय स्थिति पर होते हैं। |
| **$AB_4L$** | $SF_4$ |  | $SF_4$ अणु T-आकृति की ज्यामिती रखता है। |
| | $XeO_2F_2$ |  | दोनों F परमाणु विषुवतीय स्थिति पर होंगे। |
| **$AB_3L_2$** | $ClF_3$ |  | T-आकृतिनुमा (यह समतलीय अणु है) |
| | $I_3^-$ |  | $I_3^-$ रेखीय आकृति रखता है इसके दोनों I परमाणु अक्षीय स्थिति पर होते है। |
| | $XeF_2$ |  | $XeF_2$ रेखीय आकृति रखता है इसके दोनों F परमाणु अक्षीय स्थिति पर होते है। |

**$sp^3d^2$ संकरण :**

त्रिविम संख्या = 6 ज्यामिती = अष्टफलकीय

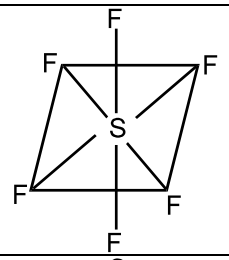
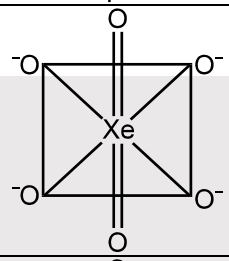
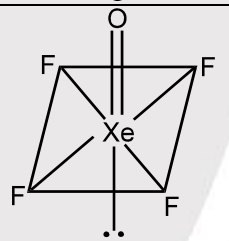
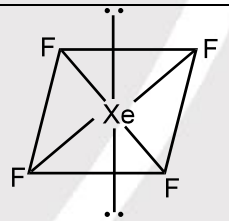
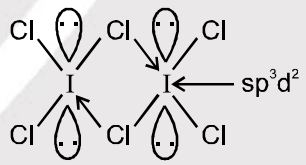
**सारणी-7**

| **प्रकार** | $AB_6$ | $AB_5L$ | $AB_4L_2$ |
|---|---|---|---|
| **आकृति** | अष्टफलकीय | वर्गाकार पिरामिडीय | वर्गाकार समतलीय |
| **उदाहरण** | $SF_6$, $PF_6^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$ , $[XeO_6]^{4-}$ | $BrF_5$, $IF_5$, $XeOF_4$ | $ICl_4^-$, $XeF_4$ |

**महत्वपूर्ण :** क्योंकि अष्टफलक एक सममित संरचना है अतः

(a) एक एकाकी युग्म की स्थिति कही पर भी हो सकती है।

(b) लेकिन यदि यहाँ दो एकाकी युग्म (अधिकतम) है तो यह ट्रांस (विपक्ष) स्थिति में ही होगे।

| | | | |
|---|---|---|---|
| $AB_6$ | **$SF_6$** |  | बंध कोण = 90º<br>S, की अधिकतम संयोजकता तथा अत्यधिक भीड़ के कारण $SF_6$, $SF_4$ की तुलना में काफी कम सक्रिय (प्रायः अक्रिय) होता है। |
| | **$[XeO_6]^{4-}$** |  | $[XeO_6]^{4-}$ परजिनेट आयन है तथा $H_4XeO_6$ को परजेनिक अम्ल कहा जाता है लेकिन $H_2[XeO_4]$ को जेनिक अम्ल कहते है। |
| $AB_5L$ | **$XeOF_4$** |  | अणु पर वर्ग पिरामिडीय ज्यामिती रखता है। |
| $AB_4L_2$ | **$XeF_4$** |  | अणु पर वर्ग समतलीय ज्यामिती रखता है। |
| | $I_2Cl_6$ |  | $ICl_3$ संभव नहीं है किन्तु द्विलक $I_2Cl_6$ एक हल्का पीला ठोस होता हैं। इसकी संरचना समतलीय हैं। सिरे वाले I–Cl बंध 2.38 Å तथा 2.39 Å बन्ध लम्बाई के सामान्य एकल बंध है। सेतु वाले I–Cl बंध लम्बे (2.68 Å तथा 2.72 Å) होते हैं। $Cl_2$ से I तक उपसहसंयोजक बंध द्वारा निर्मित सरल हेलोजन सेतु के अलावा |

