യൂണിറ്റ് 4

രാസബന്ധനവും തന്മാത്രാഘടനയും

ലക്ഷ്യങ്ങൾ

ഈ യൂണിറ്റ് പഠിക്കുന്നതിലൂടെ

- രാസബന്ധനവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട കോസൽ-ലൂയിസ് സമീപനത്തെക്കുറിച്ച് മനസിലാക്കുവാൻ കഴിയും.
- അഷ്ടകനിയമത്തേയും അതിന്റെ പരിമിതികളേയും വിശദീകരിക്കുവാനും ലഘുതന്മാത്രകളുടെ ലൂയിസ്ഘടനകൾ വരയ്ക്കുവാനും കഴിയും.
- വിവിധയിനം ബന്ധനങ്ങളുടെ രൂപീകരണം വിവരിക്കുവാൻ കഴിയും.
- VSEPR സിദ്ധാന്തം വിശദീകരിക്കുവാനും ലഘുതന്മാത്രകളുടെ ഘടന പ്രവചിക്കുവാനും കഴിയും.
- സഹസംയോജകബന്ധനങ്ങളുടെ രൂപീകരണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട സംയോജകതാബന്ധന സമീപനം വിശദീകരിക്കുവാൻ കഴിയും.
- സഹസംയോജകബന്ധനങ്ങളുടെ ദിശാസ്വഭാവങ്ങൾ പ്രവചിക്കുവാൻ കഴിയും.
- s, p, d ഓർബിറ്റലുകൾ ഉൾപ്പെടുന്ന പലയിനം സങ്കരണങ്ങൾ വിവരിക്കുവാനും ലഘു സഹസംയോജകസംയുക്തങ്ങളുടെ ഘടനകൾ വരയ്ക്കുവാനും കഴിയും.
- സമന്യൂക്ലിയ - ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകളുടെ തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തം വിവരിക്കുവാൻ കഴിയും.
- ഹൈഡ്രജൻബന്ധനം എന്ന ആശയം വിശദമാക്കുവാൻ കഴിയും.

“ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ നിരന്തരം പുതിയ സംയുക്തങ്ങൾ കണ്ടെത്തിക്കൊണ്ടിരിക്കുന്നു. അവയെക്കുറിച്ചുള്ള വസ്തുതകൾ അനുക്രമമായി ചിട്ടപ്പെടുത്തുന്നു. നിലവിലുള്ള അറിവിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ അവയെ വിശദീകരിക്കുവാൻ ശ്രമിക്കുന്നു. പുതുതായി കണ്ടെത്തിയ വസ്തുതകളെ വിശദീകരിക്കുവാൻ പഴയ കാഴ്ചപ്പാടുകൾ നവീകരിക്കുകയോ പുതിയ സിദ്ധാന്തങ്ങൾ ആവിഷ്കരിക്കുകയോ ചെയ്യുന്നു.”

ഒന്നോ അതിലധികമോ തരത്തിലുള്ള മൂലകങ്ങൾ ചേർന്നാണ് ദ്രവ്യം ഉണ്ടായിരിക്കുന്നത്. സാധാരണ അവസ്ഥയിൽ ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങൾ ഒഴികെ മറ്റൊരു മൂലകവും പ്രകൃതിയിൽ സ്വതന്ത്രാവസ്ഥയിലുള്ള ആറ്റങ്ങളായി സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നില്ല. എന്നാൽ ഒന്നിലധികം ആറ്റങ്ങൾ ചില സവിശേഷസ്വഭാവങ്ങളോടെ ഒരുമിച്ച് സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. അവയെ തന്മാത്രകൾ എന്നു പറയുന്നു. തീർച്ചയായും ഈ തന്മാത്രകളിൽ ആറ്റങ്ങളെ തമ്മിൽ ചേർത്തുനിർത്തുന്ന ഒരു ബലമുണ്ടായിരിക്കും. **വ്യത്യസ്ത രാസസ്പീഷീസുകളി (chemical species) ലുള്ള വിവിധതരം ഘടകങ്ങളെ (ആറ്റം, അയോൺ തുടങ്ങിയവ) ഒരുമിച്ചു പിടിച്ചുനിർത്തുന്ന ആകർഷണബലത്തെയാണ് രാസബന്ധനം എന്നു പറയുന്നത്.**

