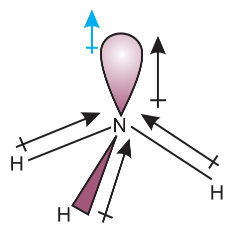
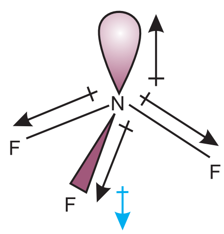
इसलिए है कि NH_3 में नाइट्रोजन परमाणु पर उपस्थित एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म का कक्षक द्विध्रुव आघूर्ण तीन N – F आबंधों के द्विध्रुव-आघूर्णों के परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण की विपरीत दिशा में होता है। कक्षक द्विध्रूव आघूर्ण एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म के कारण N – F आबंध-आघूर्णों के परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण के प्रभाव को कम करता है। इसके फलस्वरूप NF_3 के अणु का द्विध्रुव आघूर्ण कम होता है।



NH_3 में परिणामी द्विध्रुव आघूर्ण $= 4.90 \times 10^{-30}$ Cm



NF_3 में परिणामी द्विध्रुव-आघूर्ण $= 0.80 \times 10^{-30}$ C m

कुछ अणुओं के द्विध्रुव आघूर्णों को सारणी 4.5 में दिया गया है।

जिस प्रकार सहसंयोजी आबंध में आंशिक आयनिक लक्षण होता है, उसी प्रकार आयनिक आबंध में भी आंशिक सहसंयोजी लक्षण होता है। आयनिक आबंधों के आंशिक सहसंयोजी लक्षण की विवेचना फाजान्स (Fajans) ने निम्नलिखित नियमों के अनुसार की–

- धनायन के आकार के घटने तथा ऋणायन के आकार के बढ़ने पर आयनिक आबंध के सहसंयोजी 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 $ns^2\ np^6$ की अपेक्षा संक्रमण धातुओं के अनुरूप $(n – 1)\ d^n ns^o$ होता है।

धनायन, ऋणायन के इलेक्ट्रॉनीय आवेश को आकर्षित कर उसे ध्रुवित करता है। फलतः उनके मध्य आवेश की मात्रा बढ़ती है। यह प्रक्रिया सहसंयोजी आबंध निर्माण के अनुरूप है, जिसमें दो नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉनीय आवेश घनत्व में वृद्धि होती 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।

सारणी 4.5 कुछ चयनित अणुओं के द्विध्रुव-आघूर्ण

अणु का प्रकार (AB)	**उदाहरण**	**द्विध्रुव-आघूर्ण**	**आकृति**
	HF	1.78	रैखिक
	HCl	1.07	रैखिक
	HBr	0.79	रैखिक
	HI	0.38	रैखिक
	H_2	0	रैखिक
(AB_2)			
	H_2O	1.85	मुड़ा
	H_2S	0.95	मुड़ा
	CO_2	0	रैखिक
(AB_3)			
	NH_3	1.47	त्रिसमनताक्ष-पिरामिड
	NF_3	0.23	त्रिसमनताक्ष-पिरामिड
	BF_3	0	त्रिसमनताक्ष-समतल
(AB_4)			
	CH_4	0	चतुष्फलकीय
	$CHCl_3$	1.04	चतुष्फलकीय
	CCl_4	0	चतुष्फलकीय

4.4 संयोजकता कोश इलेक्ट्रॉन युग्म प्रतिकर्षण सिद्धांत

जैसा पहले बताया गया है, लूइस अवधारणा अणुओं की आकृति की व्याख्या में असमर्थ है। वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत सहसंयोजी आकृति को समझने के लिए एक सरल कार्यविधि उपलब्ध कराता है। यह विधि सर्वप्रथम सन् 1940 में सिजविक तथा पॉवेल (Sidgwick and Powell) ने परमाणुओं के संयोजकता कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्मों के बीच प्रतिकर्षण अन्योग्य 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।

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

- 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 में उपस्थित इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं, क्योंकि उनके इलेक्ट्रॉन अभ्र (Electron Cloud) पर ऋणात्मक आवेश होता है।
- 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।
- यदि अणु को दो या अधिक अनुनाद संरचनाओं द्वारा दर्शाया जा सके, तो इस स्थिति में वी. एस. ई. पी. आर मॉडल ऐसी प्रत्येक संरचना पर लागू होता है।

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

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

नाईहोम तथा गिलेस्पी ने इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्मों तथा आबंधी युग्मों के महत्त्वपूर्ण अंतरों की व्याख्या करते हुए वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल में सुधार किया। एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म केंद्रीय परमाणु पर स्थानगत (Localised) होते हैं, जबकि प्रत्येक आबंधी युग्म दो परमणुओं के बीच सहभाजित होता है। अत: 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 प्रतिकषर्ण होता है। इन प्रतिकर्षण-प्रभावों के कारण अणु की संभावित आकृति में भिन्नता होती है तथा अणु के आबंध कोणों में भी अंतर आ जाता है।

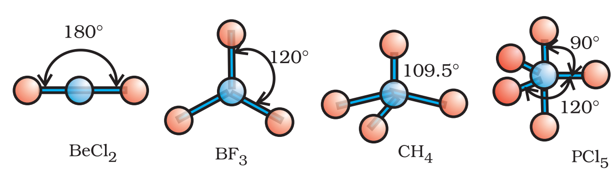
वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल की सहायता से अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों का पूर्वानुमान लगाने के लिए अणुओं को दो श्रेणियों में बाँटा जाता है–

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

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

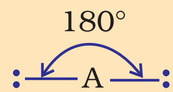
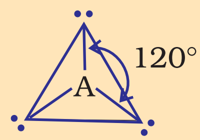
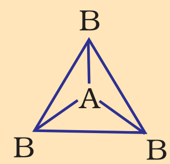
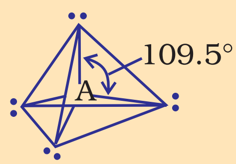
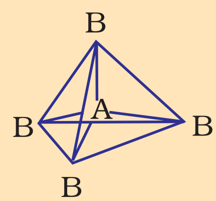
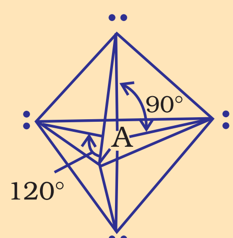
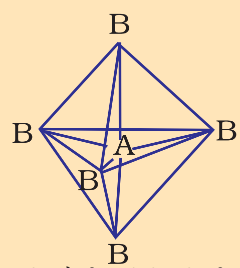
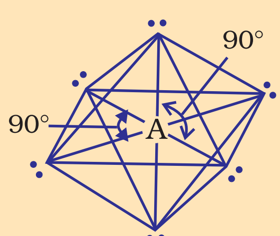
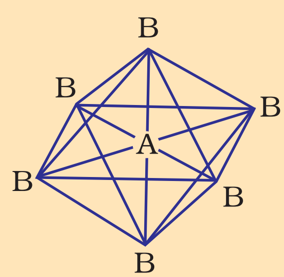
सारणी 4.6 में एकाकी युग्मरहित केंद्रीय परमाणु A के चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था तथा AB प्रकार के कुछ अणुओं अथवा आयनों की ज्यामितियाँ दर्शाई गई हैं। सारणी 4.7 में कुछ उन सरल अणुओं तथा आयनों की ज्यामिति दी गई है, जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी युग्म उपस्थित होते हैं। सारणी 4.8 अणुओं की ज्यामिति में विरूपण (Distortion) की व्याख्या करती है।

जैसा सारणी 4.6 में दर्शाया गया है, AB_2, AB_3, AB_4, AB_5, तथा AB_6 प्रकार के यौगिकों के अणुओं में केंद्रीय परमाणु A की चारों ओर इलेक्ट्रॉन युग्मों तथा B परमाणुओं की व्यवस्था क्रमश: इस प्रकार है– रैखिक, त्रिकोणीय समतल, चतुष्फलकीय, त्रिफलकीय-द्विपिरामिडी तथा अष्टफलकीय। इस प्रकार की ज्यामितियाँ BF_3 (AB_3), CH_4 (AB_4) तथा PCl_5 (AB_5) अणुओं द्वारा दर्शाई जाती हैं। इन अणुओं की ज्यामितियों को गेंद-डंडी (Ball-stick) मॉडलों द्वारा नीचे प्रदर्शित किया गया है–



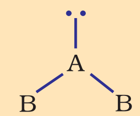
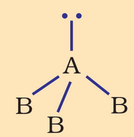
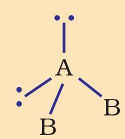
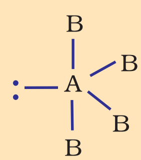
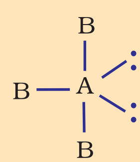
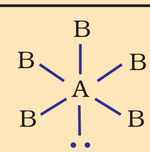
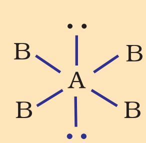
चित्र 4.8 बिना एकाकी युग्म वाले केंद्रीय परमाणु युक्त अणुओं की आकृतियाँ

सारणी 4.6 एकाकी युग्मरहित केंद्रित परमाणु युक्त अणुओं की ज्यामिति

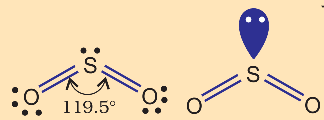
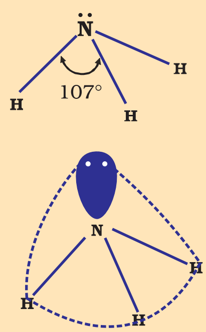
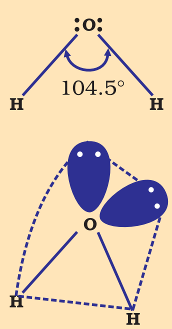
इलेक्ट्रॉन युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉन युग्मों की व्यवस्था	आणविक ज्यामिति	उदाहरण
2	 रैखीय	रैखीय	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	 त्रिकोणीय समतली	 त्रिकोणीय समतली	BF_3
4	 चतुष्फलकीय	 चतुष्फलकीय	CH_4, NH_4^+
5	 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	 त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	PCl_5
6	 अष्टफलकीय	 अष्टफलकीय	SF_6

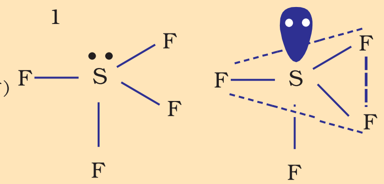
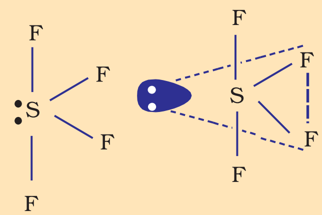
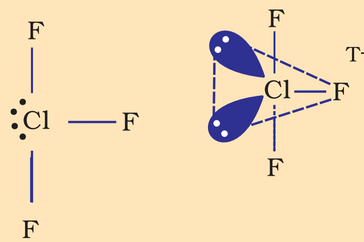
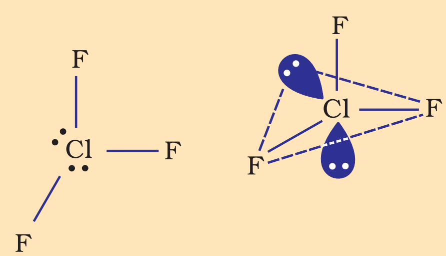
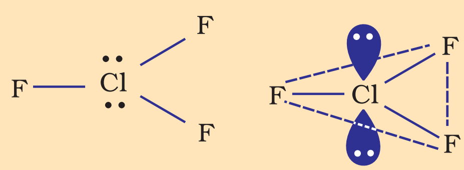
* धूसर रेखाओं का उपयोग केवल संपूर्ण आकृति को दर्शाने के लिए किया गया है; ये आबंधों को नहीं दर्शाती हैं।

सारणी 4.7 कुछ सरल अणुओं/आयनों की आकृतियाँ (ज्यामिति), जिनके केंद्रीय परमाणु पर एक या एक से अधिक एकाकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित हैं।

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_4
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

सारणी 4.8 आबंधी-युग्म तथा एकाकी युग्म वाले कुछ अणुओं की आकृति

अणु के प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था	आकृति	धारित आकृति की व्याख्या
AB_2E	4	1		मुड़ी हुई	सैद्धांतिक तौर पर इसकी आकृति त्रिकोणीय समतली होनी चाहिए, परंतु वास्तव में यह अणु मुड़ा हुआ अथवा V-आकृति का होता है। इसका कारण यह है कि एकाकी युग्म-आबंधी युग्म के बीच प्रतिकर्षण, आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण युग्म आबंधी युग्म प्रतिकर्षण की अपेक्षा कहीं अधिक होता है। फलस्वरूप आबंध कोण का मान 120° से घटकर 119.5° हो जाता है।
AB_3E	3	1		त्रिकोणीय पिरामिडी	यदि एकाकी युग्म के स्थान पर आबंधी -युग्म होता, तो अणु की आकृति चतुष्फलकीय होती, परंतु यहाँ एक एकाकी युग्म उपस्थित है। इसलिए एकाकी युग्म-आबंधी युग्म के बीच प्रतिकर्षण के कारण (जो आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा) अधिक होता है। आबंधी युग्मों के बीच आबंध कोण 109-5° से घटकर 107° हो जाता है।
AB_2E_2	2	2		मुड़ी हुई	यदि सभी इलेक्ट्रॉन युग्म-आबंधी युग्म होते, तो अणु की आकृति चतुष्फलकीय होती, परंतु दो एकाकी युग्मों की उपस्थिति के कारण इसका आकार विकृत चतुष्फलकीय या कोणीय मुड़ाहुआ होता है। इसका कारण यह है कि एकाकी युग्म-एकाकी युग्म प्रतिकर्षण आबंधी युग्म-आबंधी युग्म की अपेक्षा अधिक होता है। इस प्रकार, आबंध कोण 109.5° से घटकर 104.5° रह जाता है।

अणु प्रकार	आबंधी युग्मों की संख्या	एकाकी युग्मों की संख्या	इलेक्ट्रॉनों की व्यवस्था	आकृति	धारित आकृति की व्याख्या
AB_4E	4	1	(क)  (ख) 	ढेंकुली	आकृति (क) में युग्म अक्षीय स्थिति में है। इस कारण इस आकृति में 90° पर तीन एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण होते हैं, परंतु ज्यामिति (ख) में एकाकी युग्म विषुवतीय स्थिति में है और इस स्थिति में 90° पर केवल दो एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण होते हैं। इसलिए ज्यामिति (ख) अधिक स्थायी है। (ख) में दी गई आकृति को विभिन्न नाम दिए गए हैं, जैसे– विकृत चतुष्फलक, वलित (Folded) वर्ग अथवा ढेंकुली।
AB_3E_2	3	2	(क)  (ख)  (ग) 	T-आकृति	ज्यामिति (क) में एकाकी युग्म विषुवतीय स्थिति में उपस्थित हैं। इसलिए इस ज्यामिति में एकाकी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षण अन्य ज्यामितियों जिनमें एकाकी युग्म अक्षीय स्तिथि में है की तुलना में कम होती हैं। इसलिए ज्यामिति (क) सबसे स्थायी है। अतः ClF_3 की संरचना T-आकृति की है।

वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल की सहायता से अनेक अणुओं, विशेष रूप से *p*-ब्लाक के तत्त्वों द्वारा निर्मित यौगिकों की ज्यामितियों का पूर्वानुमान सही रूप से लगाया जा सकता है। यहाँ तक कि संभावित संरचनाओं में ऊर्जा का अंतर कम होने पर भी इसके द्वारा वास्तविक संरचना का पूर्वानुमान सफलतापूर्वक लगाया जा सकता है। आण्विक ज्यामिति पर 'इलेक्ट्रॉन युग्म' प्रतिकर्षण के प्रभाव के विषय में वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल का सैद्धांतिक आधार स्पष्ट नहीं है। इस विषय में अभी भी शंकाएँ उठाई जाती हैं फलतः यह विवेचन का विषय बना हुआ है।

4.5 संयोजकता आबंध सिद्धांत

जैसा आप जानते हैं लूइस अवधारणा से अणुओं की संरचनाओं को लिखने में सहायता मिलती है, परंतु रासायनिक आबंध बनने की व्याख्या करने में यह असमर्थ है। उक्त अवधारणा यह भी स्पष्ट नहीं करती कि अणुओं की आबंध वियोजन ऊर्जाएँ (Bond Dissociation Energies) तथा आबंध लंबाइयाँ जैसे– H_2 (435.8 kJ mol^{-1}, 74 pm) और F_2(150.6 kJ mol^{-1}, 144 pm) भिन्न क्यों हैं, जबकि दोनों ही अणुओं में

संबंधित परमाणुओं के बीच एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के फलस्वरूप एकल सहसंयोजी आबंध बनता है। यह मॉडल बहुपरमाणुक अणुओं की आकृतियों की विभिन्नता पर भी प्रकाश नहीं डालता।

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

संयोजकता आबंध सिद्धांत को सर्वप्रथम हाइटलर तथा लंडन (Heitler and London) ने सन् 1927 में प्रस्तुत किया था, जिसका विकास पॉलिंग (Pauling) तथा अन्य वैज्ञानिकों ने बाद में किया। इस सिद्धांत का विवेचन परमाणु कक्षकों, तत्त्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यासों (इकाई 2), परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन और संकरण तथा विचरण (Variation) एवं अध्यारोपण (Superposition) के सिद्धांतों के ज्ञान पर आधारित है। इन सभी पहलुओं के परिपेक्ष्य में संयोजकता आबंध सिद्धांत का गूढ़ विवेचन इस पुस्तक की विषय–वस्तु से बाहर है। अत: इस सिद्धांत का वर्णन केवल गुणात्मक दृष्टि से तथा गणित का उपयोग किए बिना ही किया जाएगा। आइए, प्रारंभ में सरलतम अणु, (H_2) के विरचन पर विचार करते हैं।

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

आकर्षण बल निम्नलिखित में उत्पन्न होते हैं–

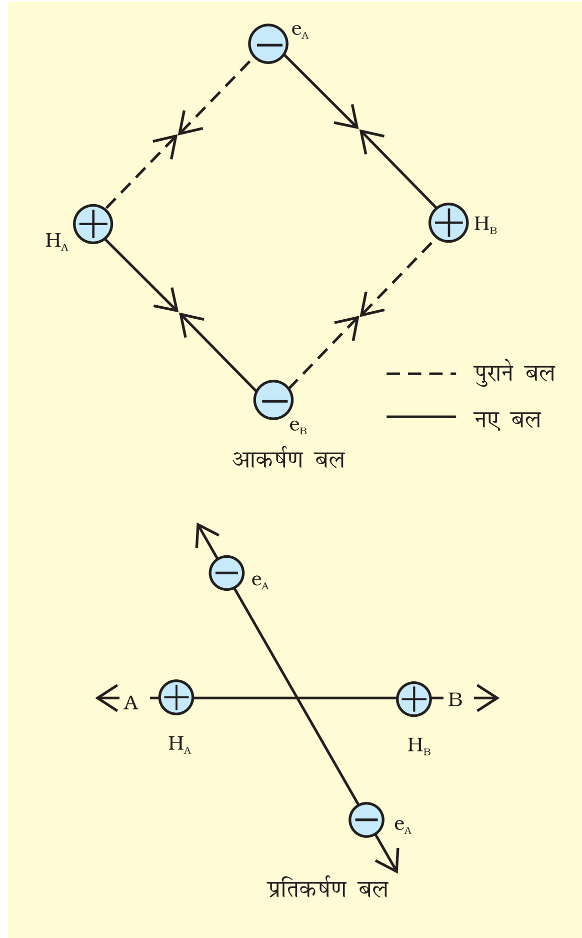
(i) एक परमाणु के नाभिक तथा उसके इलेक्ट्रॉनों के बीच $N_A - e_A$, $N_B - e_B$

(ii) एक परमाणु के नाभिक तथा दूसरे परमाणु के इलेक्ट्रॉनों के बीच $N_A - e_B$, $N_B - e_A$

इसी प्रकार प्रतिकर्षण बल निम्नलिखित में उत्पन्न होते हैं–

(i) दो परमाणुओं के इलेक्ट्रॉनों के बीच $e_A - e_B$ तथा

(ii) दो परमाणुओं के नाभिकों के बीच $N_A - N_B$।



चित्र 4.7 H_2 अणु के विरचन में आकर्षण तथा प्रतिकर्षण बल

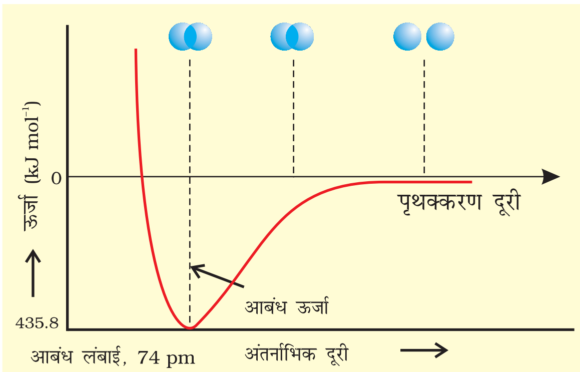
आकर्षण बल दोनों परमाणुओं को एक–दूसरे के पास लाते हैं, जबकि प्रतिकर्षण बल उन्हें दूर करने का प्रयास करते हैं (चित्र 4.7)।

प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया है कि नए आकर्षण बलों का मान नए प्रतिकर्षण बलों के मान से अधिक होता है। इसके परिणाम- स्वरूप दोनों परमाणु एक–दूसरे के करीब आते हैं तथा उनकी स्थितिज ऊर्जा कम हो जाती है। अंतत: ऐसी स्थिति है, नेट आकर्षण बल तथा प्रतिकर्षण बल के बराबर हो जाता है और निकाय की ऊर्जा न्यून स्तर पर पहुँच जाती है। इस अवस्था में हाइड्रोजन के परमाणु 'आबंधित' कहलाते हैं और एक स्थायी अणु बनाते हैं, जिसकी आबंध लंबाई 74 pm होती है।

चूँकि हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के बीच आबंध बनने पर ऊर्जा मुक्त होती है, इसलिए हाइड्रोजन अणु दो पृथक् परमाणुओं की अपेक्षा अधिक स्थायी होता है। इस प्रकार मुक्त ऊर्जा **'आबंध एंथैल्पी'** कहलाती है। यह चित्र 4.8 में दिए गए

आरेख में न्यूनतम के संगत होती है। विलोमत: H_2 के एक मोल अणुओं के वियोजन के लिए 435.8 kJ ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

$$H_2(g) + 435.8 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow H(g) + H(g)$$