**नोट :** स्वतः आयनन के कारण द्रव उचित विद्युत चालकता दर्शाता हैं।

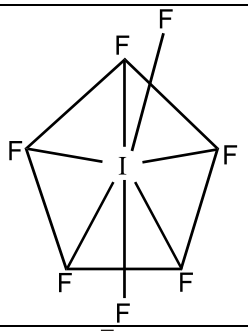
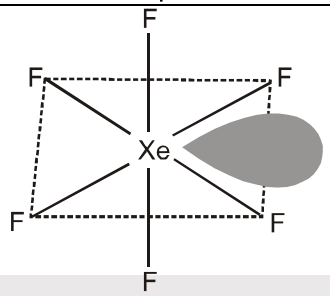
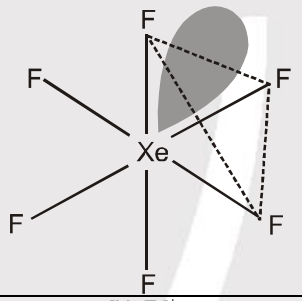
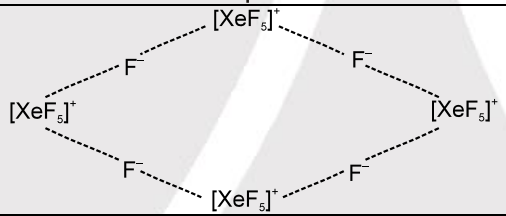
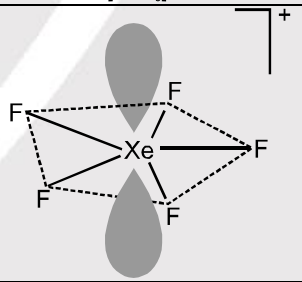
$I_2Cl_6 \rightleftharpoons [ICl_2]^+$ (मुडी हुई) + $[ICl_4]^-$ (वर्गसमतलीय)

**$sp^3d^3$ संकरण :**

त्रिविम संख्या = 7 ज्यामिती = पंचभुजीय द्विपिरामिडीय

**सारणी-8**

| **प्रकार** | $AB_7$ | $AB_6L$ |
|---|---|---|
| **आकृति** | पंचभुजीय द्विपिरामिडीय | विकृत अष्टफलकीय |
| **उदाहरण** | $IF_7$ | $XeF_6$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $AB_7$ | **$IF_7$** |  | बंध कोण = 72º & 90º |
| $AB_6L$ | **$XeF_6$ (g)** |  या  | विकृत अष्टफलकीय में एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म या तो फलक के केन्द्र पर या एक कोर के मध्य बिन्दु पर होते हैं। |
| | **$XeF_6$(s)** |  | $XeF_6$(s) आयनिक ठोस के रूप में पाया जाता है जो कि $[XeF_5]^+$ तथा $F^-$ आयनों से बना होता है।<br>यह पाया गया है कि $F^-$ दो $XeF_5^+$ आयनों के मध्य सेतु (ठतपकहम) का निर्माण करता है। |
| | $[XeF_5]^-$ |  | पंचकोणीय समतलीय आयन में दो एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म पंचकोण के तल के ऊपर व नीचे स्थित होते हैं। |

## खण्ड (C) : बन्ध कोण, बन्ध लम्बाई में तुलना

(i) परमाणु का आकार (वर्ग के अनुदिश देखने पर) ∝ बंध लम्बाई

$HF < HCl < HBr < HI$

$F–F < Cl–Cl < Br–Br < I–I$

$CH_4 < SiH_4 < GeH_4 < SnH_4$

(ii) बंध की बहुल्यता (समीपवर्ती समान आवर्त तत्व)

एकल बंध > द्विबंध > त्रिबंध

C—C > C=C > C≡C

F—F > O=O > N≡N

(iii) विद्युतऋणता अन्तर (आवर्त के अनुदिश देखने पर)