വിവിധ രീതികളിൽ വ്യത്യസ്തങ്ങളായ ആറ്റങ്ങൾ സംയോജിക്കുമ്പോഴാണ് രാസസംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നത്. എന്തിനാണ് ആറ്റങ്ങൾ പരസ്പരം സംയോജിക്കുന്നത് എന്ന് ചിന്തിച്ചിട്ടുണ്ടോ? എന്തുകൊണ്ടാണ് ചില മൂലകങ്ങളുടെ ആറ്റങ്ങൾ മാത്രം സംയോജിക്കുന്നത്? എന്തുകൊണ്ടാണ് തന്മാത്രകൾക്ക് നിശ്ചിത ആകൃതി ഉണ്ടായിരിക്കുന്നത്? ഇത്തരം ചോദ്യങ്ങൾക്ക് ഉത്തരം കണ്ടെത്തുന്നതിനായി ശാസ്ത്രജ്ഞന്മാർ പല സിദ്ധാന്തങ്ങളും ആശയങ്ങളും രൂപപ്പെടുത്തിയിട്ടുണ്ട്. കോസൽ-ലൂയിസ് സമീപനം, സംയോജകതാഷെൽ ഇലക്ട്രോൺജോടി വികർഷണസിദ്ധാന്തം [Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)Theory], സംയോജകതാബന്ധനസിദ്ധാന്തം [Valence Bond (VB) Theory] തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തം [Molecular Orbital (MO) Theory] എന്നിവ അവയിൽ ചിലതാണ്. ആറ്റങ്ങളുടെ സംയോജകതയെക്കുറിച്ചും രാസബന്ധനങ്ങളുടെ സ്വഭാവത്തെക്കുറിച്ചും വിശദീകരിക്കുന്ന ഈ സിദ്ധാന്തങ്ങൾക്കെല്ലാം തന്നെ ആറ്റംഘടന, മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം, ആവർത്തനപ്പട്ടിക എന്നീ അടിസ്ഥാനധാരണകളുടെ വികാസവുമായി അഭേദ്യമായ ബന്ധമുണ്ട്. എല്ലാ വ്യൂഹങ്ങളും സ്ഥിരത നേടാൻ ശ്രമി

ക്കുന്നു. ഊർജം കുറച്ചുകൊണ്ട് സ്ഥിരത ആർജിക്കുവാനുള്ള പ്രകൃതിയുടെ മാർഗമാണ് രാസബന്ധനം.

4.1. രാസബന്ധനത്തോടുള്ള കോസൽ– ലൂയിസ് സമീപനം (Kossel-Lewis Approach)

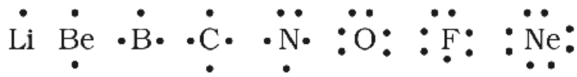
ഇലക്ട്രോണുകളെ അടിസ്ഥാനമാക്കി രാസബന്ധനത്തെ വിശദീകരിക്കുവാൻ പല ശ്രമങ്ങളും നടന്നിട്ടുണ്ട്. എന്നാൽ, ഇതിന് ഒരു തൃപ്തികരമായ വിശദീകരണം 1916-ൽ ലൂയിസ്, കോസൽ എന്നിവർ പ്രത്യേകം പ്രത്യേകം നൽകിയതാണ്. ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങളുടെ നിഷ്ക്രിയതയെ അടിസ്ഥാനമാക്കി സംയോജകതയെ യുക്തിപരമായും ആദ്യമായും വിശദീകരിച്ചത് അവരാണ്.