चित्र 4.8: H_2 अणु के विरचन के लिए H परमाणुओं के बीच अंतरानाभिक दूरी की सापेक्ष स्थितिज ऊर्जा का आरेख, आरेख में न्यूनतम ऊर्जा स्थिति H_2 की सर्वाधिक स्थायी अवस्था दर्शाती है।

4.5.1 कक्षक अतिव्यापन अवधारणा

हाइड्रोजन अणु के विरचन में इस अवस्था में न्यूनतम ऊर्जा अवस्था प्राप्त होती है। इस अवस्था में दो परमाणु इतने करीब हो जाते हैं कि उनके परमाणु-कक्षक आंशिक रूप से अंतरभेदन 'परमाणु-कक्षक अतिव्यापन' कहलाता है। इसके परिणामस्वरूप इलेक्ट्रॉन संयुग्मित होते हैं। अतिव्यापन की सीमा सहसंयोजी आबंध की प्रबलता को निर्धारित करती है। सामान्यत: अधिक अतिव्यापन दो परमाणुओं के बीच प्रबल आबंध बनाने से संबंधित है। इस प्रकार, कक्षक अतिव्यापन अवधारणा के अनुसार दो परमाणुओं के बीच सहसंयोजी आबंध का बनना संयोजकता कक्ष में उपस्थित विपरीत चक्रण (Spin) वाले इलेक्ट्रॉनों के संयुग्मन के परिणामस्वरूप होता है।

4.5.2 आबंधों के दिशात्मक गुणधर्म

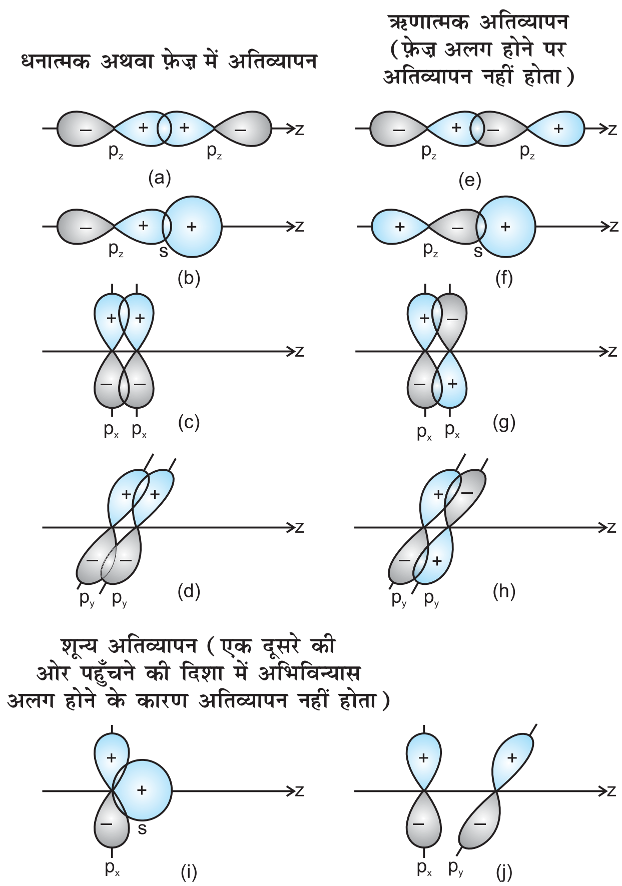
जैसा आप जानते हैं, सहसंयोजी आबंध परमाणु कक्षकों के अतिव्यापन से बनते हैं। उदाहरण के लिए– हाइड्रोजन का अणु बनने में इसके दो परमाणुओं के संयोजन में उनके 1s कक्षकों का अतिव्यापन होता है।

CH_4, NH_3 तथा H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं में आबंध बनने के साथ-साथ अणु की ज्यामिति भी महत्त्वपूर्ण होती है। उदाहरण के लिए– CH_4 के अणु की आकृति चतुष्फलकीय क्यों होती है और HCH आबंध कोण का मान 109°28' क्यों होता है? अथवा NH_3 अणु की आकृति पिरामिडी क्यों होती है?

'संयोजकता आबंध सिद्धांत' के आधार पर CH_4, NH_3 H_2O आदि बहुपरमाणुक अणुओं की आकृति, उनमें आबंध विरचन तथा उनके दिशात्मक गुणों को परमाणु कक्षकों के संकरण तथा अतिव्यापन की सहायता से स्पष्ट किया जा सकता है।

4.5.3 परमाणु कक्षकों का अतिव्यापन

जब दो परमाणु आबंध विचरण के लिए पास आते हैं, तब उनके कक्षकों का अतिव्यापन धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य हो सकता है। यह ऑर्बिटल तरंग फलन के आयाम (amplitude) की दिक्स्थान (स्पेस) में दिशा और चिह्न (फ़ेज़) पर निर्भर करता है (चित्र 4.9)। सीमा- सतह आरेखों पर दर्शाए गए धनात्मक और ऋणात्मक चिह्न तरंग फलन का चिह्न (फ़ेज़) बतलाते हैं। इनका आवेश से कोई संबंध नहीं होता। आबंध बनाने के लिए ऑर्बिटलों का चिह्न (फ़ेज़) और अभिविन्यास एक समान होना चाहिए। इसे धनात्मक अतिव्यापन कहते हैं। *s* तथा *p* परमाणु कक्षकों के धनात्मक, ऋणात्मक या शून्य अतिव्यापन की विभिन्न अवस्थाएँ, चित्र 4.9 में दर्शाई गई हैं।



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

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

आइए, सर्वप्रथम हम मेथेन (CH_4) के अणु पर विचार करते हैं। तलस्थ अवस्था (Ground State) में कार्बन का इलेक्ट्रॉन विन्यास [He] $2s^2\,2p^2$ है, जो उत्तेजित अवस्था में [He] $2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$ हो जाता है। इसके उत्तेजन के लिए आवश्यक ऊर्जा की पूर्ति संकरित कक्षकों तथा हाइड्रोजन के बीच अतिव्यापन के फलस्वरूप मुक्त अतिरिक्त ऊर्जा से होती है। कार्बन के चार परमाणु कक्षक, जिनमें से प्रत्येक में एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होता है, चार हाइड्रोजन परमाणुओं के एक-एक इलेक्ट्रॉनयुक्त $1s$ कक्षकों के साथ अतिव्यापन कर सकते हैं। परंतु इस प्रकार निर्मित चार C – H आबंध समरूप नहीं होंगे। कार्बन के तीन $2p$ कक्षकों के मध्य 90° का कोण होने के कारण इन कक्षकों द्वारा निर्मित आबंधों के बीच HCH कोण का मान भी 90° होगा, अर्थात् तीन C – H आबंध एक-दूसरे के साथ 90° का कोण बनाएंगे। कार्बन का $2s$ कक्षक तथा H का $1s$ कक्षक गोलीय सममित का होने के कारण किसी भी दिशा में अतिव्यापन कर सकता है। अतः चौथे C – H आबंध की दिशा अनिश्चित होगी। यह निरूपण CH_4 की वास्तविक आकृति से मेल नहीं खाता है, जिसमें चारों HCH कोण चतुष्फलकीय होते हैं तथा प्रत्येक का मान 109.5° होता है। इससे स्पष्ट होता है कि केवल कक्षकों के अतिव्यापन के आधार पर CH_4 के आबंधों के दिशात्मक गुणों को स्पष्ट नहीं किया जा सकता है। इन्हीं तर्कों के आधार पर NH_3 तथा H_2O अणुओं में HNH तथा HOH कोणों के मान 90° होने चाहिए, जो वास्तविक तथ्यों के अनुरूप नहीं है। NH_3 तथा H_2O में वास्तविक आबंध कोण क्रमशः 107° तथा 104.5° होते हैं।

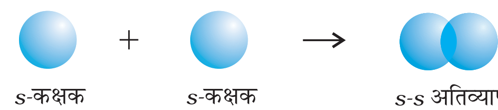
4.5.4 अतिव्यापन के प्रकार तथा सहसंयोजी आबंध की प्रकृति

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

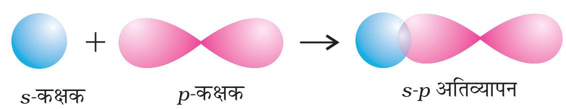
(i) सिग्मा (σ) आबंध तथा (ii) पाई (π) आबंध

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

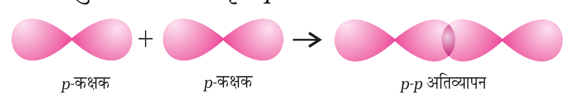
- ***s–s* अतिव्यापन–** इस प्रकार के संयोजन में दो अर्ध-भृत (Half Filled) *s*-कक्षक अंतर्नाभिकीय अक्ष पर अतिव्यापन करते हैं, जैसा नीचे दिखाया गया है–



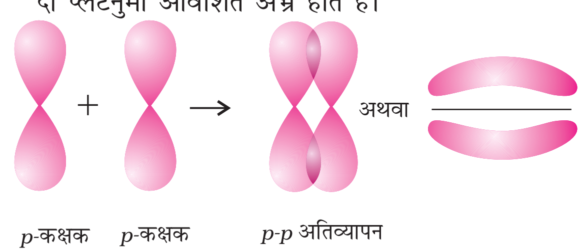
- ***s-p* अतिव्यापन–** इस प्रकार का अतिव्यापन एक परमाणु की अर्ध-भृत *s*-कक्षक तथा दूसरे परमाणु का अर्ध-भृत *p*-कक्षक के बीच होता है।



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



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



4.5.5 सिग्मा तथा पाई आबंधों की प्रबलता

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

4.6 संकरण

CH_4, NH_3, H_2O जैसे बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट ज्यामितीय आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण का सिद्धांत प्रस्तावित किया। पॉलिंग के अनुसार परमाणु कक्षक संयोजित होकर समतुल्य कक्षकों का समूह बनाते हैं। इन कक्षकों को **संकर कक्षक** कहते हैं। आबंध विरचन में परमाणु शुद्ध कक्षकों के स्थान पर संकरित कक्षकों का प्रयोग करते हैं। इस परिघटना को हम **संकरण** कहते हैं। लगभग समान ऊर्जा वाले कक्षकों के आपस में मिलकर ऊर्जा के पुनर्वितरण द्वारा समान ऊर्जा तथा आकार वाले कक्षकों को बनाने की प्रक्रिया को **संकरण** कहते हैं। उदाहरण के लिए– कार्बन का एक 2*s* कक्षक तथा तीन 2*p* कक्षक संकरण द्वारा चार नए sp^3 संकर कक्षक बनाते हैं।

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

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

संकरण की मुख्य परिस्थितियाँ

(i) परमाणु के संयोजकता कक्ष के कक्षक संकरित होते हैं।

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

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

(iv) यह आवश्यक नहीं है कि केवल अर्ध-भृत कक्षक ही संकरण में भाग लें। कभी-कभी संयोजकता कक्ष के पूर्ण-भृत तथा खाली कक्षक भी संकरित हो सकते हैं।

4.6.1 संकरण के प्रकार

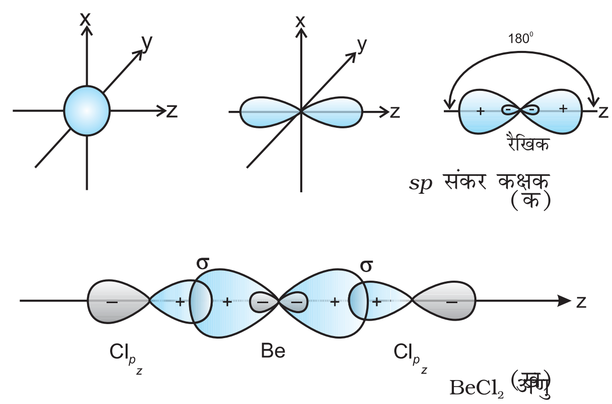
s, *p* तथा *d* कक्षकों के संकरण निम्नलिखित प्रकार के होते हैं–

(I) *sp* संकरण इस प्रकार के संकरण में एक *s* तथा एक *p* कक्षक संकरित होकर दो समान *sp* संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। *z*-अक्ष पर संकरण कक्षकों को पाने हेतु, *sp* संकरण के लिए *s* तथा p_z कक्षक उपयुक्त होते हैं। प्रत्येक *sp* संकर कक्षक में 50% *s*-लक्षण तथा 50% *p*-लक्षण होता है। यदि किसी अणु में केंद्रीय परमाणु के संयोजकता कक्ष के कक्षक *sp* संकरित होते हैं तथा दो परमाणुओं से आबंध बनाते हैं, तो अणु की रैखिक ज्यामिति 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 विपरीत दिशाओं में *z*-अक्ष की ओर दृष्ट होते हैं। इसके कारण प्रभावी अतिव्यापन होता है, जिसके फलस्वरूप प्रबलतर आबंध निर्मित होते हैं।

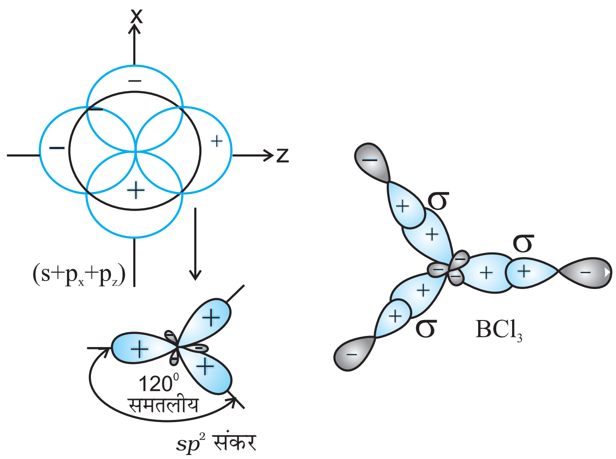
_sp_ संकरण वाले अणुओं के उदाहरण

$BeCl_2$– तलस्थ अवस्था में Be का इलेक्ट्रॉनी विन्यास $1s^2$ $2s^2$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2*s* इलेक्ट्रॉन रिक्त 2*p* कक्षक में Be की द्वि-संयोजकता के कारण प्रोन्नत (Promote) हो जाता है। एक 2*s* कक्षक तथा एक 2*p* कक्षक संकरित होकर दो *sp* संकर कक्षक बनाते हैं। ये 180° का कोण बनाते हैं। प्रत्येक *sp* संकर कक्षक क्लोरीन के 2*p* कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा दो Be – Cl सिग्मा आबंध बनाते हैं। इसे चित्र 4.10 में दर्शाया गया है।



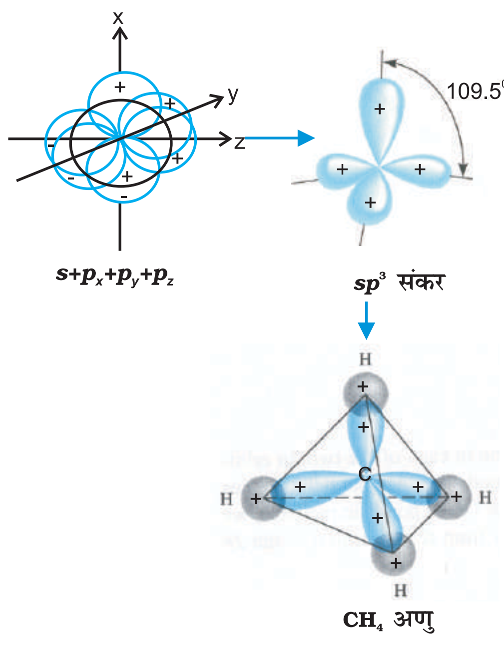
चित्र 4.10 (क) s तथा p कक्षकों द्वारा sp संकर कक्षकों का निर्माण
(ख) $BeCl_2$ रैखिक अणु का विरचन

(II) sp^2 संकरण– संकरण के इस प्रकार में एक *s* कक्षक तथा दो *p* कक्षक संकरित होकर तीन समान sp^2 संकर कक्षकों का निर्माण करते हैं। उदाहरण के लिए– BCl_3 के अणु में केंद्रीय बोरॉन परमाणु की तलस्थ अवस्था विन्यास $1s^2$ $2s^2$ $2p^1$ होता है। उत्तेजित अवस्था में एक 2*s* इलेक्ट्रॉन रिक्त 2*p* कक्षक में प्रोन्नत हो जाता है, जिसके परिणामस्वरूप बोरॉन में तीन अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। तीन (एक 2*s* तथा दो 2*p*) कक्षक संकरित होकर तीन sp^2 संकर कक्षक बनाते हैं। तीन संकर कक्षक त्रिकोणीय समतली व्यवस्था में होते हैं तथा क्लोरीन परमाणुओं के 2*p* कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा तीन B – Cl आबंध बनाते हैं। इसलिए BCl_3 (चित्र 4.11) अणु की त्रिकोणीय समतली ज्यामिति होती है, जिसमें Cl-B-Cl आबंध कोण 120° का होता है।



चित्र 4.11: sp^2 संकर कक्षकों तथा BCl_3 अणु का निर्माण

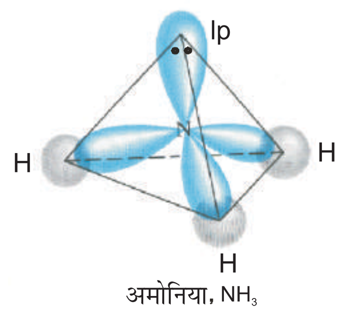
(III) sp^3 संकरण– इस प्रकार के संकरण की व्याख्या CH_4 अणु के उदाहरण द्वारा की जा सकती है। इसमें सहसंयोजी कक्ष के एक *s* कक्षक तथा *p* कक्षकों के संकरण से चार sp^3 संकर कक्षक बनते हैं। ये कक्षक समान ऊर्जा तथा आकार के होते हैं। प्रत्येक sp^3 कक्षक में 25% *s*-लक्षण तथा 75% *p*-लक्षण होता है। sp^3 संकरण द्वारा प्राप्त चार sp^3 संकर कक्षक चतुषफलक के चार कोनों की ओर होते हैं। जैसा चित्र 4.12 में दर्शाया गया है, sp^3 संकर कक्षकों के बीच कोण का मान 109.5° होता है।



चित्र 4.12 कार्बन के s, p_x, p_y और p_z परमाणु कक्षकों के सम्मिश्रण से sp^3 संकर कक्षकों का निर्माण तथा CH_4 का विरचन।

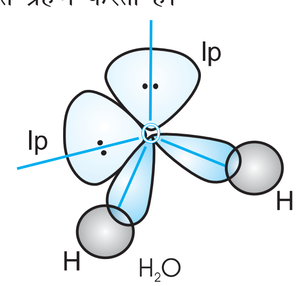
NH_3 तथा H_2O की संरचनाओं की व्याख्या भी sp^3 संकरण द्वारा की जा सकती है। NH_3 में नाइट्रोजन परमाणु का तलरूप अवस्था इलेक्ट्रॉनी विन्यास $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ होता है। sp^3 संकर कक्षकों में तीन sp^3 संकर कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होता है, जबकि चौथे sp^3 संकर में एक एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म होता है। नाइट्रोजन के तीन sp^3 संकर कक्षक तीन हाइड्रोजन परमाणुओं के 1*s* कक्षकों के साथ अतिव्यापन द्वारा तीन N–H आबंध निर्मित करते हैं। हम जानते हैं कि एकांकी युग्म तथा आबंधी युग्म के बीच आबंधी युग्म की अपेक्षा प्रतिकर्षण आबंधी युग्म अधिक होता है। इसके परिणाम स्वरूप NH_3 के अणु में आबंध कोण 109.5° से घटकर 107° हो जाता है। ऐसे अणु की ज्यामिति विकृत होकर पिरामिडी हो जाती है, जैसा चित्र 4.13 में दर्शाया गया है।

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



चित्र 4.13 NH_3 अणु का बनना

एक-एक युग्म होता है। ये चार sp^3 संकर कक्षक चतुष्टफलकीय ज्यामिति प्राप्त करते हैं, जिसमें दो कोनों पर हाइड्रोजन परमाणु आबंधित होते हैं तथा अन्य दो कोनों पर एकांकी इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं। इस अणु में आबंध कोण 109.5° से घटकर 104.5° हो जाता है (चित्र 4.14) तथा अणु V-आकृति अथवा कोणीय ज्यामिति ग्रहण करता है।



चित्र 4.14: H_2O अणु का बनना

4.6.2 sp^3, sp^2 तथा *sp* संकरण के अन्य उदाहरण

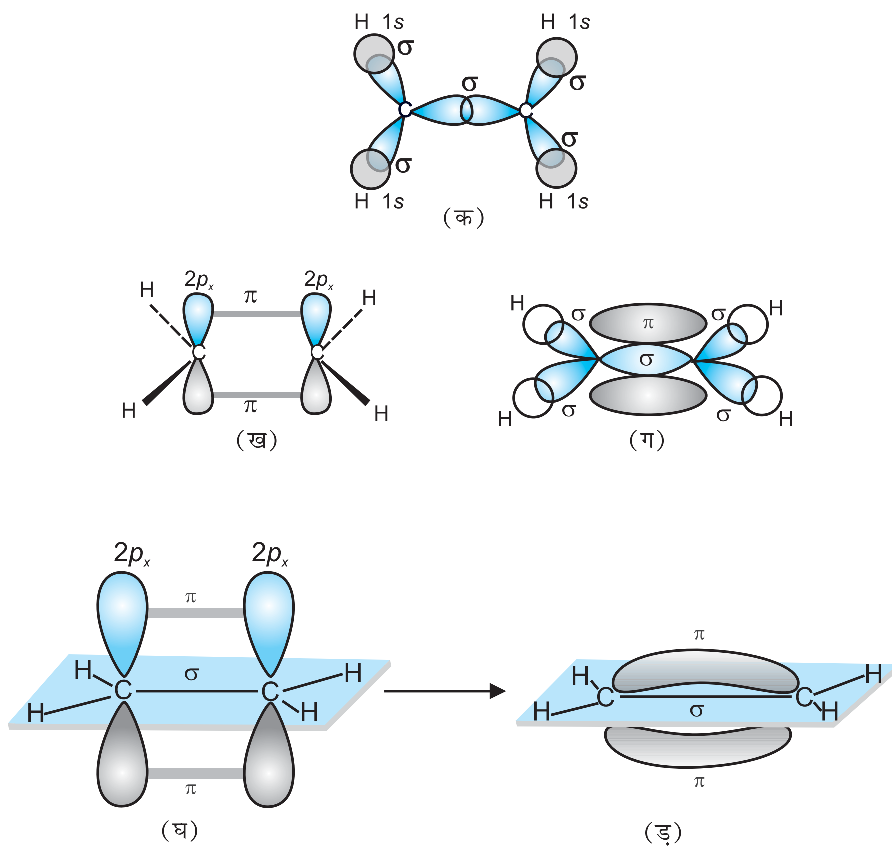
C_2H_6 अणु में sp^3 संकरण– इथेन के अणु में कार्बन के दोनों कार्बन sp^3 संकरित होते हैं। कार्बन परमाणु के चार sp^3 संकर कक्षकों में परमाणु से एक, अन्य कार्बन परमाणु के एक sp^3 संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा $sp^3 - sp^3$ सिग्मा आबंध बनाते हैं, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य तीन sp^3 संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के 1*s* कक्षकों के साथ sp^3–*s* सिग्मा आबंध बनाते हैं। इसके परिणामस्वरूप इथेन में C – C आबंध लंबाई 154 pm और C–H आबंध लंबाई 109 pm होती है।