H—C > H—N > H—O > H—F

**बंध कोणों की तुलना कैसे करे ?**

बंध कोण निम्न कारको पर निर्भर करता है

I. संकरण
II. एकाकी युग्म की संख्या
III. केन्द्रीय परमाणु का आकार या विद्युतऋणता
IV. अन्तस्थ परमाणु का आकार या विद्युतऋणता

1. **संकरण :**

$sp > sp^2 > sp^3 > sp^3d^2$
$180° \quad 120° \quad 109°28' \quad 90°$

2. **एकाकी युग्मो की संख्या :** यदि केन्द्रीय परमाणु का संकरण समान किन्तु एकाकी युग्म संख्या भिन्न हो, तो अधिक एकाकी युग्म संख्या के कारण बंध कोण कम होगा।

| उदा. | $CH_4$ | $NH_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| संकरण | $sp^3$ | $sp^3$ | $sp^3$ |
| एकाकी युग्म | $\ell$.P. = 0 | $\ell$.P. = 1 | $\ell$.P. = 2 |
| बंध कोण | 109°28' | 107° | 104° |

3. **केन्द्रीय परमाणु की विद्युतऋणता या आकार :** यदि संकरण समान, एकाकी युग्मों की संख्या समान किन्तु भिन्न केन्द्रीय परमाणु हो तो इस केन्द्रीय परमाणु की विद्युत ऋणता देखते है। अधिक विद्युत ऋणता होने पर बंध कोण भी अधिक होगा।

| उदा. | $NH_3$ | $PH_3$ | $AsH_3$ | $SbH_3$ |
|---|---|---|---|---|
| संकरण | $sp^3$ | no | no | no |
| एकाकी युग्म | $\ell$.P. = 1 | $\ell$.P. = 1 | $\ell$.P. = 1 | $\ell$.P. = 1 |
| बंध कोण | 107° | 93° | 92° | 91° |

4. **अन्तस्थ परमाणु की विद्युतऋणता या आकार :**

संकरण समान, एकाकी युग्म संख्या समान, केन्द्रीय परमाणु समान किन्तु अन्तस्थ परमाणु भिन्न हो तो अन्तस्थ परमाणु का आकार अधिक होने पर बंध कोण भी अधिक होगा। केवल फ्लोरीन की स्थिति में विद्युतऋणता के द्वारा बंध कोण देखा जाता है फ्लोरीन की अधिक विद्युतऋणता के कारण इसका बंध कोण बहुत कम (कम बंध–बंध युग्म प्रतिकर्षण के कारण) पाया जाता है।

| उदा. | $PF_3$ | $PCl_3$ | $PBr_3$ | $PI_3$ |
|---|---|---|---|---|
| संकरण | $sp^3$ | $sp^3$ | $sp^3$ | $sp^3$ |
| एकाकी युग्म | $\ell$.P. = 1 | $\ell$.P. = 1 | $\ell$.P. = 1 | $\ell$.P. = 1 |
| बंध कोण | 98° | 100° | 101° | 102° |

**कारण : जैसे–जैसे x की EN ↑, b.p.–b.p. प्रतिकर्षण कम होगा किन्तु एकाकी युग्म सम्पीडन अपना कार्य करेगा।**

**ड्रेगो नियम :** तीसरे तथा उच्च आवर्त (4, 5 .....) के तत्वों (p-ब्लॉक) के तत्व तथा तीसरे आवर्त से कम के तत्व अणु में संकरण नहीं होने देते है जब यह कम विद्युतऋणी तत्व जैसे हाइड्रोजन के साथ बंध बनाते है।

उदा. : $PH_3$, $(CH_3)_2S$, $AsH_3$, $H_2S$ में संकरण नहीं होता

**बेन्ट नियम :**

बेन्ट नियम के अनुसार अधिक विद्युतऋणी परमाणु निम्न S अभिलक्षण वाले संकर कक्षक को प्राथमिकता देते है तथा अधिक विद्युत धनी परमाणु उच्च S अभिलक्षण वाले संकर कक्षक को प्राथमिकता देते है।