ലൂയിസ്, ഒരു ആറ്റത്തിലെ ന്യൂക്ലിയസിനേയും ആന്തരികഇലക്ട്രോണുകളേയും ചേർത്ത് കെർണൽ എന്നു വിളിച്ചു. ഈ കെർണലിന് പോസിറ്റീവ് ചാർജാണെന്നും ഇതിന് ചുറ്റുമായി ഒരു ക്യൂബിന്റെ 8 മൂലകളിലായി ബാഹ്യതമഇല്ക്ട്രോണുകളെ ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നതായും അദ്ദേഹം സങ്കൽപ്പിച്ചു. ആയതിനാൽ ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ ബാഹ്യതമഷെല്ലിന് പരമാവധി 8 ഇലക്ട്രോണുകൾ മാത്രമേ ഉൾക്കൊള്ളുവാൻ കഴിയുകയുള്ളൂ. സോഡിയംആറ്റത്തിന്റെ ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ ഒരു ഇലക്ട്രോൺ മാത്രമുള്ളതിനാൽ ക്യൂബിന്റെ ഏതെങ്കിലും ഒരു മൂലയിൽ മാത്രമേ ഇലക്ട്രോൺ ഉൾക്കൊള്ളുന്നുള്ളൂ. എന്നാൽ ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങളിൽ ക്യൂബിന്റെ 8 മൂലകളും ഇലക്ട്രോണുകളെക്കൊണ്ടു നിറയുന്നു. ഈ അഷ്ടക ഇലക്ട്രോൺ സംവിധാനം സ്ഥിരതയുള്ള ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ആറ്റങ്ങൾ സ്ഥിരത കൈവരിക്കുന്നതിനായി അഷ്ടകം പൂർത്തിയാക്കുന്നത് രാസബന്ധനത്തിലൂടെയാണെന്ന് ലൂയിസ് പ്രസ്താവിച്ചു. സോഡിയത്തിന്റേയും ക്ലോറിന്റേയും കാര്യത്തിൽ ഇത് സാധ്യമാകുന്നത് ഒരു ഇലക്ട്രോൺ കൈമാറ്റം ചെയ്യുമ്പോഴാണ്. അതായത്, സോഡിയം ഒരു ഇല്കട്രോൺ ക്ലോറിന് വിട്ടുകൊടുക്കും. അപ്പോൾ സോഡിയം Na^{-} അയോണായും ക്ലോറിൻ Cl അയോണായും മാറും. H_2, F_2, Cl_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളുടെ കാര്യത്തിൽ രാസബന്ധനം നടക്കുന്നത് ആറ്റങ്ങൾ ഇല്ക്ട്രോണുകളെ പങ്കുവയ്ക്കുന്നതിലൂടെയാണ്. ഈ പ്രക്രിയയിലൂടെ ഓരോ ആറ്റവും ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ അഷ്ടക ഇല്കട്രോൺ സംവിധാനം കൈവരിക്കുന്നു.

ലൂയിസ് പ്രതീകങ്ങൾ (Lewis symbols)

ഒരു തന്മാത്രയുണ്ടാകുമ്പോൾ അതിലെ ആറ്റങ്ങളിലെ ആന്തരികഷെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോണുകൾ രാസബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെടുന്നില്ലെന്നും ബാഹ്യതമഷെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോണുകൾ മാത്രമേ സംയോജനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുകയുള്ളൂവെന്നും നമുക്ക് അറിവുള്ളതാണ്. രാസസംയോജനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്ന ഈ ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോണുകളെയാണ് **സംയോജകഇലക്ട്രോണുകൾ** (valence electrons) എന്നു പറയുന്നത്. ഒരു ആറ്റത്തിലെ സംയോജകഇലക്ട്രോണുകളെ ആ ആറ്റത്തിന്റെ പ്രതീകത്തിനു ചുറ്റുമായി കുത്തുകൾ (dot) ഉപയോഗിച്ച് ചിത്രീകരിക്കുന്ന രീതി ആദ്യമായി അവലംബിച്ചത് ജി.എൻ.ലൂയിസ് എന്ന അമേരിക്കൻ രസതന്ത്രജ്ഞനാണ്. ഇതിനെ **ലൂയിസ് പ്രതീകം** എന്നാണ് വിളിക്കുന്നത്. ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ രണ്ടാമത്തെ പീരിയഡിലെ മൂലകങ്ങളുടെ ലൂയിസ് പ്രതീകങ്ങൾ ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്നു.