C_2H_4 में sp^2 संकरण– एथीन अणु के बनने में कार्बन परमाणु का एक sp^2 संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा C – C सिग्मा आबंध बनाता है, जबकि प्रत्येक कार्बन परमाणु के अन्य दो sp^2 संकर कक्षक हाइड्रोजन परमाणुओं के साथ $sp^2 - s$ सिग्मा आबंध बनाते हैं। एक कार्बन परमाणु का असंकरित कक्षक $2p_x$ अथवा $2p_y$ दूसरे कार्बन परमाणु के समान कक्षक के साथ पार्श्व (Sidewise) अतिव्यापन द्वारा दुर्बल π आबंध बनाता है जिसमें कार्बन तथा हाइड्रोजन परमाणुओं के तल के ऊपर तथा नीचे समान इलेक्ट्रॉन अभ्र होता है।

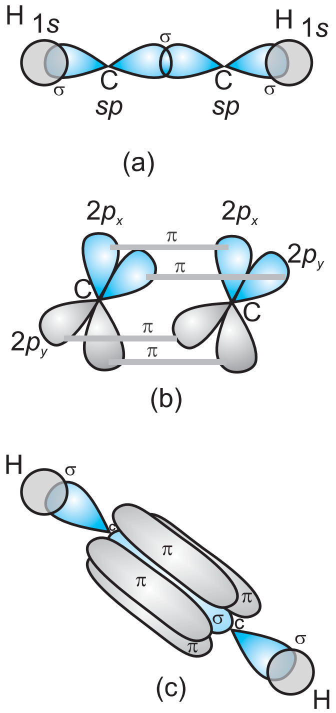
इस प्रकार एथीन अणु में C–C के मध्य एक sp^2–sp^2 संकरित कक्षकों में सिग्मा (σ) आबंध तथा एक पाई (π) आबंध (जिसकी लंबाई 134 pm होती है, जो *p*-कक्षकों के मध्य होता है) संकरण में प्रयोग नही होते एवं अणु के तल के लंबवत होते हैं। C–H आबंध में (sp^2-s) सिग्मा (σ) आबंध की लंबाई 108 pm होती है एवं H–C–H एवं H–C–C आबंध कोण क्रमश: 117.6° 121° होता है।

एथीन अणु में सिग्मा (σ) एवं पाई (π) आबंधों का बनना चित्र 4.15 में दर्शाया गया है।

C_2H_2 में *sp* संकरण– इथाइन अणु के बनने में दोनों कार्बन परमाणु *sp* संकरण दर्शाते हैं। उनपर दो–दो असंकरित ($2p_y$ तथा $2p_x$) कक्षक होते हैं।



चित्र 4.15 एथीन में सिग्मा तथा π- आबंधों का बनना



चित्र 4.16 एथाइन में सिग्मा तथा पाई-आबंधों का बनना

एक कार्बन परमाणु का *sp* संकर कक्षक दूसरे कार्बन परमाणु के *sp* संकर कक्षक से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा C – C सिग्मा आबंध बनाता है। बचे हुए संकर कक्षक हाइड्रोजन के अर्ध-भृत 1*s* कक्षकों से अक्षीय अतिव्यापन द्वारा सिग्मा आबंध बनाते हैं। दोनों कार्बन परमाणुओं पर उपस्थित दो-दो असंकरित कक्षक पार्श्व अतिव्यापन द्वारा दो पाई-आबंध बनाते हैं। इस प्रकार इथाइन में दो कार्बन परमाणुओं के बीच उपस्थित त्रि-आबंध, एक सिग्मा तथा दो पाई आबंधों से बना होता है, जैसा चित्र 4.16 में दर्शाया गया है।

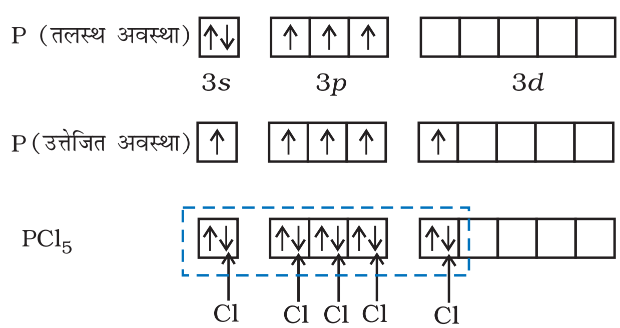
4.6.3 *d*-कक्षकों वाले तत्त्वों में संकरण

तृतीय आवर्त तत्त्वों में *s* तथा *p* कक्षकों के साथ-साथ *d* कक्षक भी उपस्थित होते हैं। इन *d* कक्षकों की ऊर्जा 3*s* 3*p* एवं 4*s*, 4*p* कक्षकों की ऊर्जा के समतुल्य होती है। 3*p* ओर 4*s* कक्षकों की ऊर्जा में अधिक अंतर होने के कारण 3*p*, 3*d* एवं 4*s* कक्षकों का संकरण संभव नहीं है।

s, *p* तथा *d* कक्षकों के संकरण के मुख्य प्रकारों को यहाँ नीचे सारांश में दिया गया है–

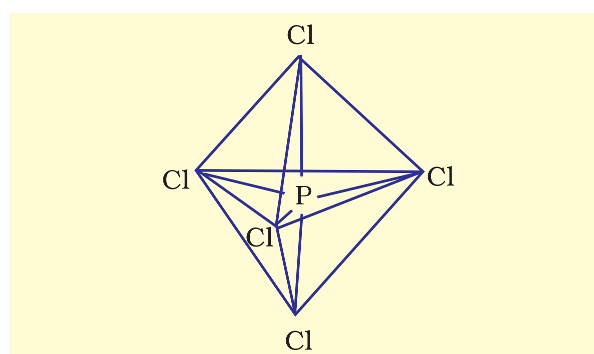
अणु/आयन की आकृति	संकरण का प्रकार	परमाण्विक कक्षक	उदाहरण
वर्ग-समतली	dsp^2	*d*+*s*+p(2)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(Cl)_4]^{2-}$
त्रिकोणीय द्विपिरामिडी	sp^3d	*s*+p(3)+*d*	PF_5, PCl_5
वर्ग पिरामिडि	sp^3d^2	*s*+*p*(3)+*d*(2)	BrF_5
अष्टफलकीय	sp^3d^2 d^2sp^3	*s*+*p*(3)+*d*(2) *d*(2)+*s*+*p*(3)	SF_6, $[CrF_6]^{3-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

(i) PCl_5 का बनना (sp^3d संकरण)– फॉस्फोरस परमाणु (Z = 15) की तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉनी विन्यास को नीचे दर्शाया गया है। फॉस्फोरस की आबंध निर्माण परिस्थितियों में 3*s* कक्षक से एक इलेक्ट्रॉन अयुग्मित होकर रिक्त $3d_{z^2}$ कक्षक में प्रोन्नत हो जाता है। इस प्रकार फॉस्फोरस की उत्तेजित अवस्था के विन्यास को इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–



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

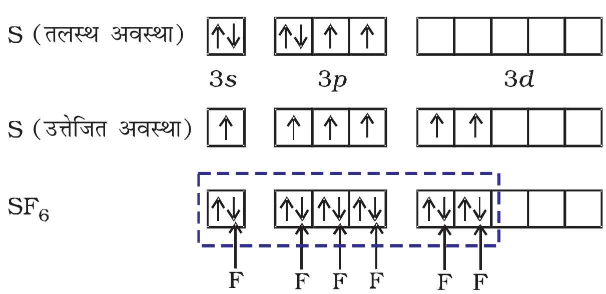
इस प्रकार पाँच कक्षक (एक *s*, तीन *p* तथा एक *d* कक्षक) संकरण के लिए उपलब्ध होते हैं। इनके संकरण द्वारा पाँच sp^3d संकर कक्षक प्राप्त होते हैं, जो त्रिकोणीय द्वि-पिरामिड के पाँच कोनों की ओर उन्मुख होते हैं, जैसा चित्र 4.17 में दर्शाया गया है।



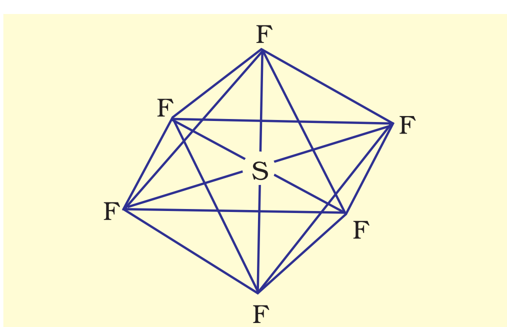
चित्र 4.17 PCl_5 अणु की त्रिकोणीय द्वि-पिरामिडी ज्यामिति

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

(ii) SF_6 का बनना (sp^3d^2 संकरण)– SF_6 में केंद्रीय सल्फर परमाणु की तलस्थ अवस्था इलेक्ट्रॉन विन्यास $3s^2 3p^4$ है। उत्तेजित अवस्था में उपलब्ध छः कक्षक, अर्थात् एक s, तीन p तथा d कक्षक अर्ध-भृत होते हैं। ये संकरण द्वारा छः sp^3d^2 संकर बनाते हैं, जो एक समअष्टफलक के छः कोणों की ओर प्रक्षिप्त होते हैं। ये संकर कक्षक फ्लुओरीन परमाणुओं के अर्ध-भृत कक्षकों से अतिव्यापन द्वारा छः S – F सिग्मा आबंध बनाते हैं। इस प्रकार SF_6 अणु की एक समअष्टफलकीय ज्यामिति होती है, जैसा चित्र 4.18 में दर्शाया गया है।



sp^3d^2 संकरण



चित्र 4.18: SF_6 अणु की अष्टफलकीय ज्यामिति

4.7 आण्विक कक्षक सिद्धांत

आण्विक कक्षक सिद्धांत एफ. हुंड तथा आर.एस. मुलिकन द्वारा सन् 1932 में विकसित किया गया। इस सिद्धांत के मुख्य लक्षण निम्नलिखित हैं–

(i) जिस प्रकार परमाणु में इलेक्ट्रॉन विभिन्न परमाणु कक्षकों में उपस्थित रहते हैं, उसी प्रकार अणु में इलेक्ट्रॉन विभिन्न आण्विक कक्षकों में उपस्थित रहते हैं।

(ii) आण्विक कक्षक तुल्य ऊर्जाओं एवं उपयुक्त सममिति परमाणु कक्षकों के संयोग से बनते हैं।

(iii) परमाणु कक्षक में कोई इलेक्ट्रॉन केवल एक ही नाभिक के प्रभाव में रहता है, जबकि आण्विक कक्षक में उपस्थित इलेक्ट्रॉन दो या दो से अधिक नाभिकों द्वारा प्रभावित होता है। यह संख्या अणु में परमाणुओं की संख्या पर निर्भर करती है। इस प्रकार परमाणु कक्षक एकलकेंद्रीय होता है, जबकि आण्विक कक्षक बहुकेंद्रीय होता है।

(iv) बने हुए आण्विक कक्षकों की संख्या संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर होती है। जब दो परमाणु कक्षकों को मिलाया जाता है, तो दो आण्विक कक्षक प्राप्त होते हैं। इनमें से एक **'आबंधन आण्विक कक्षक'** और दूसरा **प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक** कहाजाता है।

(v) आबंधन आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम होती है। अतः उसका स्थायित्व संगत प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक से अधिक होता है।

(vi) जिस प्रकार किसी परमाणु के नाभिक के चारों ओर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण परमाणु कक्षक द्वारा दिया जाता है, उसी प्रकार किसी अणु में नाभिकों के समूह के चारों ओर इलेक्ट्रॉन प्रायिकता वितरण आण्विक कक्षक द्वारा दिया जाता है।

(vii) परमाणु कक्षकों की भाँति आण्विक कक्षकों को भी पाउली सिद्धांत तथा हुंड के नियम का पालन करते हुए ऑफबाऊ नियम के अनुसार भरा जाता है।

4.7.1 आण्विक कक्षकों का निर्माण : परमाणु-कक्षकों का रैखिक संयोग

जैसा आप जानते हैं, तरंग यांत्रिकी के अनुसार परमाणु कक्षक को एक तरंग फलन (ψ) के रूप में दर्शाया जा सकता है। यह फलन इलेक्ट्रॉन तरंग के आयाम (Amplitude) को दर्शाता है तथा इसे श्रोडिंगर समीकरण के हल द्वारा प्राप्त किया जाता है, परंतु एक से अधिक इलेक्ट्रॉन वाले निकाय के लिए श्रोडिंगर समीकरण का हल नहीं किया जा सकता। इसलिए आण्विक

कक्षक, जो अणुओं के लिए एक इलेक्ट्रॉन तरंग फलन है, को श्रोडिंगर समीकरण के हल से सीधे प्राप्त करना कठिन है। इस कठिनाई का निराकरण एक सन्निकट (Approximation) विधि के सहारे किया जाता है। इस विधि को 'परमाणु कक्षकों का रैखिक संयोग' (Linear Combination of Atomic Orbitals, **LCAO**) कहते हैं।

आइए, हम एक समनाभिकीय द्वि-परमाणुक अणु, H_2 पर इस विधि का अनुप्रयोग करें। मान लें कि हाइड्रोजन अणु दो हाइड्रोजन परमाणुओं A तथा B से बना है। दोनों परमाणु एक समान ही हैं, केवल सुविधा के लिए उन्हें A तथा B से चिह्नित किया गया है। प्रत्येक हाइड्रोजन परमाणु की मूल अवस्था में उसके 1*s* कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। इन परमाणु कक्षकों को हम तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं। गणितीय रूप से आण्विक कक्षकों को परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग व्यक्तिगत परमाणु कक्षकों के तरंग फलनों ψ_A तथा ψ_B के योग या अंतर द्वारा किया जाता है, जैसा नीचे दर्शाया गया है।

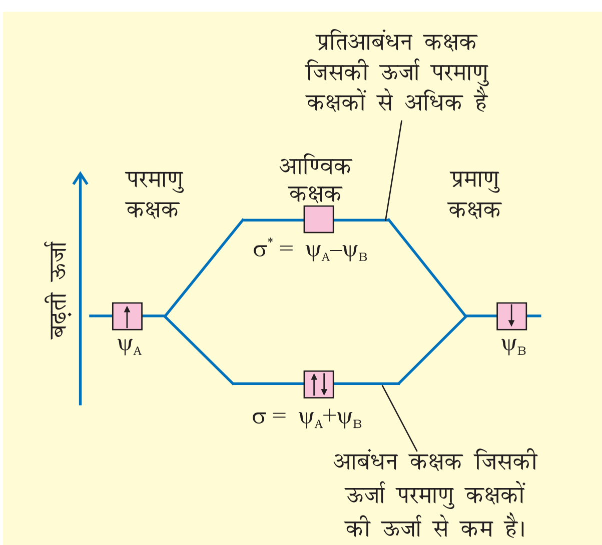
$$\psi_{MO} = \psi_A \pm \psi_B$$

इस प्रकार दो आण्विक कक्षक σ तथा σ* प्राप्त होते हैं।

$\sigma = \psi_A + \psi_B$

$\sigma^* = \psi_A - \psi_B$

परमाणु कक्षकों के योग से बनने वाले आण्विक कक्षक σ को **आबंधन आण्विक कक्षक** तथा परमाणु कक्षकों के अंतर से बनने वाले आण्विक कक्षक, σ*, को '**प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक**' कहते हैं (चित्र 4.19)।



चित्र 4.19 दो परमाणु क्रमशः A तथा B पर केंद्रित परमाणु कक्षकों ψ_A तथा ψ_B के रैखिक संयोग से आबंधन (σ) तथा प्रतिआबंधन (σ) आण्विक कक्षकों का निर्माण।*

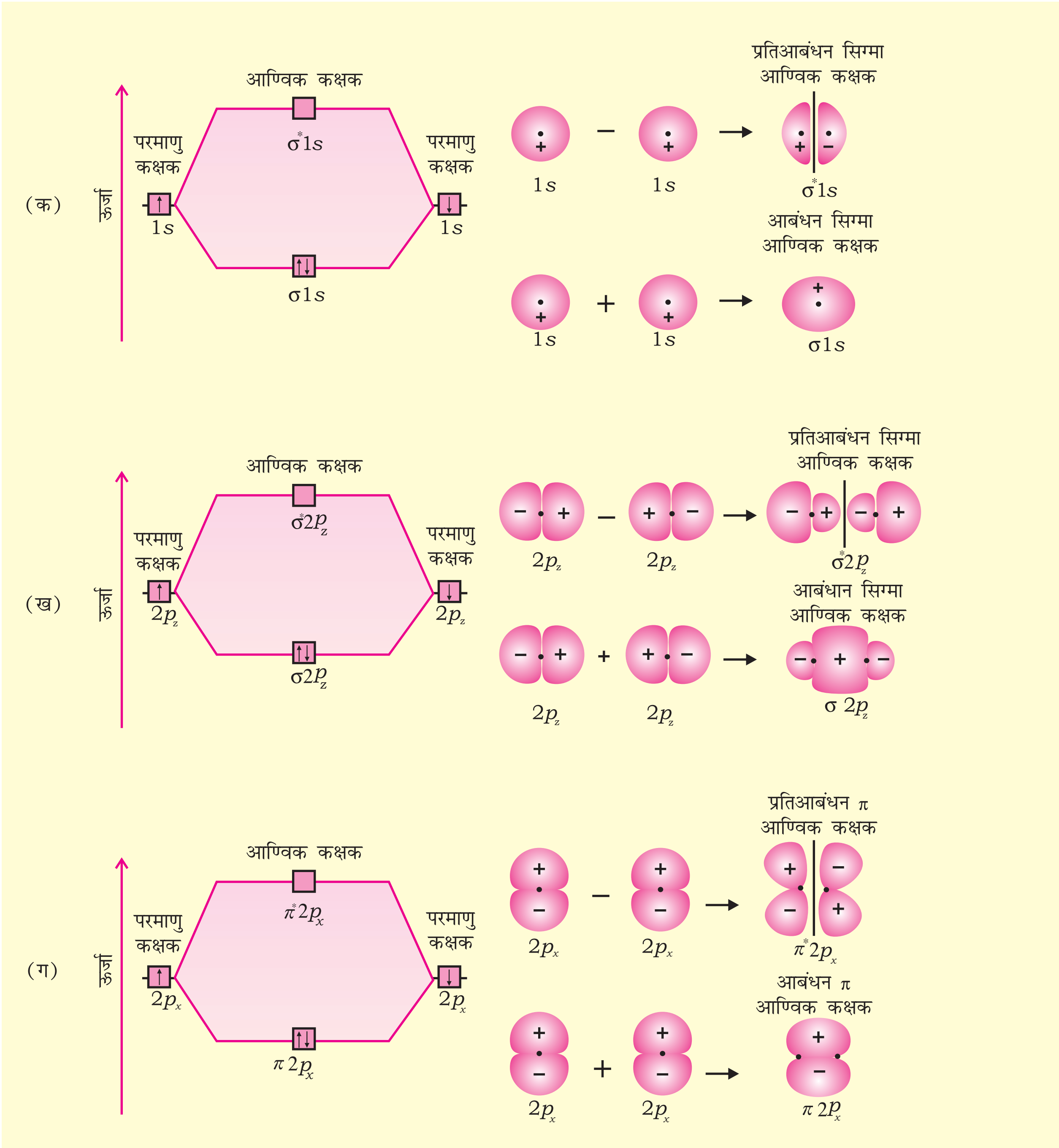
गुणात्मक तौर पर आण्विक कक्षकों का बनना संयोग करने वाले परमाणुओं के इलेक्ट्रॉन तरंगों के रचनात्मक (Constructive) तथा विनाशी (Destructive) व्यतिकरण (Interference) के रूप में समझा जा सकता है। आबंधन आण्विक कक्षक के निर्माण में आबंधी परमाणुओं की दो इलेक्ट्रॉन तरंगें एक दूसरे को प्रबलित करती हैं, अर्थात् इनमें रचनात्मक व्यतिकरण होता है। दूसरी ओर प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक के निर्माण में ये इलेक्ट्रॉन तरंगें एक-दूसरे को निरस्त करती हैं, अर्थात् इनमें विनाशी व्यतिकरण होता है। इनके परिणामस्वरूप आबंधन आण्विक कक्षक में अधिकांश इलेक्ट्रॉन घनत्व आबंधित परमाणुओं के बीच अवस्थित होता है। नाभिकों के बीच प्रतिकर्षण बहुत कम होता है, जबकि प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में अधिकांश इलेक्ट्रॉन घनत्व दोनों नाभिकों के बीच के क्षेत्र से दूर अवस्थित होता है। वास्तव में दोनों नाभिकों के मध्य एक निस्पंद तल (Nodal Plane) होता हैं, जहाँ पर इलेक्ट्रॉन घनत्व शून्य होता है। अतः नाभिकों के बीच उच्च प्रतिकर्षण होता है। आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन नाभिकों को परस्पर बांधे रखने की प्रवृत्ति रखते हैं। अतः ये अणु को स्थायित्व प्रदान करते हैं। इस प्रकार एक आबंधन आण्विक कक्षक उन परमाणु कक्षकों से सदैव कम ऊर्जा रखता है, जिनके संयोग से वह बनता है। इसके विपरीत प्रतिआबंधन आण्विक कक्षक में इलेक्ट्रॉन अणु को अस्थायी कर देते हैं। इलेक्ट्रॉनों एवं नाभिकों के बीच आकर्षण इस कक्षक में इलेक्ट्रॉनों के बीच परस्पर प्रतिकर्षण से कम होता है और इससे ऊर्जा में सकल वृद्धि होती है।

यहाँ ध्यान देने योग्य बात यह है कि प्रतिआबंधन कक्षक की ऊर्जा संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से उतनी मात्रा में अधिक हो जाती है, जितनी मात्रा में आबंधन आण्विक कक्षक की ऊर्जा कम होती है। इस प्रकार दोनों आण्विक कक्षकों की कुल ऊर्जा वही रहती है, जो दो मूल परमाणु-कक्षकों की होती है।