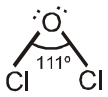
उदा. : $CH_2F_2$ में, F–C–F बंध कोण 109.5° से कम होता है तथा 25% से कम S अभिलक्षण दर्शाता है।

H–C–H बंध कोण 109.5° से अधिक होता है तथा 25% से अधिक S अभिलक्षण दर्शाता है।

## Solved Examples

**उदा-2.** $OF_2$ तथा $Cl_2O$ के बंध कोण की तुलना कीजिए।

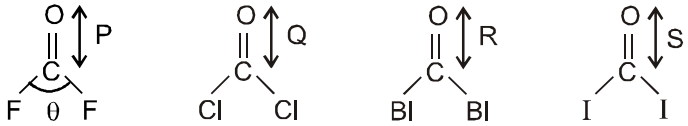
**हल.** $OF_2$

; $Cl_2O$ 


Cl परमाणु के बड़े आकार के कारण

**उदा-3.** कार्बोनिल हैलाइड्रों $COF_2$, $COCl_2$, $COBr_2$, $COI_2$ में बंध कोण की व्याख्या कीजिए।

**हल.**




कार्बोनिल हैलाइड

बंध कोण $\theta \Rightarrow COF_2 < COCl_2 < COBr_2 < COI_2$

व्याख्या $\Rightarrow$

(A) एक द्विबंध को एकल बंध से अधिक स्थान चाहिए अतः C=O समूह अणु को सम्पीडित कर देता है तथा बंध कोण $\downarrow$ $COF_2$ में अधिकतम। इसके बाद हैलोजन परमाणु का आकार अधिक तथा कम विद्युतऋणी होने के कारण

$\therefore$ हैलोजन के मध्य अन्तर परमाण्विक प्रतिकर्षण के कारण बंध लम्बाई $\uparrow$

हैलोजन के कम और कम विद्युतऋणी बंध युग्म–बंध युग्म प्रतिकर्षण के कारण $\theta$

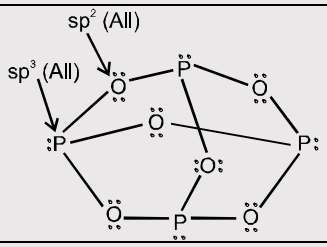
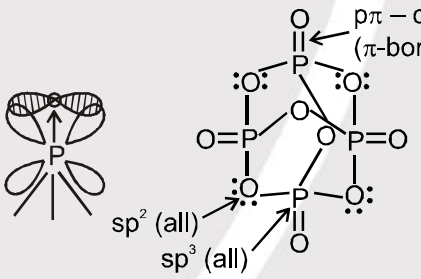
**उदा-4.** नाइट्रोजन सदस्य के हाइड्राइड में बंध कोण की व्याख्या कीजिए।

**हल.**

| बंध कोण | $107^o$ | $92^o$-$93^o$ | $92^o$ | $91^o$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $NH_3$ | $PH_3$ | | $AsH_3$ | $SbH_3$ |

बन्ध कोण↑ ⟶

## खण्ड (D) : बहुकेन्द्रिक स्पीशीज

| | | | |
|---|---|---|---|
| ❍ | $P_4O_6$ |   | P–O बंध लम्बाई किनारों पर सेतु बंध 1.65 Å को दर्शाती है तथा यह सामान्य एकल बंध हैं। यहाँ P–P बंध नहीं हैं। |
| ❍ | $P_4O_{10}$ |   | P–O बंध लम्बाईयाँ दर्शाती है कि किनारों पर सेतु बंध 1.60 Å है किन्तु कोनों पर P=O बंध 1.43 Å है तथा यह P=O, pp–dp पश्च बंधन द्वारा बनता है। ऑक्सीजन परमाणु के पूर्ण पूरित p-कक्षक फॉस्फोरस परमाणु के रिक्त d-dक्षक के साथ अतिव्यापन करते है। बंध कोण POP $127^o$ है तथा इसमें P–P बंध नहीं हैं।<br>कुल एकाकी युग्म = 20<br>pp–dp बंधों की कुल संख्या = 4 |