ലൂയിസ് പ്രതീകങ്ങളുടെ പ്രാധാന്യം

ലൂയിസ് പ്രതീകങ്ങളിലുള്ള ഡോട്ടുകൾ ആറ്റങ്ങളിലെ സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനാൽ ഈ ഡോട്ടുകളുടെ എണ്ണം ഉപയോഗിച്ച് ഒരു മൂലകത്തിന്റെ **ഗ്രൂപ്പ്സംയോജകത** വളരെ എളുപ്പത്തിൽ കണക്കാക്കുവാൻ കഴിയും. ഗ്രൂപ്പ് സംയോജകത = ഡോട്ടുകളുടെ എണ്ണം അല്ലെങ്കിൽ 8 – ഡോട്ടുകളുടെ എണ്ണം.

രാസബന്ധനവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട് കോസൽ ചുവടെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വസ്തുതകൾ അവതരിപ്പിച്ചു:

- ആവർത്തനപ്പട്ടികയിൽ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി ഏറ്റവും കൂടിയ ഹാലൊജനുകളേയും (ഗ്രൂപ്പ് 17) ഇലക്ട്രോപോസിറ്റിവിറ്റി ഏറ്റവും കൂടിയ ആൽക്കലി ലോഹങ്ങളേയും (ഗ്രൂപ്പ് 1) തമ്മിൽ വേർതിരിക്കുന്നത് ഉൽകൃഷ്ടമൂലകങ്ങളാണ്.
- ഒരു ഹാലൊജൻ ആറ്റം ഒരു ഇലക്ട്രോൺ നേടുമ്പോൾ നെഗറ്റീവ് അയോണും ഒരു ആൽക്കലി ലോഹആറ്റം ഒരു ഇലക്ട്രോൺ വിട്ടുകൊടുക്കുമ്പോൾ പോസിറ്റീവ് അയോണും ഉണ്ടാകുന്നു.
- അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന നെഗറ്റീവ് അയോണും പോസിറ്റീവ് അയോണും സ്ഥിരതയുള്ള, ഉൽകൃഷ്ടവാതക ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം കൈവരിക്കുന്നു. ഹീലിയം ഒഴികെയുള്ള ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങളിൽ $ns^2\ np^6$ എന്ന ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസമുള്ള സ്ഥിരതയുള്ള അഷ്ടകസംവിധാനമുണ്ട്. (ഹീലിയത്തിന് 2 ഇലക്ട്രോൺ സംവിധാനം (ദ്വികം) മാത്രമേയുള്ളൂ).

- ഈ നെഗറ്റീവ് അയോണുകളും പോസിറ്റീവ് അയോണുകളും സ്ഥിതവൈദ്യുത (electrostatic) ആകർഷണത്തിലൂടെ സ്ഥിരത നേടുന്നു.

ഉദാഹരണമായി, സോഡിയംആറ്റവും ക്ലോറിൻ ആറ്റവും സംയോജിച്ച് സോഡിയംക്ലോറൈഡ് ഉണ്ടാകുന്നത് എങ്ങനെയാണെന്ന് നമുക്ക് നോക്കാം.

$Na \rightarrow Na^+ + e^-$

$[Ne]\,3s^1 \qquad [Ne]$

$Cl + e^- \rightarrow Cl^-$

$[Ne]\,3s^2\,3p^5 \qquad [Ne]\,3s^2\,3p^6$ അഥവാ $[Ar]$

$Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$ അഥവാ Na^+Cl^-

ഈ രീതിയിൽ CaF_2 ന്റെ രൂപീകരണം ചുവടെ ചേർത്തിരിക്കുന്നത് പോലെയാണ്.

$Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$

$[Ar]4s^2 \qquad [Ar]$

$F + e^- \rightarrow F^-$

$[He]\,2s^2\,2p^5 \qquad [He]\,2s^2\,2p^6$ അഥവാ $[Ne]$

$Ca^{2+} + 2F^- \rightarrow CaF_2$ അഥവാ $Ca^{2+}(F^-)_2$

പോസിറ്റീവ് അയോണുകളും നെഗറ്റീവ് അയോണുകളും തമ്മിലുണ്ടാകുന്ന സ്ഥിതവൈദ്യുതാകർഷണ ബലത്തെയാണ് (Electrostatic force of attraction) അയോണികബന്ധനം അഥവാ വൈദ്യുതസംയോജ കബന്ധനം (Electrovalent bond) എന്നുപറയുന്നത്. **ഒരു അയോണിലുള്ള യൂണിറ്റ് ചാർജിന്റെ എണ്ണമാണ് അതിന്റെ വൈദ്യുതസംയോജകത (Electrovalency).** ആയതിനാൽ, കാൽസ്യത്തിന് 2 യൂണിറ്റ് പോസിറ്റീവ് വൈദ്യുതസംയോജകതയും ക്ലോറിന് ഒരു യൂണിറ്റ് നെഗറ്റീവ് വൈദ്യുതസംയോജകതയുമാണ് ഉള്ളത്.

കോസലിന്റെ ഈ സങ്കല്പനങ്ങളാണ് ഇലക്ട്രോൺ കൈമാറ്റത്തിലൂടെയുള്ള അയോൺ രൂപീകരണത്തെ ക്കുറിച്ചും അയോണികപരൽ സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണത്തെക്കുറിച്ചുമുള്ള ആധുനിക ആശയങ്ങളി ലേയ്ക്ക് വഴി തെളിച്ചത്. അയോണികസംയുക്തങ്ങളെ ക്കുറിച്ച് മനസിലാക്കുന്നതിനും അവയെ ചിട്ടപ്പെ ടുത്തുന്നതിനും അദ്ദേഹത്തിന്റെ കാഴ്ചപ്പാടുകൾ വളരെയധികം സഹായമായി. അതേസമയം വളരെ യധികം സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണത്തിൽ തന്റെ ആശയങ്ങൾ ഫലപ്രദമാകുന്നില്ല എന്ന തിരിച്ചറിവും അദ്ദേഹത്തിനുണ്ടായിരുന്നു.

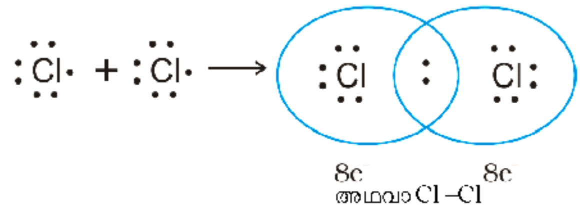
4.1.1. അഷ്ടകനിയമം (Octet Rule)

ആറ്റങ്ങളുടെ രാസസംയോജനവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട് 1916–ൽ ലൂയിസ്, കോസൽ എന്നിവർ ഒരു സിദ്ധാന്തം ആവിഷ്കരിച്ചു. **രാസബന്ധനവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഇലക്ട്രോണികസിദ്ധാന്തം (Electronic theory of chemical bonding)** എന്നാണ് ഇത് അറിയപ്പെടുന്നത്. ഇതനുസരിച്ച് ആറ്റങ്ങൾ സംയോജിക്കുമ്പോൾ അവയുടെ ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ അഷ്ടകസംവിധാനം പൂർത്തിയാക്കുന്നതിനായി സംയോജകഇലക്ട്രോ ണുകളെ പരസ്പരം കൈമാറ്റം ചെയ്യുകയോ (ഇലക്ട്രോൺ വിട്ടുകൊടുക്കൽ/നേടൽ) പങ്കുവയ്ക്കു കയോ ചെയ്യും. ഇത് അഷ്ടകനിയമം എന്നറിയപ്പെ ടുന്നു.