4.7.2 परमाणु कक्षकों के संयोग की शर्तें

परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग से आण्विक कक्षकों के निर्माण के लिए निम्नलिखित शर्तें अनिवार्य हैं–

1. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की ऊर्जा समान या लगभग समान होनी चाहिए। इसका तात्पर्य यह है कि एक 1*s* कक्षक दूसरे 1*s* कक्षक से संयोग कर सकता है परंतु 2*s*



चित्र 4.20 (क) 1s परमाणु कक्षकों (ख) $2p_z$ परमाणु कक्षकों तथा (ग) $2p_x$ परमाणु कक्षकों के संयोगों से बने आबंधन एवं प्रतिआबंधन आण्विक कक्षकों की रूपरेखा तथा उनकी ऊर्जाएँ

कक्षक से नहीं, क्योंकि 2*s* कक्षक की ऊर्जा 1*s* कक्षक की ऊर्जा से कहीं अधिक होती है। यह सत्य नहीं है यदि परमाणु भिन्न प्रकार के हैं।

2. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों की आण्विक अक्ष के परितः समान सममिति होनी चाहिए। परिपाटी के अनुसार z-अक्ष को आण्विक अक्ष मानते हैं। यहाँ यह तथ्य महत्त्वपूर्ण है कि समान या लगभग समान ऊर्जा वाले परमाणु कक्षक केवल तभी संयोग करेंगे, जब उनकी सममिति समान है, अन्यथाः

नहीं। उदाहरणार्थ–$2p_z$ परमाणु-कक्षक दूसरे परमाणु के $2p_z$ कक्षक से संयोग करेगा, परंतु $2p_x$ या $2p_y$ कक्षकों से नहीं, क्योंकि उनकी सममितियाँ समान नहीं हैं।

3. संयोग करने वाले परमाणु कक्षकों को अधिकतम अतिव्यापन करना चाहिए। जितना अधिक अतिव्यापन होगा, आण्विक कक्षकों के नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व उतना ही अधिक होगा।

4.7.3 आण्विक कक्षकों के प्रकार

द्वि-परमाणुक अणुओं के आण्विक कक्षकों को σ (सिग्मा), π (पाई), δ (डेल्टा) आदि द्वारा नामित किया जाता है। इस नामकरण में सिग्मा आण्विक कक्षक आबंध अक्ष के परितः सममित होते हैं, जबकि π आण्विक कक्षक सममित नहीं होते। उदाहरण के लिए– दो नाभिकों पर केंद्रित $1s$ कक्षकों का रैखिक संयोग दो आण्विक कक्षकों को उत्पन्न करता है। जो आबंध अक्ष के परितः सममित होते हैं। इन्हें σ_{1s} तथा σ_{1s^*} आण्विक कक्षक कहते हैं [(चित्र 4.20(अ)]। **यदि अंतरनाभिकीय अक्ष को z-दिशा में लिया जाए, तो यह देखा जा सकता है कि दो परमाणुओं के $2p_z$ कक्षकों के रैखिक संयोग से भी दो सिग्मा आण्विक कक्षक उत्पन्न होंगे। इन्हें $\sigma 2p_z$ तथा $\sigma^* 2p_z$ से निरूपित करते हैं [चित्र 4.20 ख]।**

$2p_x$ तथा $2p_y$ कक्षकों के अतिव्यापन से मिलने वाले आण्विक कक्षक आबंध कक्ष के परितः सममित नहीं होते। ऐसा आण्विक तल के ऊपर धनात्मक लोब तथा आण्विक तल के नीचे ऋणात्मक लोब होने के कारण होता है। ऐसे आण्विक कक्षकों को π और π* द्वारा चिह्नित करते हैं [चित्र 4.20 ग]। आबंधन आण्विक कक्षक में अंतरानाभिक अक्ष के ऊपर एवं नीचे अधिकतम इलेक्ट्रॉन घनत्व रहता है, परंतु प्रतिबंधन आण्विक कक्षक π* में नाभिकों के मध्य एक नोड़ होता है।

4.7.4 आण्विक कक्षकों का ऊर्जा-स्तर आरेख

हमने देखा कि दो परमाणुओं पर उपस्थित $1s$ परमाणु कक्षक संयोग द्वारा दो आण्विक कक्षकों का निर्माण करते हैं, जिन्हें $\sigma 1s$ तथा $\sigma^* 1s$ नामित किया जाता है। इसी प्रकार दो परमाणुओं के आठ परमाणु कक्षक ($2s$ तथा $2p$) रैखिक संयोग द्वारा निम्नलिखित आठ आण्विक कक्षकों का निर्माण करते हैं–

प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक σ^*2s, σ^*2p_z, π^*2p_x, π^*2p_y आबंधी आण्विक कक्षक: $\sigma 2s$, $\sigma 2p_z$, $\pi 2p_x$, $\pi 2p_y$

इन आण्विक कक्षकों के ऊर्जा-स्तर प्रायोगिक तौर पर स्पेक्ट्रमी विधि द्वारा प्राप्त किए जाते हैं। द्वितीय आवर्त के तत्त्वों के समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं (O_2, F_2) के आण्विक कक्षकों की ऊर्जा का बढ़ता क्रम इस प्रकार है–

$\sigma 1s < \sigma^*1s < \sigma 2s < \sigma^*2s < \sigma 2p_z < (\pi 2p_x = \pi 2p_y) < (\pi^*2p_x = \pi^*2p_y) < \sigma^*2p_z$

द्वितीय आवर्त के शेष अणुओं (जैसे– Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2) के द्विपरमाणुक अणुओं के लिए आण्विक कक्षकों की ऊर्जा का क्रम ऊपर दिए गए क्रम से भिन्न होता है। उदाहरण के लिए– B_2, C_2, N_2 आदि द्विपरमाएुक अणुओं के आण्विक कक्षकों का प्रायोगिक तौर पर निर्धारित ऊर्जा-क्रम इस प्रकार है–

$\sigma 1s < \sigma^*1s < \sigma 2s < \sigma^*2s < (\pi 2p_x = \pi 2p_y) < \sigma 2p_z < (\pi^*2p_x = \pi^*2p_y) < \sigma^*2p_z$

आणिवक कक्षकों की ऊर्जा के क्रमों में महत्त्वपूर्ण अंतर यह है कि $\sigma 2p_z$ कक्षक की ऊर्जा $\pi 2p_x$ तथा $\pi 2p_y$ आण्विक कक्षकों से अधिक होती है।

4.7.5 इलेक्ट्रॉनी विन्यास तथा आण्विक व्यवहार

विभिन्न आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का वितरण 'इलेक्ट्रॉनिक विन्यास' कहलाता है। इलेक्ट्रॉनों को कक्षकों की ऊर्जा के बढ़ते हुए क्रम में भरा जाता है।

अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से अणु के बारे में महत्त्वपूर्ण सूचना प्राप्त हो सकती है, जैसा आगे विवेचित है।

अणुओं का स्थायित्व : यदि आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या N_b तथा प्रतिआबंधन कक्षकों में संख्या N_a हो, तो

(i) अणु स्थायी होगा, यदि $N_b > N_a$ हो

(ii) अणु अस्थायी होगा, यदि $N_a > N_b$ हो

(i) में आबंधन इलेक्ट्रॉनों की संख्या अधिक होने के कारण आबंधी प्रभाव प्रबलतम होता है, जिससे एक स्थायी अणु प्राप्त होता है। दूसरी ओर (ii) में प्रति-आबंधन प्रभाव प्रबल होता है, जिसके परिणामस्वरूप अणु अस्थायी होता है।

आबंध कोटि (Bond Order) :

आबंध कोटि को आबंधी आण्विक कक्षकों एवं प्रति-आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या के अंतर के आधे के रूप में परिभाषित किया जाता है–

$$\text{आबंध कोटि} = \frac{1}{2}(N_b - N_a)$$

आबंध कोटि किसी अणु में उपस्थित सहसंयोजी

आबंधों की संख्या बताती है। यदि $N_b > N_a$ हो, तो आबंध कोटि धनात्मक होगी तथा अणु स्थायी होगा और यदि आबंध कोटि ऋणात्मक ($N_b < N_a$) या शून्य ($N_b = N_a$) हो, तो अणु अस्थायी होगा।

आबंध की प्रकृति

जैसा बताया गया है, आबंध-कोटि किसी अणु में उपस्थित सहसंयोजी आबंधों की संख्या बताती है। उदाहरणार्थ– यदि आबंध कोटि 1, 2 या 3 हो, तो उसमें क्रमशः एकल, द्वि अथवा त्रि आबंध होंगे।

आबंध-लंबाई

सामान्यतः किसी अणु में दो परमाणुओं के बीच आबंध कोटि आबंध लंबाई का एक सन्निकट माप होता हैं। आबंध लंबाई आबंध-कोटि के व्युत्क्रमानुपी होती है। जैसे-जैसे आबंध कोटि बढ़ती है, वैसे-वैसे आबंध लंबाई घटती जाती है।

चुंबकीय स्वभाव

यदि किसी अणु के सभी आण्विक कक्षक द्वि-पूरित युग्मित हों, तो पदार्थ प्रतिचुंबकीय (Diamagnetic) होता है। ऐसे अणु चुंबकीय क्षेत्र में प्रतिकर्षित होते हैं, परंतु यदि किसी अणु के एक या अधिक आण्विक कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन हों, तो वह अणु अनुचुंबकीय (Paramagnetic) होता है। ऐसे अणु चुंबकीय क्षेत्र में आकर्षित होते हैं।

4.8 समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं में आबंधन

इस खंड में हम कुछ समनाभिकीय अणुओं में आबंधन की चर्चा करेंगे।

1. हाइड्रोजन अणु (H_2) : यह हाइड्रोजन के दो परमाणुओं के संयोजन से बनता है। प्रत्येक हाइड्रोजन के 1*s* कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन होता है। अतः हाइड्रोजन के अणु में कुल दो इलेक्ट्रॉन होंगे, जो $\sigma 1s$ आण्विक कक्षक में उपस्थित होंगे। हाइड्रोजन अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

$$H_2 : (\sigma 1s)^2$$

हाइड्रोजन अणु की आबंध कोटि को इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है।

$$\text{आबंध कोटि} = \frac{N_b - N_a}{2} = \frac{2-0}{2} = 1$$

इसका अर्थ यह है कि हाइड्रोजन अणु में हाइड्रोजन के दो परमाणु एक-दूसरे से एकल सहसंयोजी आबंध द्वारा आबंधित होते हैं। हाइड्रोजन अणु की वियोजन ऊर्जा 438 kJ mol^{-1} पाई गई है तथा आबंध लंबाई का प्रायोगिक मान 74 pm है। चूँकि हाइड्रोजन अणु में कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नहीं है, इसलिए यह प्रतिचुंबकीय है।

2. हीलियम अणु (He_2) : हीलियम परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2$ है। प्रत्येक हीलियम परमाणु में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं, अर्थात् He_2 अणु में कुल चार इलेक्ट्रॉन होंगे।

ये इलेक्ट्रॉन $\sigma 1s$ तथा $\sigma 1s$ आण्विक कक्षकों में भरे जाएँगे तथा He_2 का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

$He_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ तथा

He_2 की आबंध कोटि $= \frac{1}{2}(2-2) = 0$

चूँकि He_2 के लिए आबंध कोटि शून्य है, अतः यह अणु अस्थायी होगा तथा इसका अस्तित्व नहीं होगा! इसी प्रकार यह दर्शाया जा सकता है कि Be_2 अणु $[(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2]$ भी नहीं बनेगा।

3. लीथियम अणु (Li_2) : लीथियम का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^1$ है। लीथियम के प्रत्येक परमाणु में तीन इलेक्ट्रॉनिक होंगे। इसलिए Li_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा–

$$Li_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2$$

इस विन्यास को $KK(\sigma 2s)^2$ द्वारा भी प्रदर्शित किया जाता है, जहाँ KK, पूर्ण K कोश रचना $\left((\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2\right)$ दर्शाता है।

Li_2 अणु के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से स्पष्ट है कि इसमें चार इलेक्ट्रॉन आबंधी आण्विक कक्षकों में तथा दो इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में उपस्थित हैं। अतः इसकी आबंध काटी $= \frac{1}{2}(4-2 = 1)$ होगी। इसका अभिप्राय यह है कि Li_2 अणु स्थायी है। चूँकि इसमें कोई अयुग्मित इलेक्ट्रॉन नही है, इसलिए यह प्रतिचुंबकीय होगा। वास्तव में यह पाया गया है कि वाष्प प्रावस्था में Li_2 अणुओं का अस्तित्व होता है, जो प्रतिचुंबकीय होते हैं।

4. कार्बन अणु (C_2) : कार्बन का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2 2s^2 2p^2$ है। (C_2) के अणु में कुल 12 इलेक्ट्रॉन होंगे। तथा इसका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा।

$$C_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2P_x^2 = \pi 2P_y^2)$$

अथवा $KK(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2P_x^2 = \pi 2P_y^2)$

C_2 की आबंध कोटि $= \frac{1}{2}(8-2) = 2$ तथा

C_2 को प्रतिचुंबकीय होना चाहिए! वस्तुतः वाष्प अवस्था में C_2 प्रतिचुंबकीय है C_2 के अणुओं में दोनों आबंध पाई-आबंध होते है, क्योंकि दो π.आबंधन आण्विक कक्षकों में चार इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। अधिकांश अन्य अणुओं में द्वि-आबंध, एक सिग्मा तथा एक पाई आबंध से बना होता है। समान रूप से N_2 अणु में आबंधन को समझाया जा सकता है।

5. ऑक्सीजन अणु (O_2) : ऑक्सीजन परमाणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास $1s^2\,2s^2\,2p^4$ है। चूँकि प्रत्येक ऑक्सीजन परमाणु में 8 इलेक्ट्रॉन होते हैं, ऑक्सीजन अणु में कुल 16 इलेक्ट्रॉन होंगे। O_2 अणु का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होगा–

$$O_2:\ (\sigma 1s)^2(\sigma^*1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_z)^2$$

$$\left(\pi\ 2p_x^{\ 2} \equiv \pi\ 2p_y^{\ 2}\right)\ \left(\pi^*2p_x^{\ 1} \equiv \pi^*2p_y^{\ 1}\right)$$

अथवा

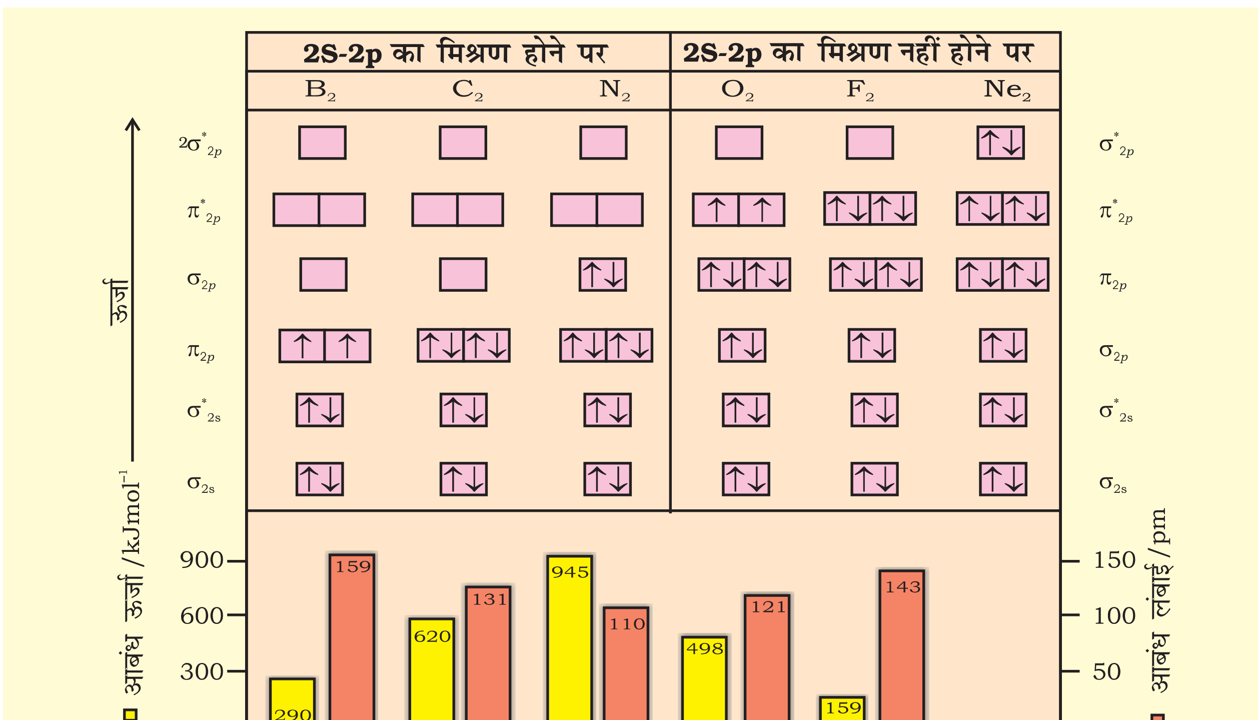
$$O_2 : \left[\begin{array}{c} KK\ (\sigma 2s)^2(\sigma^*2s)^2(\sigma 2p_z)^2 \\ \left(\pi 2p_x^2 \equiv \pi 2p_y^2\right),\left(\pi^*2p_x^1 \equiv \pi^*2p_y^1\right) \end{array}\right]$$

O_2 के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से यह स्पष्ट है कि इसमें 10 इलेक्ट्रॉन आबंधन आण्विक कक्षकों में तथा 6 इलेक्ट्रॉन प्रतिआबंधन आण्विक कक्षकों में उपस्थित होते हैं। अतः इसकी आबंध-कोटि होगी–

$$\text{आबंध-कोटि} = \frac{1}{2}(N_b - N_a) = \frac{1}{2}[10-6] = 2$$

इसलिए O_2 के अणु में ऑक्सीजन परमाणु एक द्वि-आबंध द्वारा जुड़े होते हैं। इसके ऑक्सीजन अणु के π^*2p_x तथा π^*2p_y आण्विक कक्षकों में एक-एक अयुग्मित इलेक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। इसके अनुसार, **ऑक्सीजन अणु को अनुचुंबकीय होना चाहिए। ऐसा प्रायोगिक तौर पर पाया भी गया है।** इस प्रकार आण्विक कक्षक सिद्धांत ऑक्सीजन के अनुचुंबकीय व्यवहार की व्याख्या करने में समर्थ है।

इसी प्रकार आवर्त सारणी के द्वितीय आवर्त के अन्य समनाभिकीय द्विपरमाणुक अणुओं के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास लिखे जाकते हैं। B_2 से Ne_2 तक के अणुओं के लिए आण्विक कक्षक विन्यास तथा आण्विक गुण चित्र 4.21 में दिए गए हैं।



	B₂	C₂	N₂	O₂	F₂	Ne₂
आबंध कोटी	1	2	3	2	1	0
चुंबकीय गुण	अनुचुंबकीय	प्रतिचुंबकीय	प्रतिचुंबकीय	अनुचुंबकीय	प्रतिचुंबकीय	–
संयोजी इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p})^2$	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p})^4$	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2$	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi^*_{2p})^2$	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi^*_{2p})^4$	$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi^*_{2p})^4(\sigma^*_{2p})^2$

***चित्र 4.21** B_2 से Ne_2 तक के लिए आण्विक कक्षक तथा आण्विक गुण*

आण्विक कक्षकों का क्रम तथा उनमें इलेक्ट्रॉनों की संख्या दर्शाई गई है। आबंध-ऊर्जा, आबंध-कोटि, चुंबकीय गुण तथा संयोजी इलेक्ट्रॉन विन्यास कक्षक आरेखों के नीचे प्रदर्शित हैं।

4.9 हाइड्रोजन आबंधन

नाइट्रोजन, ऑक्सीजन तथा फ्लुओरीन–ये तीन अत्यधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व जब परमाणु सहसंयोजक आबंध द्वारा हाइड्रोजन परमाणु से जुड़े होते हैं, तब सहसंयोजी आबंध के इलेक्ट्रॉन अधिक विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व की ओर स्थानांतरित हो जाते हैं। फलस्वरूप प्राप्त आंशिक धनावेशित हाइड्रोजन परमाणु किसी दूसरे विद्युत् ऋणात्मक परमाणु के साथ एक नया आबंध बनाता है। इस आबंध को 'हाइड्रोजन आबंध' कहते हैं। यह आबंध सहसंयोजी आबंध से दुर्बल होता है। उदाहरणार्थ– HF में एक अणु के हाइड्रोजन परमाणु तथा दूसरे अणु के फ्लुओरीन परमाणु के बीच हाइड्रोजन आबंध बनता है। इसे इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

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

यहाँ पर हाइड्रोजन आबंध दो परमाणुओं के बीच एक सेतु का कार्य करता है, जो एक परमाणु को सहसंयोजक आबंध तथा दूसरे को हाइड्रोजन आबंध द्वारा जोड़कर रखता है। हाइड्रोजन आबंध को डॉटेड रेखा (……) द्वारा दर्शाते हैं, जबकि सहसंयोजन आबंध को ठोस रेखा (–) द्वारा दर्शाते हैं। **इस प्रकार हाइड्रोजन आबंध को उस आकर्षण बल के रूप में परिभाषित किया जा सकता है, जो एक अणु के हाइड्रोजन परमाणु को दूसरे अणु के विद्युत् ऋणात्मक परमाणु (F,O या N) से बांधता है।**

4.9.1 हाइड्रोजन आबंध बनने का कारण

जब हाइड्रोजन परमाणु किसी प्रबल विद्युत् ऋणात्मक तत्त्व 'X' से आबंधित होता है, तो सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म हाइड्रोजन परमाणु से दूर हो जाता है। परिणामस्वरूप हाइड्रोजन परमाणु दूसरे परमाणुओं 'X' के सापेक्ष अत्यधिक विद्युत् धनात्मक हो जाता है। चूँकि इलेक्ट्रॉन 'X' परमाणु की ओर स्थानांतरित हो जाते हैं, इसलिए हाइड्रोजन परमाणु आंशिक धनात्मक आवेश ग्रहण करता है, जबकि X परमाणु पर आंशिक ऋणात्मक आवेश आ जाता है। इससे एक द्विध्रुवी अणु प्राप्त होता है, जिसके बीच स्थिर वैद्युत बल होता है। इसे इस प्रकार दर्शाया जा सकता है–

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

हाइड्रोजन आबंध का परिमाण यौगिक की भौतिक अवस्था पर निर्भर करता है। ठोस अवस्था में यह अधिकतम होता है तथा गैसीय अवस्था में न्यूनतम। इस तरह से हाइड्रोजन आबंध यौगिकों की संरचना तथा गुणधर्मों को प्रबलता से प्रभावित करते हैं।

4.9.2 हाइड्रोजन आबंधों के प्रकार

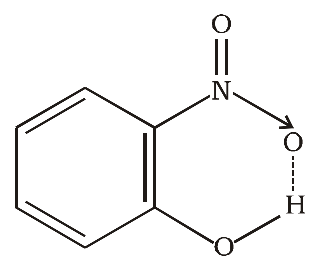
हाइड्रोजन आबंध दो प्रकार के होते हैं–

(i) अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध

(ii) अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंध

(i) **अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध–** ये आबंध समान अथवा विभिन्न यौगिकों के दो अलग-अलग अणुओं के बीच बनते हैं। उदाहरणार्थ– HF अणु, एल्कोहॉल या जल के अणुओं के बीच हाइड्रोजन आबंध।

(ii) **अंतरा-अणुक हाइड्रोजन आबंध–** ये आबंध एक ही अणु में उपस्थित हाइड्रोजन परमाणु तथा अधिक विद्युत् ऋणात्मक परमाणु (F,O,N) के बीच बनता है। उदाहरणार्थ– o-नाइट्रो फिनॉल में हाइड्रोजन, जो ऑक्सीजन के मध्य रहता है।



***चित्र 4.22** o-नाइट्रोफ़ीनॉल अणु में अंतर-अणुक हाइड्रोजन आबंध*

सारांश

इलेक्ट्रो धनायनों तथा इलेक्ट्रो ऋणायनों के विरचन की क्रियाविधि को सर्वप्रथम कॉसेल ने संबंधित आयन द्वारा उत्कृष्ट गैस विन्यास की प्राप्ति के साथ संबंधित किया। आयनों के बीच वैद्युत आकर्षण के कारण स्थायित्व उत्पन्न होता है, जो **वैद्युत संयोजकता** का आधाार है।

लूइस ने सर्वप्रथम सहसंयोजी आबंधन की व्याख्या परमाणुओं द्वारा इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन के रूप में की। इस प्रक्रिया द्वारा संबंधित परमाणु उत्कृष्ट गैस विन्यास प्राप्त करते हैं। लूइस बिंदु चिह्न किसी तत्त्व के परमाणु के संयोजकता इलेक्ट्रॉनों को दर्शाते हैं तथा लूइस बिंदु संरचनाएँ अणुओं में आबंधन का चित्रण करती हैं।

आयनिक यौगिक धनायनों तथा ऋणायनों की निश्चित क्रम में त्रिविमीय व्यवस्था होती है, जिसे 'क्रिस्टल जालक' कहा जाता है। क्रिस्टलीय गैसों में धनायन एवं ऋणायन के मध्य आवेश संतुलित होता है। क्रिस्टल जालक का जालक विरचन एंथैल्पी द्वारा स्थिरीकरण होता है।

दो परमाणुओं के बीच एकल सहसंयोजी आबंध का विरचन एक-एक इलेक्ट्रॉन युग्म के सहभाजन द्वारा होता है, जबकि दो या तीन इलेक्ट्रॉन युग्मों के सहभाजन के फलस्वरूप बहु आबंध निर्मित होते हैं। कुछ आबंधी परमाणुओं पर ऐसे इलेक्ट्रॉन युग्म उपस्थित होते हैं, जो आबंधन में भाग नहीं लेते। ये 'इलेक्ट्रॉनों के एकाकी युग्म' कहलाते हैं। लूइस बिंदु संरचना अणु में प्रत्येक परमाणु पर आबंधी युग्मों तथा एकाकी युग्मों को दर्शाती है। **रासायनिक आबंधों के कुछ प्रमुख प्राचल, जैसे–आबंध एंथैल्पी, आबंध कोटि विद्युत् ऋणात्मक्ता तथा आबंध ध्रुवणता यौगिकों के गुणों को प्रभावित करते हैं।**

बहुत से अणुओं तथा बहुपरमाणुक आयनों को मात्र एक लूइस संरचना द्वारा प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है। ऐसी स्पीशीज़ के लिए अनेक संरचनाएँ लिखी जाती हैं, जिनके ढाँचे की संरचना समान होती है। ये सभी संरचनाएँ सम्मिलित रूप में अणु या आयन की वास्तविक संरचना प्रदर्शित करती हैं। यह एक महत्त्वपूर्ण तथा अति उपयोगी अवधारणा है, जिसे **'अनुनाद'** कहा जाता है। योगदान देने वाली विहित संरचनाओं का अनुनाद संकर अणु या आयन की वास्तविक संरचना प्रदर्शित करता है।

वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल का उपयोग अणुओं की ज्यामितीय आकृतियों के पूर्वानुमान के लिए किया जाता है। यह मॉडल इस कल्पना पर आधारित है कि अणु में इलेक्ट्रॉन युग्म एक-दूसरे को प्रतिकर्षित करते हैं। इस मॉडल के अनुसार, आण्विक ज्यामिति एकाकी युग्म-एकाकी युग्म, एकाकी युग्म-आबंधी युग्म तथा आबंधी युग्म-आबंधी युग्म प्रतिकर्षणों पर निर्भर करती हैं। इन प्रतिकर्षण बलों का क्रम इस प्रकार है– lp-lp > lp-bp > bp-bp

सहसंयोजी आबंधन का **सहसंयोजकता आबंध सिद्धांत** सहसंयोजी आबंध बनने के ऊर्जा-विज्ञान पर आधारित है, जिसपर लूइस तथा वी. एस. ई. पी. आर. मॉडल प्रकाश नहीं डालते। मूलतः VB सिद्धांत कक्षकों के अतिव्यापन पर आधारित है। उदाहरणस्वरूप–H_2 अणु का विरचन दो हाइड्रोजन परमाणुओं के एक इलेक्ट्रॉन वाले $1s$ कक्षकों के अतिव्यापन के फलस्वरूप होता है। दो हाइड्रोजन परमाणु जैसे-जैसे निकट आते हैं, वैसे-वैसे निकाय की स्थितिज ऊर्जा कम होती जाती है। साम्य अंतर्नाभिकीय दूरी (आबंध लंबाई) पर निकाय की ऊर्जा न्यूनतम होती है। नाभिकों को और समीप लाने पर निकाय की ऊर्जा तेजी से बढ़ती है, अर्थात् अणु का स्थायित्व कम हो जाता है। कक्षक अतिव्यापन के कारण दोनों नाभिकों के बीच इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है, जिसके कारण नाभिक आपस में पास-पास आ जाते हैं। परंतु यह पाया गया है कि केवल अतिव्यापन के आधार पर आबंध एंथैल्पी तथा आबंध लंबाइयों के वास्तविक मान प्राप्त नहीं होते हैं। इसके लिए कुछ अन्य कारकों पर भी विचार करना आवश्यक है।

बहुपरमाणुक अणुओं की विशिष्ट आकृतियों को स्पष्ट करने के लिए पॉलिंग ने परमाणु कक्षकों के संकरण की अवधारणा को प्रस्तुत किया। Be, B, C, N तथा O के परमाणु कक्षकों के sp, sp^2, sp^3 संकरों के आधार पर $BeCl_2$, BCl_3, CH_4, NH_3 तथा H_2O आदि अणुओं का विरचन तथा उनकी ज्यामितीय आकृतियाँ स्पष्ट की जा सकती हैं। इसके आधार पर C_2H_2 तथा C_2H_4 आदि अणुओं में बहु-आबंधों का निर्माण भी स्पष्ट किया जा सकता है।

आण्विक कक्षक सिद्धांत परमाणु कक्षकों के संयोग एवं व्यवस्था से संपूर्ण अणु से संबद्ध आण्विक कक्षकों के बनने के रूप में आबंधन का वर्णन करता है। आण्विक कक्षकों की संख्या संयोग करनेवाले परमाणु कक्षकों की संख्या के बराबर

होती है। आबंधी आण्विक कक्षक नाभिकों के मध्य इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ा देते हैं तथा इनकी ऊर्जा व्यक्तिगत परमाणु कक्षकों की ऊर्जा से कम होती है। प्रतिआबंधी आण्विक कक्षक में नाभिकों के मध्य शून्य इलेक्ट्रॉन घनत्व होता है। इन कक्षकों की ऊर्जा व्याक्तिगत परमाणु कक्षकों की अपेक्षा उच्च होती है।

अणुओं का इलेक्ट्रॉन विन्यास आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों को ऊर्जा के बढ़ते क्रम में भरते हुए लिखा जाता है। परमाणुओं की तरह यहाँ भी पॉउली अपवर्जन नियम तथा हुंड के नियम लागू होते हैं। यदि अणु के आबंधी आण्विक कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की संख्या प्रति-आबंधी आण्विक कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों की संख्या से अधिक होती है, तो अणु स्थायी होता है।

जब एक हाइड्रोजन परमाणु दो अत्यंत विद्युत् ऋणात्मक परमाणुओं (F, N, O) के बीच होता है, तो उसमें **हाइड्रोजन आबंध** बनाता है। यह अंतर-अणुक (समान या भिन्न अणुओं के अलग-अलग अणुओं के बीच) या अंतरा-अणुक (एक अणु में ही) प्रकार का हो सकता है। हाइड्रोजन आबंध कई यौगिकों की संरचनाओं तथा गुणधर्मों पर प्रबलकारी प्रभाव डालते हैं।

अभ्यास

4.1 रासायनिक आबंध के बनने की व्याख्या कीजिए।

4.2 निम्नलिखित तत्त्वों के परमाणुओं के लूइस बिंदु प्रतीक लिखिए–
Mg, Na, B, O, N, Br.

4.3 निम्नलिखित परमाणुओं तथा आयनों के लूइस बिंदु प्रतीक लिखिए।
S और S^{2-}, Al तथा Al^{3+}, H और H^-

4.4 निम्नलिखित अणुओं तथा आयनों की लूइस संरचनाएँ लिखिए–
H_2S, $SiCl_4$, BeF_2, CO_3^{2-}, HCOOH

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

4.6 आयनिक आबंध बनाने के लिए अनुकूल कारकों को लिखिए।

4.7 निम्नलिखित अणुओं की आकृति की व्याख्या वी. एस. ई. पी. आर. सिद्धांत के अनुरूप कीजिए–
$BeCl_2$, BCl_3, $SiCl_4$, AsF_5, H_2S, PH_3

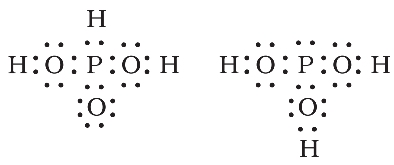
4.8 यद्यपि NH_3 तथा H_2O दोनों अणुओं की ज्यामिति विकृत चतुष्फलकीय होती है, तथापि जल में आबंध कोण अमोनिया की अपेक्षा कम होता है। विवेचना कीजिए।

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

4.10 आबंध लंबाई की परिभाषा दीजिए।

4.11 CO_3^{2-} आयन के संदर्भ में अनुनाद के विभिन्न पहलुओं को स्पष्ट कीजिए।

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



(1) (2)

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

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

(क) K तथा S (ख) Ca तथा O (ग) Al तथा N

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

4.16 द्विध्रुव आधूर्ण के महत्त्वपूर्ण अनुप्रयोग बताएँ।

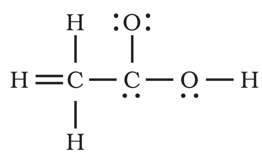
4.17 विद्युत-ऋणात्मकता को परिभाषित कीजिए। यह इलेक्ट्रॉन बंधुता से किस प्रकार भिन्न है?

4.18 ध्रुवीय सहसंयोजी आबंध से आप क्या समझते हैं? उदाहरणसहित व्याख्या कीजिए।

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

LiF, K_2O, N_2, SO_2, तथा ClF_3

4.20 CH_3COOH की नीचे दी गई ढाँचा-संरचना सही है, परंतु कुछ आबंध त्रुटिपूर्ण दर्शाए गए है। ऐसिटिक अम्ल की सही लूइस-संरचना लिखिए–



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

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

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

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

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

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

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

$BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B.NH_3$

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

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

(क) C_2H_2 (ख) C_2H_4

4.29 x-अक्ष को अंतर्नाभिकीय अक्ष मानते हुए बताइए कि निम्नलिखित में कौन से कक्षक सिग्मा आबंध नहीं बनाएँगे और क्यों?

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

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

(क) $CH_3–CH_3$ (ख) $CH_3–CH = CH_2$

(ग) $CH_3–CH_2–OH$ (घ) CH_3CHO

(ङ) CH_3COOH

4.31 इलेक्ट्रॉनों के आबंधी युग्म तथा एकांकी युग्म से आप क्या समझते हैं? प्रत्येक के एक उदाहरण द्वारा स्पष्ट कीजिए।

4.32 सिग्मा तथा पाई आबंध में अंतर स्पष्ट कीजिए।

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

4.34 परमाणु कक्षकों के रैखिक संयोग से आण्विक कक्षक बनने के लिए आवश्यक शर्तों कों लिखें।

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

4.36 निम्नलिखित स्पीशीज़ के आपेक्षिक स्थायित्व की तुलना कीजिए तथा उनके चुंबकीय गुण इंगित कीजिए– O_2, O_2^+, O_2^- (सुपर ऑक्साइड) तथा O_2^{2-} (परऑक्साइड)

4.37 कक्षकों के निरूपण में उपयुक्त धन (+) तथा ऋणा (-) चिह्नों का क्या महत्त्व होता है?

4.38 PCl_5 अणु में संकरण का वर्णन कीजिए। इसमें अक्षीय आबंध विषुवतीय आबंधों की अपेक्षा अधिक लंबे क्यों होते हैं?

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

4.40 'आबंध कोटि' से आप क्या समझते हैं? निम्नलिखित में आबंध-कोटि का परिकलन कीजिए–

N_2, O_2, O_2^+ तथा O_2^-

एकक 5

द्रव्य की अवस्थाएँ
STATES OF MATTER

उद्देश्य

इस एकक के अध्ययन के बाद आप–

- द्रव्य की विभिन्न अवस्थाओं के अस्तित्त्व को कणों के मध्य अंतरा-अणुक बलों तथा ऊष्मीय ऊर्जा में परस्पर संतुलन के आधार पर समझ सकेंगे;
- आदर्श गैसों के व्यवहार को नियंत्रित करनेवाले नियमों की व्याख्या कर सकेंगे;
- वास्तविक जीवन की विभिन्न परिस्थितियों में गैस नियमों को अनुप्रयुक्त कर सकेंगे;
- गैसों के द्रवीकरण के लिए आवश्यक परिस्थितियों की व्याख्यां कर सकेंगे;
- गैसीय तथा द्रव अवस्था में निरंतरता को महसूस कर सकेंगे;
- गैसीय अवस्था तथा वाष्प में विभेद कर सकेंगे;
- अंतरा-अणुक आकर्षण के आधार पर द्रव के गुणों को स्पष्ट कर सकेंगे।

"*गिरते हैं मखमली हिमकण धरती माँ की गोद में रह नहीं पाते वहाँ अधिक देर।*
सूर्य आकर उन्हें वाष्प और पहाड़ी ढलानों पर बहते झरनों को लौटा देता है।"

रोड ओ कोनोर

परिचय

इससे पूर्व के अध्यायों में हमने द्रव्य के एक कण से संबंधित गुणों जैसे– परमाण्विक आमाप, आयनन एन्थैल्पी, इलेक्ट्रॉनिक आवेश घनत्व, आण्विक आकार, ध्रुवता आदि का अध्ययन किया। रासायनिक तंत्रों के अधिकांश प्रेक्षित गुणधर्म, जिनसे हम परिचित हैं, द्रव्य के स्थूल गुणों को निरूपित करते हैं, अर्थात् वे गुणधर्म जो बड़ी संख्या में एकत्रित अणुओं, परमाणुओं या आयनों के समूह से संबंधित होते हैं। उदाहरणार्थ– द्रव का सिर्फ एक अणु नहीं, अपितु उनका समूह उबलता है। गीला करने का गुण जल के अणुओं के समूह का होता है एक अणु का नहीं। जल बर्फ के रूप में, जो एक ठोस है; द्रव अवस्था में तथा वाष्प अथवा भाप के रूप में गैसीय अवस्था में अस्तित्व में रहता है। बर्फ, जल तथा वाष्प में भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं। तीनों ही अवस्थाओं में जल का रासायनिक संघटन H_2O ही रहता है। जल की तीनों अवस्थाओं के गुणधर्म जल के अणुओं की ऊर्जा तथा उनके समूह में एकत्र होने के प्रकार पर निर्भर करते हैं। यह अन्य पदार्थों के लिए भी सत्य है।

किसी पदार्थ के रासायनिक गुणधर्म उसकी भौतिक अवस्था परिवर्तित होने से परिवर्तित नहीं होते हैं, परंतु रासायनिक अभिक्रिया की दर भौतिक अवस्था पर निर्भर करती है। कभी-कभी प्रयोगों के आँकड़ों की गणना करते समय द्रव्य की अवस्था के ज्ञान की आवश्यकता होती है। अत: पदार्थ की विभिन्न अवस्थाओं को नियंत्रित करनेवाले भौतिक नियमों को जानना एक रसायनज्ञ के लिए आवश्यक होता है। इस एकक में हम द्रव्य की इन तीन भौतिक अवस्थाओं, विशेषत: द्रव तथा गैसीय अवस्था के बारे में अधिक सीखेंगे। अंतरा आण्विक बलों की प्रकृति, आण्विक अन्योन्यक्रिया और कणों की गति पर ऊष्मीय ऊर्जा के प्रभाव को प्रारंभ में समझना आवश्यक है, क्योंकि इनके बीच संतुलन ही पदार्थ की अवस्था निर्धारित करता है।

5.1 अंतरा-आण्विक बल

अन्योन्यक्रियाकारी कणों (परमाणुओं तथा अणुओं) के मध्य आकर्षण और प्रतिकर्षण बलों को 'अंतरा-आण्विक बल' कहते हैं। इस पद का तात्पर्य दो विपरीत आवेशित आयनों के मध्य वैद्युत बल से या उस बल से जो अणु में परमाणुओं को थामे रखता है, नहीं है।

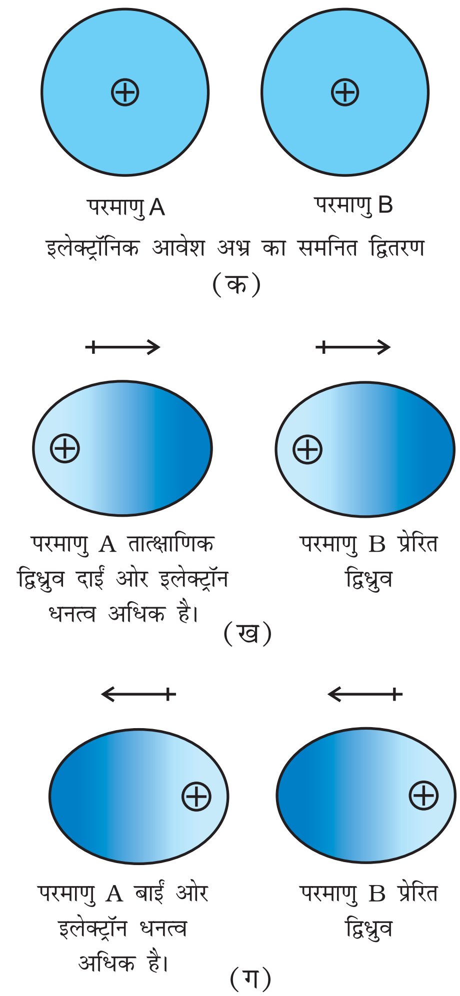
अंतरा-आण्विक आकर्षण-बलों को जोहानन वांडरवाल्स (1837-1923) के सम्मान में **'वांडरवाल्स बल'** कहते हैं। वांडरवाल्स ने आदर्श व्यवहार से वास्तविक गैसों के विचलन को उन बलों के द्वारा समझाया, जिनका अध्ययन हम इस अध्याय में आगे करेंगे। वांडरवाल्स बलों के परिमाण में विविधता होती है। इसके अंतर्गत लंडन बल, द्विध्रुव बल तथा प्रेरित द्विध्रुव बल आते हैं। एक विशेष प्रबल प्रकार की द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया हाइड्रोजन बंधन है। **केवल कुछ अणु ही हाइड्रोजन बंध निर्माण में भाग ले सकते हैं। अतः इसे पृथक् संवर्ग में रखा गया है।** इस अन्योन्य क्रिया के बारे में हम पूर्व में एकक 4 में सीख चुके हैं।

यहाँ ध्यान देने योग्य तथ्य यह है कि एक आयन तथा एक द्विध्रुव के मध्य आकर्षण बल, जिन्हें 'आयन-द्विध्रुव बल' कहा जाता है, 'वांडरवाल्स बल' नहीं है। अब हम विभिन्न प्रकार के वांडरवाल्स बलों का अध्ययन करेंगे।

5.1.1 प्रकीर्णन बल अथवा लंडन बल

परमाणु तथा अध्रुवीय अणु वैद्युत सममित होते हैं। इनमें द्विध्रुव आघूर्ण नहीं होता है, क्योंकि इनमें इलेक्ट्रॉनिक आवेश अभ्र सममित रूप से वितरित रहता है, परंतु उदासीन परमाणुओं या अणुओं में भी द्विध्रुव नियंत्रित रूप में उत्पन्न किया जा सकता है। इसे इस प्रकार समझा जा सकता है। माना कि दो परमाणु A तथा B एक-दूसरे के समीप हैं (चित्र 5.1 क)। ऐसा हो सकता है कि कोई एक परमाणु माना A तात्क्षणिक रूप से असममित हो जाए, अर्थात् आवेश अभ्र एक ओर अधिक हो जाए (चित्र 5.1 ख तथा ग), तो इसका परिणाम यह होता है कि A परमाणु में कुछ समय के लिए तात्क्षणिक द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है। यह अल्पकालिक तात्क्षणिक द्विध्रुव अन्य परमाणु B, (जो इसके निकट हैं) के इलेक्ट्रॉन घनत्व को विरूपित कर देता है। परिणामस्वरूप परमाणु B में प्रेरित द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है।

परमाणु A तथा B के अस्थायी द्विध्रुव एक-दूसरे को आकर्षित करते हैं। इसी प्रकार का प्रेरित द्विध्रुव अणुओं में भी उत्पन्न किया जा सकता है। इस प्रकार के आकर्षण बल को