4.1.2. സഹസംയോജകബന്ധനം (Covalent Bond)

ഒരു നിശ്ചലമായ ക്യൂബിന് ചുറ്റുമുള്ള ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണം എന്ന ആശയം ഒഴിവാക്കിക്കൊണ്ടും സഹസംയോജകബന്ധനം എന്ന പദം ഉൾപ്പെടുത്തി ക്കൊണ്ടും ലൂയിസിന്റെ സങ്കല്പനങ്ങളെ ലാങ്മ്യൂർ (1919) പരിഷ്കരിച്ചു. ക്ലോറിൻ തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണം ഉദാഹരണമായി എടുത്തുകൊണ്ട് നമുക്ക് ലൂയിസ്-ലാങ്മ്യൂർ സിദ്ധാന്തം മനസിലാക്കാം.

ക്ലോറിൻ ആറ്റത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $[Ne]3s^23p^5$ ആണെന്ന് നമുക്കറിയാം. ഇതിന്, തൊട്ടടുത്ത ഉൽകൃഷ്ടവാതകമായ ആർഗണിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തേക്കാൾ ഒരു ഇലക്ട്രോൺ കുറവാണ്. ആയതിനാൽ സ്ഥിരത കൈവരിക്കുന്ന തിനായി 2 ക്ലോറിൻ ആറ്റങ്ങൾ ഒരു ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളെ പങ്കുവയ്ക്കുന്നു. ഓരോ ക്ലോറിൻ ആറ്റവും ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ വീതം സംഭാവന ചെയ്തുകൊണ്ടാണ് ഈ പങ്കുവയ്ക്കൽ സാധ്യമാകു ന്നത്. ഇതിലൂടെ ഓരോ ക്ലോറിൻ ആറ്റവും ബാഹ്യതമ ഷെല്ലിൽ ഉൽകൃഷ്ടവാതകത്തിന്റെ അഷ്ടകസംവി ധാനം കൈവരിക്കുന്നു.



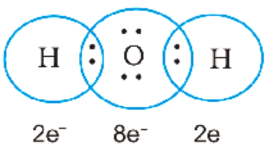
2 ക്ലോറിൻ ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിലുള്ള സഹസംയോജകബന്ധനം

ഈ ചിത്രീകരണത്തെ ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടന എന്നാണ് വിളിക്കുന്നത്. ഇവിടെ ഓരോ കുത്തുകളും സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഇലക്ട്രോണുകളെയാണ്.

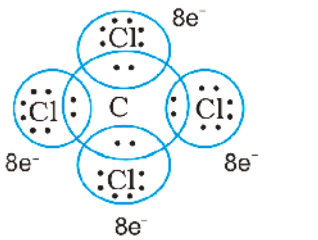
ഒരേയിനത്തിലോ വ്യത്യസ്തയിനങ്ങളിലോ ഉള്ള ആറ്റങ്ങൾ സംയോജിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന എല്ലാത്തരം തന്മാത്രകൾക്കും താഴെ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന നിബന്ധനകളോടെ ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടന വരയ്ക്കു വാൻ കഴിയും.

- ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു ജോടി ഇലക്ട്രോൺ പങ്കുവയ്ക്കുമ്പോഴാണ് ഓരോ ബന്ധനവും ഉണ്ടാകുന്നത്.
- പങ്കുവയ്ക്കപ്പെടുന്ന ഇലക്ട്രോൺ ജോടിയിലേയ്ക്ക് (shared pair of electron) സംയോജനത്തിലേർപ്പെടുന്ന ഓരോ ആറ്റവും ചുരുങ്ങിയത് ഒരു ഇലക്ട്രോണെങ്കിലും സംഭാവന ചെയ്യുന്നു.
- ഇലക്ട്രോൺ പങ്കുവയ്ക്കുന്നതിലൂടെ സംയോജനത്തിലേർപ്പെടുന്ന ഓരോ ആറ്റവും ഉൽകൃഷ്ടവാതകത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം കൈവരിക്കുന്നു.

ജലതന്മാത്രയിലും കാർബൺ ടെട്രാക്ലോറൈഡ് തന്മാത്രയിലുമുള്ള സഹസംയോജകബന്ധനം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ചിത്രീകരിക്കാം.