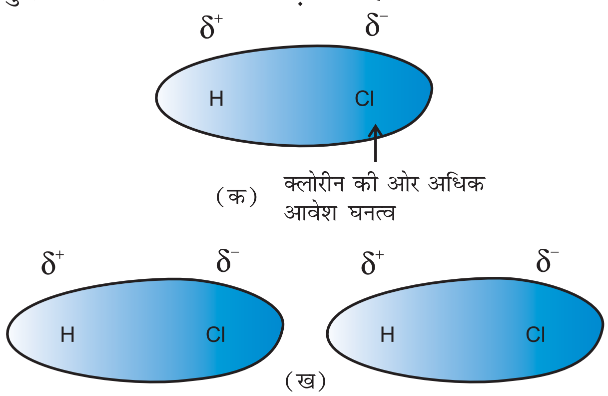
चित्र 5.1

पहली बार जर्मन भौतिक विज्ञानी फिट्ज लंडन ने प्रस्तावित किया। इसी कारण दो अस्थायी द्विध्रुव के बीच के आकर्षण को **लंडन बल** कहा जाता है। इस बल का एक अन्य नाम **प्रकीर्णन बल** है। इस प्रकार के बल हमेशा **आकर्षण बल** होते हैं तथा दो अन्योन्यक्रियाकारी कणों के मध्य की दूरी के छठे घात के व्युत्क्रमानुपाती (अर्थात् $1/r^6$, जहाँ r दो कणों के मध्य दूरी) होते हैं। ये बल केवल लघु दूरी (~500 pm) तक ही महत्त्वपूर्ण होते हैं। इनका परिमाण कणों की ध्रुवता पर निर्भर करता है। सभी कणों में प्रकीर्णन बल उपस्थित रहते हैं।

5.1.2 द्विध्रुव-द्विध्रुव बल

स्थायी द्विध्रुव रखनेवाले अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव बल कार्य करते हैं। द्विध्रुव के सिरे 'आंशिक आवेश' रखते हैं। इन्हें ग्रीक अक्षर डेल्टा (δ) से प्रदर्शित किया जाता है। 'आंशिक आवेश' सदैव इकाई इलेक्ट्रॉनिक आवेश (1.6×10^{-19}C) से

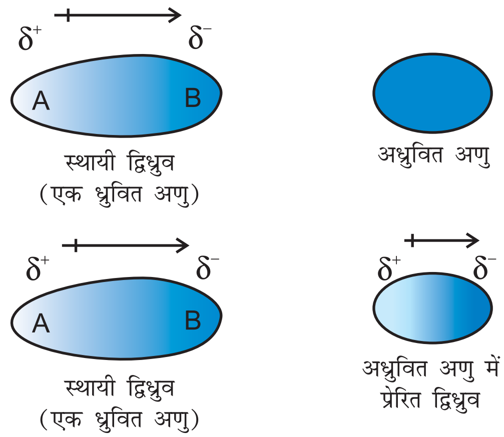
कम होता है। ध्रुवीय अणु निकटवर्ती अणु से अन्योन्य क्रिया करता है। चित्र 5.2 (क) हाइड्रोजन क्लोराइड के द्विध्रुव में इलेक्ट्रॉन अभ्र वितरण को तथा चित्र 5.2 (ख) दो HCl अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया को प्रदर्शित करता है। यह अन्योन्य क्रिया आयन-आयन की तुलना में दुर्बल होती है, क्योंकि इसमें केवल आंशिक आवेश ही भाग लेते हैं। द्विध्रुव के मध्य दूरी बढ़ने से ये आकर्षण बल घटते जाते हैं। यहाँ भी उपरोक्त स्थिति की ही तरह अन्योन्यक्रिया की ऊर्जा ध्रुवित अणुओं के मध्य दूरी के व्युत्क्रमानुपाती होती है। स्थिर ध्रुवित अणुओं (जैसे– ठोसों में) के मध्य अन्योन्यक्रिया की ऊर्जा $1/r^3$ के तथा घूर्णित ध्रुवित अणुओं के मध्य $1/r^6$ के समानुपाती होती है, जहाँ r ध्रुवीय अणुओं के मध्य की दूरी है। ध्रुवीय अणु लंडन बलों के द्वारा भी अन्योन्य क्रिया कर सकते हैं, जिसका सम्मिलित प्रभाव यह होता है कि ध्रुवीय अणुओं में कुल अंतरा-आण्विक बल बढ़ जाते हैं।



चित्र 5.2: (क) एकध्रुवीय अणु HCl में इलेक्ट्रॉनिक आवेश का वितरण (ख) दो HCl अणुओं के मध्य द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया

5.1.3 द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव बल

इस प्रकार के आकर्षण बल, स्थायी द्विध्रुव रखनेवाले ध्रुवीय अणुओं तथा स्थायी द्विध्रुव नहीं रखनेवाले अणुओं के मध्य कार्यरत होते हैं। स्थायी द्विध्रुव रखनेवाला अणु वैद्युत उदासीन अणु के इलेक्ट्रॉनिक अभ्र को विकृत करके द्विध्रुव प्रेरित कर देता है। इस प्रकार अन्य अणु में प्रेरित द्विध्रुव उत्पन्न हो जाता है। इस स्थिति में भी आकर्षण $1/r^6$ बल के समानुपाती होता है, जहाँ r दो अणुओं के मध्य की दूरी है। प्रेरित द्विध्रुव आघूर्ण, स्थायी द्विध्रुव के द्विध्रुव आघूर्ण तथा विद्युत् उदासीन अणु में ध्रुवता पर निर्भर करता है। एकक 4 में हम यह पढ़ चुके हैं कि बड़े आकार के अणुओं को आसानी से ध्रुवित किया जा सकता है। उच्च ध्रुवणीयता आकर्षण बलों की सामर्थ्य में वृद्धि करती है। इस स्थिति में भी प्रकीर्णन बलों तथा द्विध्रुव-प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया (Interaction) के संयुक्त प्रभाव का अस्तित्व होता है।



चित्र 5.3

स्थायी द्विध्रुव तथा प्रेरित द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया

5.1.4 हाइड्रोजन आबंध

हम एकक 4 में ही यह सीख चुके हैं (जैसा खंड 5.1 दर्शाया गया है) कि यह द्विध्रुव-द्विध्रुव अन्योन्य क्रिया की एक विशेष स्थिति है। हाइड्रोजन आबंध उन अणुओं में मिलता है, जिनमें अति ध्रुवीय N—H, O—H अथवा H—F आबंध उपस्थित होते हैं। यद्यपि हाइड्रोजन आबंधन N, O तथा F तक ही सीमित होता है, परंतु Cl जैसे परमाणु भी हाइड्रोजन आबंधन में भाग लेते हैं। हाइड्रोजन आबंध की ऊर्जा 10 से 100kJ mol^{-1} के मध्य होती है। यह एक सार्थक मात्रा में ऊर्जा होती है। अतः अधिकतर यौगिकों (उदाहरणार्थ– प्रोटीन तथा न्यूक्लिक अम्ल) की संरचना तथा गुणों के निर्धारण में हाइड्रोजन आबंध एक महत्त्वपूर्ण बल है। एक अणु के विद्युत्ऋणी परमाणु तथा दूसरे अणु के धन-आवेशित हाइड्रोजन परमाणु के मध्य आकर्षण बल द्वारा हाइड्रोजन आबंध की सामर्थ्य निर्धारित होती है। नीचे दिया गया चित्र हाइड्रोजन आबंध के निर्माण को प्रदर्शित करता है–

$$\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{F}\cdots\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{F}$$

अंतरा-आण्विक बल, जिनकी व्याख्या अभी की गई है, आकर्षण बल होते हैं। अणुओं के मध्य एक-दूसरे के प्रति प्रतिकर्षण भी होता है। जब दो अणु एक-दूसरे के संपर्क में आते हैं, तब दोनों अणुओं के इलेक्ट्रॉन अभ्र (Cloud) के मध्य तथा दोनों अणुओं के नाभिकों के मध्य प्रतिकर्षण उत्पन्न होता है। दो पृथक्कारी अणुओं के मध्य की दूरी घटने से प्रतिकर्षण का परिमाण बढ़ जाता है। यही कारण है कि द्रव एवं ठोस को संपीडित करना कठिन है। इन स्थितियों में अणु पूर्व में ही एक-दूसरे के निकट संपर्क में होते हैं। अतः ये पुनः संपीडन का विरोध करते हैं। फलस्वरूप प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रिया में वृद्धि होती है।

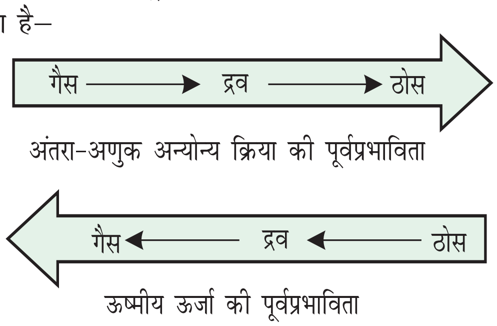
5.2 ऊष्मीय ऊर्जा

एक पदार्थ के अणु या परमाणुओं की गति के कारण ऊष्मीय ऊर्जा उत्पन्न होती है। यह पदार्थ के ताप के समानुपाती होती है। द्रव्य के कणों की औसत गतिज ऊर्जा का माप होने के कारण यह कणों के गमन के लिए उत्तरदायी होती है। कणों के इस गमन को 'ऊष्मीय गमन' कहते हैं।

5.3 अंतरा-आण्विक बल बनाम ऊष्मीय अन्योन्य क्रिया

हम जानते हैं कि अंतरा-आण्विक बल अणुओं को पास-पास रखता है, परंतु ऊष्मीय ऊर्जा अणुओं को एक-दूसरे से दूर करती है। द्रव्य की तीन अवस्थाएं अणुओं के अंतर आण्विक बलों तथा ऊष्मीय ऊर्जा के मध्य संतुलन का परिणाम हैं।

आण्विक अन्योन्य क्रिया बहुत दुर्बल होने की अवस्था में, जब तक ताप कम करके ऊर्जा कम न की जाए, तब तक अणु साथ-साथ अनुलग्न स्थिति में नहीं होते हैं तथा ठोस नहीं बनाते हैं। गैसों को केवल संपीडन द्वारा द्रवित नहीं किया जा सकता है, यद्यपि इसमें अणु एक-दूसरे के अत्यंत निकट आ जाते हैं तथा अंतर अणुक बल अधिकतम हो जाता है, तथापि यदि ताप कम करके अणुओं की ऊष्मीय ऊर्जा कम की जाती है, तब गैस को आसानी से द्रवित किया जा सकता है। एक पदार्थ की तीनों अवस्थाओं में ऊष्मीय ऊर्जा तथा आण्विक अन्योन्य क्रिया की पूर्वप्रभाविता को इस चित्र द्वारा दर्शाया जा सकता है–

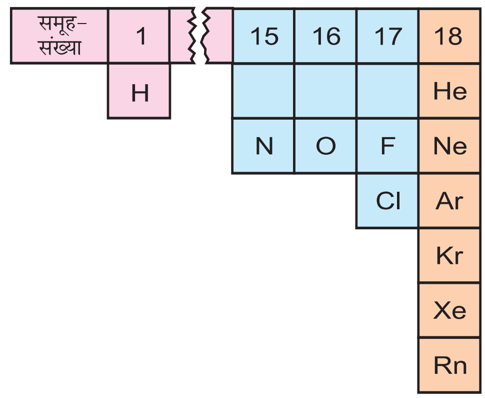


द्रव्य की तीनों अवस्थाओं के अस्तित्व के कारणों को हम पूर्व में ही समझ चुके हैं। अब हम गैसीय तथा द्रव अवस्था और द्रव्य की इन अवस्थाओं को नियंत्रित करनेवाले नियमों को विस्तार से पढ़ेंगे। ठोस अवस्था का अध्ययन हम कक्षा XII में करेंगे।

5.4 गैसीय अवस्था

यह द्रव्य की सरलतम अवस्था है। हम अपने पूर्ण जीवनकाल में वायु के महासागर में डूबे रहते हैं, जो गैसों का मिश्रण होता है। हम वायुमंडल की सबसे नीची परत ट्रोपोस्फीयर, जो गुरुत्वीय बल के द्वारा पृथ्वी से बंधी रहती है, में जीवन व्यतीत करते हैं। वायुमंडल की यह पतली परत हमारे जीवन के लिए महत्त्वपूर्ण है। यह परत हमारी हानिकारक विकिरणों से रक्षा करती है। इसमें डाइऑक्सीजन, डाइनाइट्रोजन, कार्बन डाइऑक्साइड, जलवाष्प आदि उपस्थित होती हैं।

अब हम अपना ध्यान पदार्थ के उस व्यवहार पर केंद्रित करेंगे, जो ताप एवं दाब की सामान्य परिस्थितियों में गैसीय अवस्था में होता है। सामान्य परिस्थितियों में आवर्त सारणी में केवल 11 तत्त्व गैसीय अवस्था में रहते हैं (चित्र 5.4)।



चित्र 5.4 *गैसीय अवस्था में रहते ग्यारह तत्त्व*

गैसीय अवस्था को निम्नलिखित भौतिक गुणों द्वारा चारित्रित किया जा सकता है–

- गैसें अत्यधिक संपीड्य होती हैं।
- गैसें सभी दिशाओं में समान दाब प्रेषित करती हैं।
- ठोसों तथा द्रवों की तुलना में गैसों का घनत्व अत्यंत कम होता है।
- गैसों का आयतन तथा आकृति अनिश्चित होती है। ये पात्र का आयतन तथा आकृति अपना लेती हैं।
- गैस किसी यांत्रिक सहायता के बिना प्रत्येक अनुपात में पूर्ण मिश्रित होती है।

गैसों की सरलता इस तथ्य से परिलक्षित होती है कि इनके अणुओं के मध्य आकर्षण बल नगण्य होते हैं। इनके व्यवहार कुछ सामान्य नियमों द्वारा संचालित होते हैं, जिन्हें प्रयोगों द्वारा खोजा गया है। ये नियम गैसों के मापनीय गुणों के मध्य संबंध को दर्शाते हैं। इनमें कुछ गुण (जैसे– दाब, आयतन, ताप तथा द्रव्यमान) बहुत महत्त्वपूर्ण हैं, क्योंकि इन चरों के मध्य संबंध ही गैस की अवस्था की व्याख्या करता है।

इन चरों के मध्य अंतर्संबंध गैस नियमों का सूत्रपात्र करते हैं। अग्रिम खंड में हम गैस के नियमों के बारे में सीखेंगे।

5.5 गैस के नियम

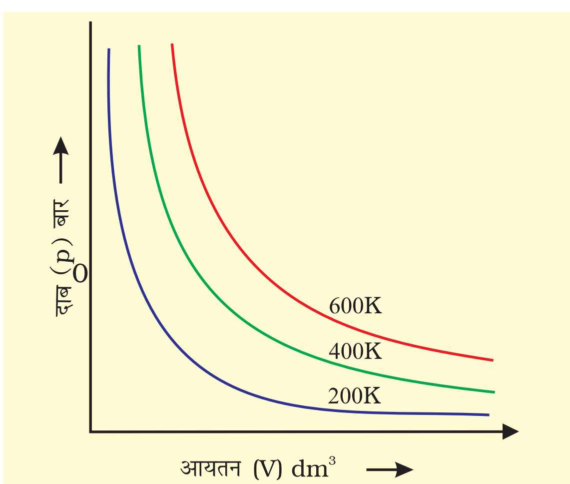
गैस के नियम, जिनका अध्ययन अब हम करेंगे, गैस के भौतिक गुणों पर कई शताब्दियों तक किए गए शोध के परिणाम हैं। गैसों के इन गुणों पर प्रथम विश्वसनीय मापन एंग्लो-आयरिश वैज्ञानिक बॉयल ने सन् 1662 में किया था। वह नियम, जिसका सूत्रपात उन्होंने किया, 'बॉयल का नियम' कहलाता है। बाद में गरम वायु के गुब्बारे द्वारा वायु में उड़ने के प्रयासों ने अन्य नियमों को खोजने के लिए जैकर्स चार्ल्स तथा गै-लुसैक को प्रेरित किया। आवोगाद्रो तथा अन्य वैज्ञानिकों ने भी गैसीय अवस्था के बारे में अनेक सूचनाएँ दीं।

5.5.1 बॉयल का नियम (दाब-आयतन संबंध)

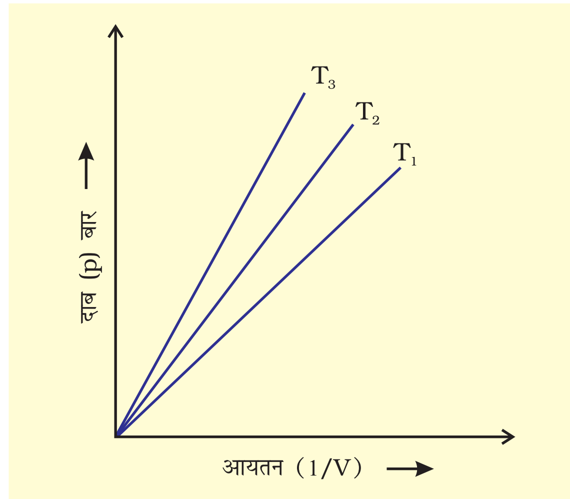
अपने प्रयोगों के आधार पर रॉबर्ट बॉयल इस निष्कर्ष पर पहुँचे कि **''स्थिर ताप पर गैस की निश्चित मात्रा (अर्थात् मोलों की संख्या) का दाब उसके आयतन के व्युत्क्रमानुपाती होता है।''** इसे 'बॉयल का नियम' कहते हैं। गणितीय रूप से इसे इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$p \propto \frac{1}{V} \quad \text{(स्थिर } T \text{ तथा } n \text{ पर)} \qquad (5.1)$$

$$\Rightarrow p = k_1 \frac{1}{V} \qquad (5.2)$$



चित्र 5.5 (अ) विभिन्न तापों पर एक गैस के आयतन V तथा p के मध्य वक्र



चित्र 5.5 (ब) गैस के दाब तथा $\frac{1}{V}$ के मध्य वक्र

यहाँ k_1 समानुपातिक स्थिरांक है। स्थिरांक k_1 का मान गैस की मात्रा, गैस के ताप तथा उन इकाइयों, जिनके द्वारा p तथा V व्यक्त किए जाते हैं, पर निर्भर करता है। समीकरण 5.2 को पुनर्व्यवस्थित करने पर हम पाते हैं कि

$$pV = k_1 \qquad (5.3)$$

अर्थात् 'स्थिर ताप पर गैस की निश्चित मात्रा का आयतन तथा दाब का गुणनफल स्थिर होता है।' यदि गैस की निश्चित मात्रा को स्थिर ताप T पर दाब p_1 तथा आयतन V_1 से प्रसारित किया जाता है (जिससे आयतन V_2 तथा दाब P_2 हो जाए), तो 'बॉयल के नियम' के अनुसार

$$p_1V_1 = p_2V_2 = \text{स्थिरांक} \qquad (5.4)$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \qquad (5.5)$$

चित्र 5.5 में बॉयल के नियम को दो प्रकार के ग्राफीय निरूपण द्वारा प्रदर्शित किया गया है। चित्र 5.5 (अ) विभिन्न तापों पर समीकरण (5.3) का ग्राफ है। k_1 का मान प्रत्येक वक्र के लिए पृथक्-पृथक् है, क्योंकि किसी गैस के दिए गए द्रव्यमान के लिए यह केवल ताप के साथ परिवर्तित होता है। प्रत्येक वक्र (Graph) भिन्न ताप से संबंधित है। इसे **समतापी वक्र** (स्थिर ताप वक्र) कहते हैं। उच्च वक्र उच्च ताप से संबंधित होते हैं। यह ध्यान देने योग्य बात है कि यदि गैस का दाब आधा किया जाता है, तो गैस का आयतन दोगुना हो जाता है। सारणी 5.1, 300 K पर 0.09 मोल CO_2 के आयतन पर दाब के प्रभाव को दर्शाती है।

सारणी 5.1 300 K पर 0.09 मोल CO_2 के आयतन पर दाब का प्रभाव

दाब/ 10^4 Pa	आयतन/ 10^{-3} m^3	$(1/V)$/ m^{-3}	pV/ 10^2 Pa m^3
2.0	112.0	8.90	22.40
2.5	89.2	11.2	22.30
3.5	64.2	15.6	22.47
4.0	56.3	17.7	22.50
6.0	37.4	26.7	22.44
8.0	28.1	35.6	22.48
10.0	22.4	44.6	22.40

चित्र 5.5 (ब) p तथा $1/V$ के मध्य ग्राफ को व्यक्त करता है। यह मूल बिंदु से गुजरती हुई सरल रेखा है। उच्च दाब पर गैस बॉयल के नियम से विचलन दर्शाती है। ऐसी परिस्थितियों में ग्राफ में सीधी रेखा प्राप्त नहीं होती है।

मात्रात्मक रूप से बॉयल के प्रयोग यह सिद्ध करते हैं कि गैस अत्यधिक संपीडिन होती है, क्योंकि जब एक गैस के दिए गए द्रव्यमान को संपीडित किया जाता है, तब उसके अणु कम स्थान घेरते हैं। इसका तात्पर्य यह है कि उच्च दाब पर गैस अधिक सघन हो जाती है। बॉयल के नियम का उपयोग करने पर गैस के दाब तथा घनतव के मध्य एक संबंध प्राप्त होता है। परिभाषा के अनुसार घनत्व d, आयतन V तथा द्रव्यमान m में संबंध $d = \frac{m}{V}$ है। यदि हम बॉयल के नियम के समीकरण 5.3 में से आयतन का मान इस संबंध में रखें, तो हमें यह संबंध प्राप्त होता है–

$$d = \left(\frac{m}{k_1}\right)p$$

यह प्रदर्शित करता है कि स्थिर ताप पर गैस के निश्चित द्रव्यमान का दाब घनत्व के समानुपाती होता है।

उदाहरण 5.1

जितना भी हो, एक गुब्बारे में कमरे के ताप पर हाइड्रोजन गैस भरी जाती है। यदि दाब को 0.2 bar से अधिक कर दिया जाता है, तो यह गुब्बारा फूट जाता है। यदि 1 bar दाब पर गैस 2.27 L आयतन घेरती है, तो कितने आयतन तक गुब्बारे को फुलाया जा सकता है?

हल

बॉयल के नियमानुसार $p_1 V_1 = p_2 V_2$

यदि $p_1 = 1$ bar तो, $V_1 = 2.27$ L,

$p_2 = 0.2$ bar तो,

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1\ \text{bar}\ 2.27\ \text{L}}{0.2\ \text{bar}} = 11.35\ \text{L}$$

चूँकि गुब्बारा 0.2 bar दाब पर फूट जाता है, इसलिए उसे (गुब्बारे को) 11.35 L आयतन तक फुलाया जा सकता है।

5.5.2 चार्ल्स का नियम (ताप-आयतन संबंध)

गुब्बारा तकनीक को उन्नत बनाने के लिए चार्ल्स तथा गै-लुसैक ने गैसों पर विभिन्न प्रयोग किए। उनके अनुसंधान दर्शाते हैं कि स्थिर दाब पर निश्चित द्रव्यमान वाली गैस का आयतन ताप बढ़ाने पर बढ़ता तथा ताप कम करने पर घटता है। उन्होंने पाया कि ताप की प्रत्येक डिग्री में वृद्धि से गैस की निश्चित मात्रा के आयतन में उसके 0° C ताप के आयतन से $\frac{1}{273}$ वें भाग की वृद्धि होती है। अत: यदि 0° तथा t° C पर किसी गैस का आयतन क्रमश: V_0 तथा V_t हो, तो

$$V_t = V_0 + \frac{t}{273.15} V_0$$

$$\Rightarrow V_t = V_0\left(1+\frac{t}{273.15}\right)$$

$$\Rightarrow V_t = V_0\left(\frac{273.15+t}{273.15}\right) \quad (5.6)$$

इस स्थिति में हम ताप के एक नए मापक्रम को इस प्रकार निर्धारित करते हैं कि नए मापक्रम में t°C को $T_t = 273.15 + t$ तथा 0°C को $T_0 = 273.15$ द्वारा दिया जाता है। इस नए ताप मापक्रम को **केल्विन ताप मापक्रम** अथवा **परम ताप (Absolute Temperature) मापक्रम** कहते हैं।

अतः सेल्सियस मापक्रम पर 0^oC; परमताप मापक्रम पर 273.15 K के बराबर होता है। ध्यान देने योग्य तथ्य यह है कि **परम ताप मापक्रम में ताप को लिखते समय डिग्री के चिह्न का प्रयोग नहीं लिया जाता है।** केल्विन मापक्रम को **ताप का ऊष्मागतिक मापक्रम** भी कहते हैं। इसका उपयोग प्रत्येक वैज्ञानिक कार्य में किया जाता है।

अतः सेल्सियस मापक्रम से केल्विन मापक्रम प्राप्त करने के लिए हम 273 (अधिक परिशुद्ध रूप में 273.15) जोड़ देते हैं। यदि समीकरण 5.6 में हम $T_t = 273.15 + t$ तथा $T_0 = 273.15$ लिखें, तो निम्नलिखित संबंध प्राप्त होता है–

$$V_t = V_0 \frac{T_t}{T_0}$$

$$\Rightarrow \frac{V_t}{V_0} = \frac{T_t}{T_0} \quad (5.7)$$

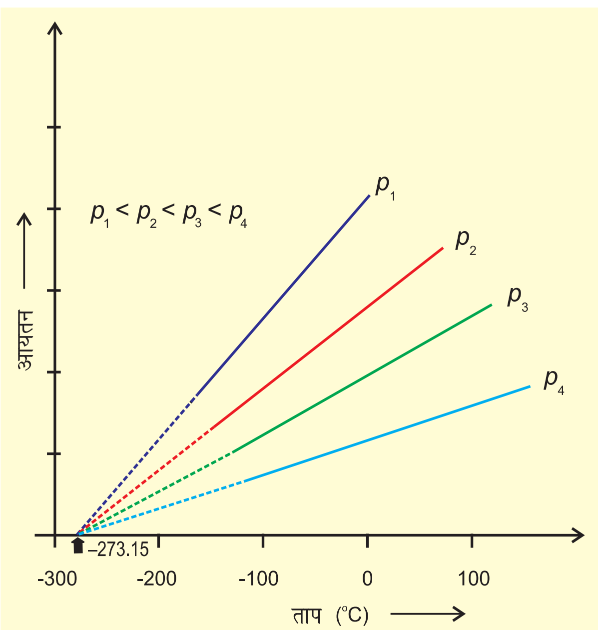
अतः एक सामान्य समीकरण इस प्रकार लिखा जाता है–

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (5.8)$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

$$\frac{V}{T} = \text{स्थिरांक} = k_2 \quad (5.9)$$

अतः $$V = k_2 T \quad (5.10)$$



चित्र 5.6 आयतन एवं ताप (°C) के मध्य आरेख

स्थिरांक k_2 का मान गैस की मात्रा, गैस के दाब तथा वह इकाई (जिसमें आयतन V व्यक्त किया गया है) से निर्धारित किया जाता है।

समीकरण (5.10) चार्ल्स के नियम का गणितीय रूप है, जो व्यक्त करता है कि **स्थिर दाब पर एक गैस की निश्चित मात्रा का आयतन उसके परम ताप के समानुपाती होता है।** चार्ल्स ने पाया कि दिए गए दाब पर ताप (सेल्सियस में) तथा आयतन के मध्य ग्राफ सरल रेखा में होता है। इन्हें शून्य आयतन तक बढ़ाने पर प्रत्येक रेखा ताप अक्ष के –273.15 °C पर अंतः खंड बनाती है। विभिन्न दाब पर रेखाओं का ढाल भिन्न प्राप्त होता है, परंतु शून्य आयतन पर प्रत्येक रेखा ताप-अक्ष पर –273.15 °C पर मिलती है (चित्र 5.6)।

ताप तथा आयतन के मध्य ग्राफ की प्रत्येक रेखा को **समदाब** कहते हैं। यदि समीकरण 5.6 में t के मान को –273.15 °C द्वारा व्यक्त करें, तो चार्ल्स के प्रेक्षणों को व्यक्त किया जा सकता है। हम देखते हैं कि किसी गैस का आयतन –273.15 °C पर शून्य हो जाता है। इसका तात्पर्य यह है कि गैस का अस्तित्व नहीं रहता है। वास्तव में इस ताप पर पहुँचने से पूर्व ही प्रत्येक गैस द्रवित हो जाती है। वह न्यूनतम काल्पनिक ताप, जिसपर गैस शून्य आयतन घेरती है, को **परम शून्य (Absolute Zero)** कहते हैं। बहुत कम दाब तथा उच्च ताप पर प्रत्येक गैस 'बॉयल के नियम' का पालन करती है।

उदाहरण 5.2

प्रशांत महासागर में एक जहाज चलाते समय ताप 23.4°C पर एक गुब्बारे को 2L वायु से भरा गया। जब जहाज हिंद महासागर, जहाँ ताप 26.1°C पर पहुँचता है, में पहुँचेगा, तब गुब्बारे का आयतन क्या होगा ?

हल

$V_1 = 2$ L $\quad T_2 = 26.1 + 273$

$T_1 = (23.4 + 273)$ K $= 299.1$ K

$= 296.4$ K

चार्ल्स के नियमानुसार

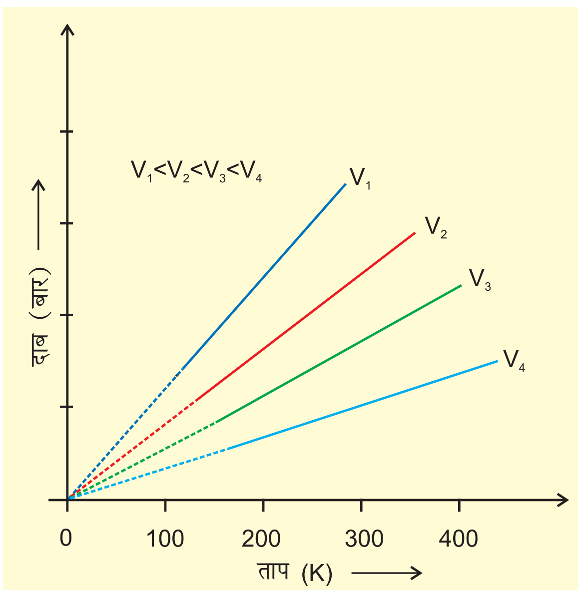
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow V_2 = \frac{2\ \text{L} \times 299.1\text{K}}{296.4\text{K}} = 2\ \text{L} \times 1.009 = 2.018\ \text{L}$$

5.5.3 गै-लुसैक नियम (दाब-ताप संबंध)

स्वचालित वाहनों के टायरों में दाब प्रायः समान रहता है, परंतु गरमी के दिनों में यह अत्यधिक बढ़ जाता है। यदि दाब को अच्छी तरह समायोजित नहीं किया जाए, तो टायर फट जाएगा। सर्दी के दिनों में हम पाते हैं कि वाहन के टायर में दाब काफी कम हो जाता है। ताप एवं दाब के मध्य गणितीय संबंध को जोसेफ गै-लुसैक ने प्रतिपादित किया, जिसे **गै-लुसैक नियम** कहा जाता है। इसके अनुसार– **"स्थिर आयतन पर किसी निश्चित मात्रा वाली गैस का दाब उसके आयतन के समानुपाती होता है।"** गणितीय रूप में–

$$\frac{V}{T} = \text{स्थिरांक} = k_3$$



चित्र 5.7 : एक गैस के दाब तथा ताप (K) के मध्य आरेख (सम-आयतनी आरेख)

इस संबंध को बॉयल के नियम या चार्ल्स के नियम द्वारा भी निरूपित किया जा सकता है। स्थिर मोलर आयतन पर दाब तथा ताप (केल्विन) के मध्य आरेख को चित्र 5.7 में दर्शाया गया है। इसकी प्रत्येक रेखा को 'समायतनी' कहते हैं।

5.5.4 आवोगाद्रो नियम (आयतन-मात्रा संबंध)

सन् 1811 में इटली के वैज्ञानिक आवोगाद्रो ने डाल्टन का परमाणु सिद्धांत तथा गै-लुसैक संयुक्त आयतन सिद्धांत के संयुक्त निष्कर्ष से एक परिकल्पना दी, जिसे 'आवोगाद्रो नियम' के रूप में जाना जाता है। इसके अनुसार– **ताप तथा दाब की समान परिस्थितियों में समान आयतनवाली गैसों में समान संख्या में अणु होते हैं।** इसका तात्पर्य यह है कि जब ताप एवं दाब स्थिर रहता है, तो गैस का आयतन उसके अणुओं की संख्या पर या अन्य शब्दों में गैस की मात्रा पर निर्भर करता है।

गणितीय रूप में हम लिख सकते हैं–

$V \propto n$ (जहाँ n गैस के मोलों की संख्या है)

$$V = K_4 n \qquad (5.11)$$

एक मोल गैस में अणुओं की संख्या 6.023×10^{23} निर्धारित की गई है, जिसे 'आवोगाद्रो स्थिरांक' कहते हैं। यह वही संख्या है, जिसकी व्याख्या एकक 1 में मोल की परिभाषा के संदर्भ में हमने की है।

चूँकि गैस का आयतन मोलों की संख्या के समानुपाती होता है, अतः प्रत्येक गैस का एक मोल, मानक ताप एवं दाब (STP)*, जिसका तात्पर्य 273.15 K तथा 1 bar (10^5 Pascal) होता है, समान आयतन रखता है। STP पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.7 L mol^{-1} होता है। कुछ गैसों का मोलर आयतन सारणी 5.2 में दिया गया है–

सारणी 5.2 : 273.15 K तथा 1 bar (STP) पर कुछ गैसों का लिटर प्रति मोल में मोलर-आयतन

ऑर्गन	22.37
कार्बन डाइऑक्साइड	22.54
डाइनाइट्रोजन	22.69
डाइऑक्सीजन	22.69
डाइहाइड्रोजन	22.72
आदर्श गैस	22.71

एक गैस के मोलों की संख्या की गणना इस प्रकार की जा सकती है–

$$n = \frac{m}{M} \qquad (5.12)$$

जहाँ m = अन्वेषण के दौरान गैस का द्रव्यमान तथा मोलर द्रव्यमान है, अतः

$$V = k_4 \frac{m}{M} \qquad (5.13)$$

* STP-प्रारंभ में STP की परिभाषा 0° से. तथा 1 Bar पर थी। इस परिभाषा के अनुसार STP पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 22.4138 Litre mol^{-1} होता है।

मानक परिवेश ताप एवं दाब (SATP) की परिस्थितियाँ कुछ वैज्ञानिक कार्यों पर लागू होती हैं, जहाँ STP परिस्थितियों से तात्पर्य 298.15 K तथा 1 Bar (10^5 Pascal) है। अतः, STP (1 बार तथा 298.15 K) पर आदर्श गैस का मोलर आयतन 24.789 Litre mol^{-1} होता है।

समीकरण 5.13 को इस प्रकार पुनर्विन्यासित किया जा सकता है–

$$M = k_4 \frac{m}{V} = k_4 d \qquad (5.14)$$

यहाँ d गैस का घनत्व है। समीकरण 5.14 से हम निष्कर्ष निकालते हैं कि किसी गैस का घनत्व उसके मोलर द्रव्यमान का समानुपाती होता है।

एक गैस, जो बॉयल के नियम, चार्ल्स के नियम तथा आवोगाद्रो के नियम का पूर्णत: पालन करती है, **आदर्श गैस** कहलाती है। यह गैस काल्पनिक है। ऐसा माना जाता है कि एक आदर्श गैस के अणुओं के मध्य बल अंतरा-अणुक बल उपस्थित नहीं होते हैं। वास्तविक गैस केवल कुछ विशेष परिस्थितियों में, जब अन्योन्य बल प्रायोगिक रूप से नगण्य होते हैं, इन नियमों का पालन करती है। अन्य सभी परिस्थितियों में वह आदर्श व्यवहार से विचलन दर्शाती है।

5.6 आदर्श गैस समीकरण

तीन नियमों, जिनका अध्ययन हम अब तक कर चुके हैं, को एक समीकरण के द्वारा जोड़ा जा सकता है। इसे **आदर्श गैस समीकरण** कहते हैं।

स्थिर T तथा n पर $V = \frac{1}{p}$ बॉयल का नियम

स्थिर p तथा n पर $V \propto T$ चार्ल्स का नियम

स्थिर p तथा T पर $V \propto n$ आवोगाद्रो का नियम

अत: $$V \propto \frac{nT}{p} \qquad (5.15)$$

$$V = R\frac{nT}{p} \qquad (5.16)$$

R एक समानुपातिक स्थिरांक है। समीकरण 5.16 को पुनर्विन्यासित करने पर हम पाते हैं कि

$$pV = n\,RT \qquad (5.17)$$

$$R = \frac{pV}{nT} \qquad (5.18)$$

R को 'गैस नियतांक' कहते हैं। यह सभी गैसों के लिए समान होता है। अत: इसे **सार्वत्रिक गैस नियतांक** भी कहते हैं। समीकरण 5.17 को **आदर्श गैस समीकरण** कहते हैं। समीकरण 5.18 दर्शाती है कि R का मान उन इकाइयों पर निर्भर करता है, जिसमें p, V तथा T को मापा जाता है। यदि समीकरण में तीन चर ज्ञात हों, तो चौथे की गणना की जा सकती है। इस समीकरण से हम देखते हैं कि स्थिर ताप एवं दाब पर किसी गैस के n मोल समान आयतन रखते हैं, क्योंकि $V = \frac{nRT}{p}$ यहाँ n, R, T तथा p स्थिर है। जब किसी गैस का व्यवहार आदर्श व्यवहार के समान होता है, तो यह समीकरण किसी भी गैस पर लागू हो सकता है। STP परिस्थितियों में (273.15 K तथा 1 bar दाब) एक मोल आदर्श गैस का आयतन 22.7 Litre mol^{-1} होता है। इन परिस्थितियों में एक मोल आदर्श गैस के R के मान की गणना इस प्रकार की जा सकती है–

$$R = \frac{(10^5\ Pa)(22.71 \times 10^{-3}\ m^3)}{(1 mol)(273.15 K)}$$

$$= \frac{(10^5\ Nm)(22.71 \times 10^{-3}\ m^3)}{(1 mol)(273.15\ K)}$$

$= 8.314\ Pa\ m^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$ (चूँकि 1Nm = 1J)

$= 8.314 \times 10^{-2}\ bar\ L\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$= 8.314\ J\ K^{-1} mol^{-1}$

STP परिस्थितियों (0°C तथा 1 वायुमंडलीय दाब) पर R का मान $= 8.20578 \times 10^{-2}\ L\ atm\ K^{-1} mol^{-1}$ होता है।

आदर्श गैस समीकरण का संबंध इन चार चरों से है। किसी गैस की अवस्था की व्याख्या करता है। अत: इसे **अवस्था समीकरण** भी कहते हैं।

अब आदर्श गैस समीकरण पर पुन: विचार करें। यह चरों के समक्षणिक परिवर्तन के लिए है। यदि किसी निश्चित मात्रा वाली गैस का ताप T_1, आयतन V_1 तथा दाब p_1 से T_2, V_2 तथा p_2 तक परिवर्तित होता है, तो हम लिख सकते हैं कि

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = nR \quad \text{तथा} \quad \frac{p_2V_2}{T_2} = nR$$

$$\Rightarrow \quad \frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} \qquad (5.19)$$

समीकरण 5.19 एक उपयोगी समीकरण है। यदि उपरोक्त छ: चरों में से पाँच चरों के मान ज्ञात हों, तो अज्ञात चर की गणना समीकरण (5.19) द्वारा की जा सकती है। इस समीकरण को **संयुक्त गैस नियम** कहते हैं।

उदाहरण 5.3

25°C तथा 760 mm (Hg) दाब पर एक गैस 600 mL आयतन घेरती है। किसी अन्य स्थान पर, जहाँ ताप 10°C. आयतन 640 mL हो, गैस का दाब क्या होगा?

हल

$p_1 = 760$ mm (Hg), $V_1 = 600$ ml;

$T_1 = 25 + 273 = 298$ K

$V_2 = 640$ mL, $T_2 = 10 + 273 = 283$ K

संयुक्त गैस नियम के अनुसार $\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$

$$\Rightarrow p_2 = \frac{p_1V_1T_2}{T_1V_2}$$

$$\Rightarrow p_2 = \frac{(760\,\text{mm Hg})\times(600\,\text{mL})\times(283\,\text{K})}{(640\,\text{mL})\times(298\,\text{K})}$$

$p_2 = 676.6$ mm (Hg)

5.6.1 गैसीय पदार्थ का घनत्व एवं मोलर द्रव्यमान

आदर्श गैस समीकरण का पुनर्विन्यास करने पर हम पाते हैं कि

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

n को $\frac{m}{M}$ से प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं कि

$$\frac{m}{MV} = \frac{p}{RT} \quad (5.20)$$

$$\frac{d}{M} = \frac{p}{RT} \text{ (जहाँ d घनत्व है)} \quad (5.21)$$

समीकरण (5.21) को पुनर्व्यवस्थित करने पर हम एक गैस के मोलर द्रव्यमान की गणना करने के लिए निम्नलिखित संबंध प्राप्त करते हैं —

$$M = \frac{dRT}{p} \quad (5.22)$$

5.6.2 डाल्टन का आंशिक दाब का नियम

इस नियम को जॉन डॉल्टन ने सन् 1801 में प्रतिपादित किया। इसके अनुसार **अन्योन्य क्रिया से विहीन गैसों के मिश्रण का कुल दाब प्रत्येक गैस के आंशिक दाब के योग के बराबर होता है।** अर्थात् वह दाब जब इन गैसों को ताप की समान परिस्थितियों में, समान आयतन वाले पात्र में पृथक्-पृथक् बंद किया जाता है, प्रत्येक गैस द्वारा उत्पन्न किए गए दाब को **आंशिक दाब** कहते हैं। गणितीय रूप में–

$$p_{\text{कुल}} = p_1+p_2+p_3+\ldots\ldots \text{(स्थिर T, V पर)} \quad (5.23)$$

जहाँ $p_{\text{कुल}}$ गैसों के मिश्रण का कुल दाब है तथा p_1, p_2, p_3 गैसों के आंशिक दाब हैं।

गैसों को सामान्यत: जल के ऊपर एकत्र किया जाता है। अत: ये नम होती हैं। नमीयुक्त गैस, जिसमें जलवाष्प भी होती है, के वाष्पदाब में से जलवाष्पदाब घटाने पर शुष्क गैस के दाब की गणना की जा सकती है। जलवाष्प द्वारा लगाए जानेवाले दाब को 'जलीय तनाव' कहते हैं। विभिन्न ताप पर जल के जलीय तनाव को सारणी 5.3 में दिया गया है।

$$p_{\text{शुष्क गैस}} = p_{\text{कुल}} - \text{जलीय तनाव} \quad (5.24)$$

सारणी 5.3 विभिन्न ताप पर जल का जलीय तनाव (वाष्प-दाब)

ताप/K	दाब/bar	ताप/K	दाब/बार
273.15	0.0060	295.15	0.0260
283.15	0.0121	297.15	0.0295
288.15	0.0168	299.15	0.0331
291.15	0.0204	301.15	0.0372
293.15	0.0230	303.15	0.0418

मोल अंश के रूप में आंशिक दाब—माना ताप T पर V आयतनवाले पात्र में तीन गैसें, जिनका आंशिक दाब क्रमश: p_1, p_2, तथा p_3 है, रखी गई हैं, तो

$$p_1 = \frac{n_1RT}{V} \quad (5.25)$$

$$p_2 = \frac{n_2RT}{V} \quad (5.26)$$

$$p_3 = \frac{n_3RT}{V} \quad (5.27)$$

जहाँ n_1, n_2, तथा n_3 इन गैसों के मोलों की संख्या हैं

$$p_{\text{कुल}} = p_1 + p_2 + p_3$$

$$= n_1\frac{RT}{V} + n_2\frac{RT}{V} + n_3\frac{RT}{V}$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3)\frac{RT}{V} \quad (5.28)$$

p_1 को $p_{\text{कुल}}$ से भाग देने पर हम पाते हैं कि–

$$\frac{p_1}{p_{\text{total}}} = \left(\frac{n_1}{n_1+n_2+n_3}\right)\frac{RTV}{RTV}$$

$$= \frac{n_1}{n_1+n_2+n_3} = \frac{n_1}{n} = x_1$$

जहाँ $n = n_1 + n_2 + n_3$

x_1 को पहली गैस का मोल अंश कहते हैं।

अतः $p_1 = x_1\, p_{कुल}$

इसी प्रकार अन्य दो गैसों के लिए हम लिख सकते हैं–

$p_2 = x_2\, p_{कुल}$ तथा $p_3 = x_3\, p_{कुल}$

अतः एक सामान्य समीकरण को इस प्रकार लिखा जा सकता है–

$$p_i = x_i\, p_{कुल} \qquad (5.29)$$

जहाँ p_i तथा x_i, i गैस के क्रमशः आंशिक दाब और मोल अंश हैं। यदि गैसों के मिश्रण का कुल दाब ज्ञात हो, तो समीकरण 5.29 के द्वारा प्रत्येक गैस से उत्पन्न आंशिक दाब को ज्ञात किया जा सकता है।

उदाहरण 5.4

एक नीऑन-डाइऑक्सीजन मिश्रण में 70.6 ग्राम डाइऑक्सीजन तथा 167.5 ग्राम नीऑन है, यदि गैसों के मिश्रण का कुल दाब 25 bar हो, तो मिश्रण में नीऑन तथा डाइऑक्सीजन का आंशिक दाब क्या होगा?

हल

$$\text{डाइऑक्सीजन के मोलों की संख्या} = \frac{70.6\,g}{32\,g\,mol^{-1}}$$

$$= 2.21\,mol$$

$$\text{नीऑन के मोलों की संख्या} = \frac{167.5g}{20g mol^{-1}}$$

$$= 8.375\,mol$$

$$\text{डाइऑक्सीजन के मोल अंश} = \frac{2.21}{2.21 + 8.375}$$

$$= \frac{2.21}{10.585} = 0.21$$

$$\text{नीऑन के मोल अंश} = \frac{8.29}{10.50} = 0.79$$

अन्य रूप में नीऑन का मोल अंश = $1 - 0.21 = 0.79$

गैस का आंशिक दाब = मोल अंश × कुल दाब

ऑक्सीजन का आंशिक दाब

$= 0.21 \times 25$ (bar) $= 5.25$ (bar)

नीऑन का आंशिक दाब

$= 0.79 \times 25$ (bar) $= 19.75$ (bar)

5.7 गैसों का अणुगतिक सिद्धांत

यहाँ हमने अनेक नियमों (बॉयल नियम, चार्ल्स नियम आदि) का अध्ययन किया जो वैज्ञानिकों द्वारा दिए गए प्रायोगिक तथ्यों का संक्षिप्त कथन है। इन वैज्ञानिक विधियों का प्रयोग सावधानीपूर्वक करने पर हम पाते हैं कि कोई निकाय विभिन्न परिस्थितियों में कैसे व्यवहार करता है। जब प्रायोगिक तथ्य स्थापित हो जाते हैं, तब वैज्ञानिक यह जानने के लिए उत्सुक रहते हैं कि निकाय इस प्रकार का व्यवहार क्यों करता है? उदाहरणार्थ — गैस नियम बताते हैं कि जब दाब बढ़ाया जाता है, तब गैस संपीडित होती हैं, परंतु हमें यह भी जानना चाहिए कि जब गैस संपीडित की जाती है, तब उसके आण्विक स्तर पर क्या होता है? इन प्रश्नों के उत्तर देने के लिए एक सिद्धांत बनाया गया। यह सिद्धांत हमारे अवलोकनों को अच्छी तरह समझने में एक मॉडल का कार्य करता है। वह सिद्धांत, जो गैसों के व्यवहार का स्पष्टीकरण देता है, 'गैसों का अणुगति सिद्धांत' कहलाता है। यह परमाण्वीय तथा आण्विक सिद्धांत का प्रसार है।

गैसों के अणुगति सिद्धांत के प्रमुख अभिगृहीत नीचे दिए गए हैं। ये अभिगृहीत उन अणु तथा परमाणुओं से संबंधित हैं, जिनको देखा नहीं जा सकता है। अतः ये सिद्धांत गैसों के सूक्ष्मदर्शी प्रतिरूप हैं। गैसों के अणुगति सिद्धांत पर आधारित गणनाएँ तथा अनुमान इनके प्रायोगिक प्रेक्षणों के अनुरूप होते हैं तथा इस मॉडल के संशुद्ध रूप को स्थापित करते हैं —

गैस अधिक संख्या में समरूप कणों (परमाणु या अणु) से मिलकर बनी होती है। ये कण इतने छोटे-छोटे तथा इतने दूर-दूर होते हैं कि गैस-अणुओं का कुल आयतन उनके मध्य के रिक्त स्थान की तुलना में नगण्य होता है। यह अभिगृहीत गैसों की उच्च संपीड्यता को व्यक्त करता है।

सामान्य ताप एवं दाब पर गैस-कणों के मध्य कोई आकर्षण बल नहीं होता है। इस अभिगृहीत का आधार यह है कि गैस प्रसारित होकर उनके लिए उपलब्ध स्थान को पूर्णतः घेर लेती है तथा सामान्य ताप एवं दाब पर द्रवीकृत नहीं होती है।

गैस के कण लगातार गतिक अवस्था में रहते हैं। यदि वे कण स्थिर अवस्था में होते, तो गैसें एक निश्चित आकृति ग्रहण कर लेतीं, परंतु ऐसा प्रेक्षित होता नहीं है।

गैस के कण प्रत्येक संभव दिशा में सीधी रेखा में गमन करते रहते हैं। अपनी गति के दौरान ये आपस में अथवा पात्र की दीवार से टकराते रहते हैं। गैस के द्वारा उत्पन्न दाब, पात्र की

दीवारों पर गैस के अणुओं द्वारा किए गए प्रहारों का परिणाम होता है।

गैस के अणुओं के मध्य संघट्ट पूर्णत: प्रत्यास्थ होती है। इसका तात्पर्य यह है कि संघट्ट के पूर्व एवं पश्चात् अणुओं की ऊर्जा समान रहती है। संघट्ट में अणुओं के मध्य ऊर्जा का विनिमय हो सकता है, अर्थात् विशिष्ट अणु की ऊर्जा में परिवर्तन हो सकता है, परंतु कुल ऊर्जा स्थिर बनी रहती है। यह अभिगृहीत इस तथ्य पर आधारित है कि गैस का स्वत: शीतलन या ऊष्मन नहीं होता है। यदि गैस के अणुओं की गति रुक जाए, तो वे एकत्र हो जाएँगे, जो वास्तविक प्रेक्षण के विपरीत या प्रतिकूल होगा।

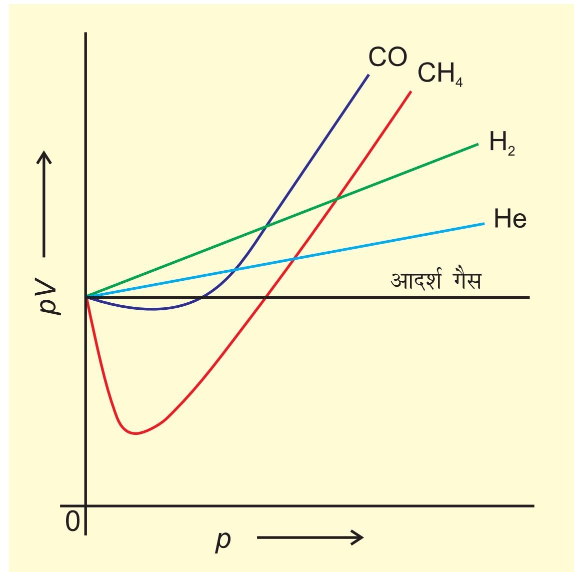
किसी भी समय गैस के विभिन्न कणों का वेग भिन्न-भिन्न होता है। फलस्वरूप विभिन्न गतिज ऊर्जाएँ होती हैं। यह तथ्य सही प्रतीत होता है, क्योंकि जैसे ही अणु संघट्ट करते हैं, वैसे ही उनके वेगों में परिवर्तन हो जाता है। यदि सभी अणुओं के प्रारंभिक वेग समान हों, तो भी संघट्ट के उपरांत उनकी एकरूपता समाप्त हो जाती है। परिणामत: उनके वेग भिन्न-भिन्न हो जाते हैं। यह वेग लगातार परिवर्तित होता रहता है। इसके बावजूद निश्चित ताप पर वेगों का वितरण समान बना रहता है।

यदि एक अणु में विभिन्न वेग होते हैं, तो उसकी विभिन्न गतिज ऊर्जाएँ होंगी। ऐसी परिस्थितियों में हम केवल औसत गतिज ऊर्जा की बात कर सकते हैं। अणुगति सिद्धांत में ऐसा माना गया है कि गैस के अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा उसके परम ताप के समानुपाती होती है। ऐसा देखा गया है कि ताप बढ़ाने पर गैस का प्रसार होता है एवं यदि आयतन स्थिर रखा जाए, तो दाब बढ़ता है (चार्ल्स तथा गै-लुसैक का नियम)। गैस को गरम किए जाने पर कणों की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है, जिससे ये पात्र की दीवार पर अधिक तेजी से प्रहार करते हैं। फलत: अधिक दाब उत्पन्न होता है।

गैसों का अणुगति सिद्धांत सैद्धांतिक रूप से दाब-आयतन के मध्य संबंध तथा गैसों के नियम (जिनका अध्ययन हम पूर्व खंडों में कर चुके हैं) को प्रतिपादित करता है।

5.8 आदर्श व्यवहार से विचलन

गैसों का सैद्धांतिक प्रतिरूप प्रायोगिक अवलोकनों के संगत है। कठिनाई तब उत्पन्न होती है, जब हम यह जानने का प्रयास करते हैं कि $pV = nRT$ का संबंध कब तक गैसों के ताप-दाब-आयतन के मध्य संबंध को बनाए रखता है। इस तथ्य का पता लगाने के लिए हम गैसों के pV को p के विरुद्ध आरेख खींचते हैं। बॉयल के नियमानुसार, स्थिर ताप पर pV स्थिर होना चाहिए तथा pV और p के मध्य आरेख में सीधी रेखा (जो अक्ष के समानांतर है) प्राप्त होनी चाहिए। चित्र 5.8, 273 K पर विभिन्न गैसों के इस प्रकार के आरेख (जो वास्तविक आँकड़ों पर आधारित हैं) को दर्शाता है।

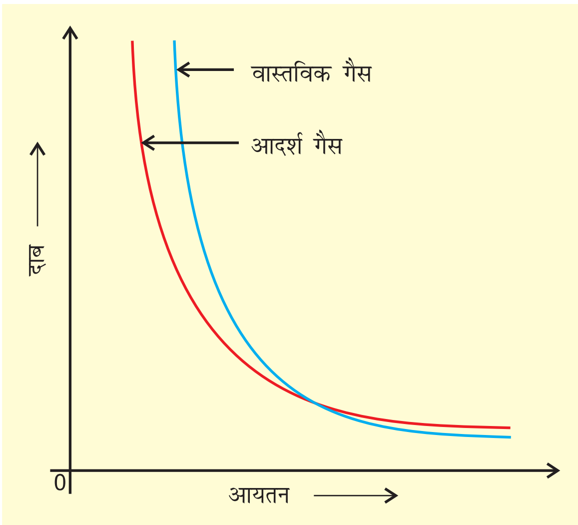


चित्र 5.8 आदर्श गैस तथा वास्तविक गैस के लिए pV तथा p के मध्य आरेख

यह आसानी से देखा जा सकता है कि स्थिर ताप पर वास्तविक गैसों के लिए pV तथा p के मध्य आरेख में सीधी रेखा प्राप्त नहीं होती है। इसमें आदर्श व्यवहार से स्पष्ट विचलन दिखाई देता है तथा दो प्रकार के वक्र दिखाई देते हैं। इस वक्र में डाइहाइड्रोजन तथा हीलियम के लिए दाब बढ़ाने पर pV का मान भी बढ़ता जाता है। कार्बन मोनोऑक्साइड तथा मेथेन के लिए द्वितीय प्रकार का वक्र मिलता है। इस प्रकार के वक्र में प्रारंभ में आदर्श व्यवहार से ऋणात्मक विचलन मिलता है। दाब बढ़ाने पर प्रारंभ में pV का मान कम होकर, न्यूनतम स्तर तक पहुँचता है, फिर बढ़ता है और आदर्श गैस की रेखा को पार करके लगातार धनात्मक विचलन दर्शाता है। अत: प्रेक्षित होता है कि वास्तविक गैसें बॉयल नियम, चार्ल्स नियम तथा आवोगाद्रो नियम का पूर्ण: पालन सभी स्थितियों में नहीं करती हैं।

जब दाब-आयतन आरेख खींचा जाता है, तब आदर्श व्यवहार से विचलन आभासी हो जाता है। वास्तविक गैसों के लिए दाब-आयतन आरेख के प्रायोगिक आँकड़े तथा आदर्श गैस के लिए बॉयल के नियमानुसार सैद्धांतिक रूप की गणनाएँ

संपाती होनी चाहिए। चित्र 5.9 में यह आरेख दिखाए हैं। उच्च दाब पर मापित आयतन परिकलित आयतन से अधिक होता है, जबकि निम्न दाब पर मापित तथा परिकलित आयतन एक-दूसरे के समीप होते हैं।



***चित्र 5.9** आदर्श गैस तथा वास्तविक गैस के लिए दाब-आयतन के मध्य आरेख*

ऐसा देखा गया कि वास्तविक गैसें सभी परिस्थितियों में बॉयल, चार्ल्स तथा आवोगाद्रो के नियम का पूर्ण पालन नहीं करती हैं। अब दो प्रश्न उभरते हैं–

(i) गैस आदर्श व्यवहार से विचलन क्यों दर्शाती है?

(ii) वे कौन सी परिस्थितियाँ हैं, जो गैस को आदर्शत्व से विचलित करती हैं?

यदि हम गैसों के अणु-गति सिद्धांत की अभिधारणा पर पुनर्विचार करें, तो हमें इन प्रश्नों का उत्तर मिल जाएगा। हम पाते हैं कि अणु-गति सिद्धांत की दो कल्पनाएँ सही नहीं हैं। वे हैं–

(क) गैस के अणुओं के मध्य कोई आकर्षण-बल नहीं होता।

(ख) गैस के अणुओं का आयतन गैस द्वारा घेरे गए आयतन की तुलना में बहुत कम होता है।

अभिधारणा (क) केवल तब सही है, जब गैस कभी भी द्रवीकृत न हो, लेकिन हम जानते हैं कि ठंडी करने पर तथा संपीडित करने पर गैस को द्रवीकृत किया जा सकता है तथा द्रव के अणुओं को संपीडित करना कठिन होता है, अर्थात् प्रतिकर्षण बल इतने प्रभावी होते हैं कि सूक्ष्म आयतन में अणुओं के अपमर्दन का विरोध करते हैं। यदि अभिगृहीत (ख) सही है, तो दाब-आयतन आरेख में वास्तविक गैस के प्रायोगिक आँकड़े तथा बॉयल के नियम पर आधारित सैद्धांतिक परिकलन एक-दूसरे के संपाती होने चाहिए।

वास्तविक गैस आदर्श व्यवहार से विचलन इसलिए दर्शाती हैं, क्योंकि अणु आपस में अन्योन्य क्रिया करते हैं। आकर्षण बल अणुओं को पास-पास लाने का प्रयास करते हैं, जबकि प्रतिकर्षण बल अणुओं को एक-दूसरे से दूर करने का प्रयास करते हैं। उच्च दाब पर गैस के अणु पूर्ण प्रतिघात के साथ पात्र की दीवार से नहीं टकराते हैं, क्योंकि आण्विक आकर्षण बल के कारण वे पीछे की ओर अन्य अणुओं के साथ आकर्षण बल महसूस करते हैं। यह गैस के अणुओं द्वारा पात्र की दीवार पर उत्पन्न दाब को प्रभावित करता है। अतः वास्तविक गैस के द्वारा उत्पन्न दाब आदर्श गैस के दाब से कम होता है।

$$p_{\text{आदर्श}} = p_{\text{वास्तविक}} + \frac{an^2}{V^2} \qquad (5.30)$$

प्रेक्षित दाब, संशोधित पद

यहाँ a एक स्थिरांक है।

इस स्थिति में प्रतिकर्षण बल भी सार्थक हो जाते हैं। प्रतिकर्षण अन्योन्य क्रियाएँ लघु मात्रा में होती हैं तथा जब अणु एक-दूसरे के लगभग संपर्क में होते हैं, तब ये सार्थक हो जाती हैं। यह स्थिति उच्च दाब पर उत्पन्न होती है। प्रतिकर्षण बल अणुओं को सूक्ष्म, परंतु अभेद्य गोले की भाँति व्यवहार करने के लिए प्रेरित करते हैं। अणुओं के द्वारा घेरा गया आयतन भी सार्थक हो जाता है, क्योंकि अणु V आयतन में विचरण के स्थान पर $(V - nb)$ आयतन में विचरण करने के लिए प्रतिबंधित हो जाते हैं, जहाँ nb गैस के अणुओं द्वारा घेरे गए वास्तविक आयतन के लगभग बराबर है। b एक स्थिरांक है। दाब आयतन के इन संशोधनों को ध्यान में रखते हुए हम समीकरण 5.17 को इस प्रकार लिख सकते हैं–

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (5.31)$$

समीकरण 5.31 को 'वांडरवाल समीकरण' कहते हैं। n गैस के मोलों की संख्या है। a तथा b वांडरवाल स्थिरांक हैं, जिनका मान गैस के चारित्रिक गुणों पर निर्भर करता है। a का मान गैस के अणुओं में अंतरा-अणुक आकर्षण बल का परिमाण है, जो ताप एवं दाब पर निर्भर नहीं करता है।

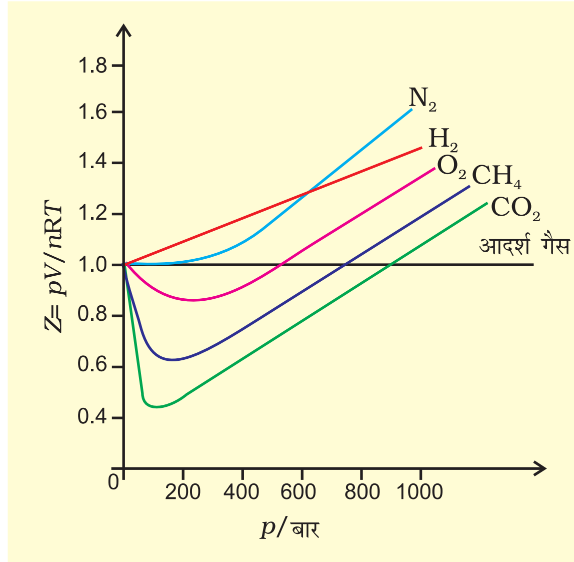
कम ताप पर भी अंतरा-अणुक बल सार्थक हो जाते हैं, क्योंकि अणु कम ऊर्जा से गमन करते हैं, जिससे ये अणु

एक–दूसरे से आकर्षण बल से बंधे होते हैं। वास्तविक गैस तब आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करती है, जब अंतर–अणुक बल प्रायोगिक रूप से नगण्य हो जाए। वास्तविक गैस तब भी आदर्श व्यवहार प्रदर्शित करती है, जब दाब शून्य हो जाए।

आदर्श व्यवहार से विचलन को संपीड्यता कारक Z द्वारा मापा जा सकता है, जो p, V तथा nRT के गुणनफल का अनुपात होता है। गणितीय रूप में

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad (5.32)$$

आदर्श गैसों के लिए $Z = 1$ होता है, क्योंकि सभी ताप एवं दाब पर $pV = nRT$ होता है। Z एवं p के मध्य आरेख खींचने पर सीधी रेखा प्राप्त होती है, जो दाब अक्ष के समानांतर होती है। (चित्र 5.10)। इन गैसों में Z का मान इकाई से विचलित हो जाता है, जो आदर्शत्व से विचलन दर्शाती हैं। निम्नत्व दाब पर लगभग सभी गैसों के लिए $Z \approx 1$ होता है। वे आदर्श गैस की भाँति व्यवहार करती हैं, परंतु उच्च दाब पर सभी गैसों के लिए $Z > 1$ होता है। अर्थात् इन्हें संपीडित करना कठिन होता है। मध्यवर्ती दाब पर $Z < 1$ होता है। अतः **जब गैस द्वारा घेरा गया आयतन बहुत अधिक हो, तो वास्तविक गैस आदर्श गैस की भाँति व्यवहार दर्शाती है, क्योंकि ऐसी स्थिति में अणुओं का आयतन नगण्य माना जा सकता है।** अन्य शब्दों में — जब दाब बहुत निम्न होता है, तो गैस का व्यवहार अधिक आदर्श हो जाता है। किस दाब तक गैस आदर्श नियमों का पालन करेगी, यह गैसों की प्रकृति तथा ताप पर निर्भर करता है। वह ताप, जिसपर कोई वास्तविक गैस पर्याप्त दाब की मात्रा में आदर्श गैस की भाँति व्यवहार करती है, **बॉयल ताप** या **बॉयल बिंदु** कहलाता है। एक गैस का बॉयल बिंदु गैस की प्रकृति पर निर्भर करता है। बॉयल बिंदु से ऊपर वास्तविक गैस आदर्शता से धनात्मक विचलन दर्शाती है तथा Z का मान एक से अधिक होता है। अणुओं के मध्य आकर्षण बल बहुत क्षीण होते हैं। बॉयल बिंदु से नीचे दाब बढ़ाने पर वास्तविक गैसों का Z का मान प्रारंभ में कम होता है तथा पुनः दाब बढ़ाने पर Z का मान लगातार बढ़ता चला जाता है। उपरोक्त व्याख्या से यह स्पष्ट होता है कि उच्च ताप तथा निम्न दाब पर वास्तविक गैस आदर्श व्यवहार दर्शाती है। विभिन्न गैसों के लिए ये परिस्थितियाँ भिन्न–भिन्न होती हैं।



***चित्र 5.10:** कुछ गैसों के संपीड्यता कारक में परिवर्तन*

यदि हम निम्नलिखित व्युत्पन्न को देखें, तो Z के संदर्भ में हमें और अधिक जानकारी प्राप्त होती है।

$$Z = \frac{pV_{\text{वास्तविक}}}{nRT} \quad (5.33)$$

यदि गैस आदर्श व्यवहार दर्शाए, तो

$$V_{\text{आदर्श}} = \frac{nRT}{p}$$

$\frac{nRT}{p}$ के इस मान को समीकरण 5.33 में रखने पर हम पाते हैं कि

$$Z = \frac{V_{\text{वास्तविक}}}{V_{\text{आदर्श}}} \quad (5.34)$$

समीकरण 5.34 से स्पष्ट है कि संपीड्यता गुणांक गैस के वास्तविक मोलर आयतन तथा उसी ताप एवं दाब पर आदर्श गैस के मोलर आयतन का अनुपात होता है। इस खंड में हम अध्ययन करेंगे कि गैसीय तथा द्रव अवस्था में विभेद करना संभव नहीं है तथा कम आयतन और उच्च आण्विक आकर्षण के क्षेत्र में द्रव को गैस की नैरंतर्य अवस्था माना जा सकता है। हम यह भी देखेंगे कि गैसों के द्रवीकरण के लिए उपयुक्त परिस्थितियों के लिए समतापी वक्रों का उपयोग किस प्रकार किया जाता है।

5.9 गैसों का द्रवीकरण

किसी पदार्थ की गैस तथा द्रव अवस्था के लिए दाब–आयतन–ताप संबंधों के पूर्ण आँकड़े प्रथम बार थॉमस ऐन्ड्रूज ने कार्बन डाइऑक्साइड के लिए दिए। उन्होंने विभिन्न तापों पर कार्बन