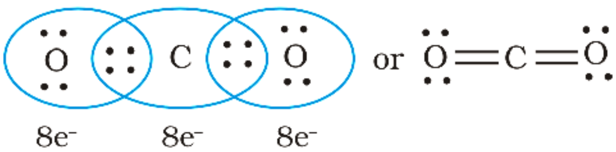


ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ ദ്വികസംവിധാനവും ഓക്സിജൻ ആറ്റം അഷ്ടകസംവിധാനവും കൈവരിക്കുന്നു.

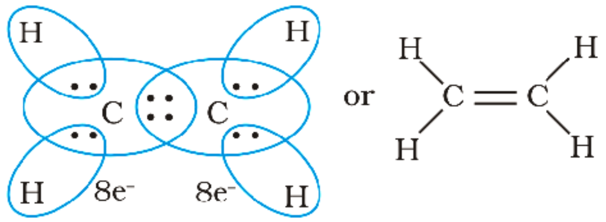


കാർബൺ ആറ്റവും നാല് ക്ലോറിൻ ആറ്റങ്ങളും അഷ്ടകസംവിധാനം കൈവരിക്കുന്നു

രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ ഒരു ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളെ പങ്കുവയ്ക്കുമ്പോൾ ഒരു ഏകബന്ധനം (single bond) ഉണ്ടാകുന്നു. പല സംയുക്തങ്ങളിലും ആറ്റങ്ങൾ **ബഹുബന്ധനങ്ങളിൽ (multiple bonds)** ഏർപ്പെടുന്നു. രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ ഒന്നിലധികം ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളെ പങ്കുവയ്ക്കുമ്പോഴാണ് ബഹുബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നത്. **രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ രണ്ടു ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളെ പങ്കുവയ്ക്കുമ്പോൾ അതിനെ ദ്വിബന്ധനം (double bond) എന്നു പറയുന്നു.** ഉദാഹരണമായി കാർബൺഡൈഓക്സൈഡ് തന്മാത്രയിൽ കാർബൺ ആറ്റത്തിനും ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങൾക്കുമിടയിലായി 2 ദ്വിബന്ധനങ്ങളാണുള്ളത്. അതുപോലെ, എഥീൻ തന്മാത്രയിൽ 2 കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു ദ്വിബന്ധനത്തിലൂടെ ബന്ധിക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു.

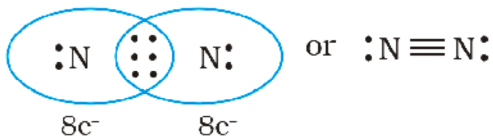


CO_2 തന്മാത്രയിലെ ദ്വിബന്ധനം

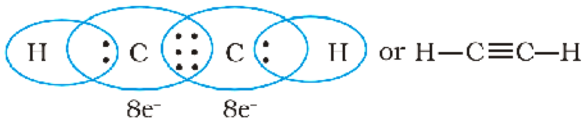


എഥീൻ (C_2H_4) തന്മാത്ര

രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ മൂന്നു ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളെ പങ്കുവയ്ക്കുമ്പോൾ ഒരു ത്രിബന്ധനം (Triple Bond) ഉണ്ടാകുന്നു. ഉദാഹരണമായി നൈട്രജൻ തന്മാത്രയിൽ രണ്ട് നൈട്രജൻ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലും ഈഥൈൻ തന്മാത്രയിൽ 2 കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലും ത്രിബന്ധനമാണുള്ളത്.



നൈട്രജൻ (N_2) തന്മാത്ര



ഈഥൈൻ (C_2H_2) തന്മാത്ര

4.1.3. ലഘുതന്മാത്രകളുടെ ലൂയിസ് ഘടനകൾ (Lewis structures)

അഷ്ടകനിയമത്തിന്റെയും ഇലക്ട്രോൺ പങ്കുവയ്ക്കലിന്റെയും അടിസ്ഥാനത്തിൽ തന്മാത്രകളിലേയും അയോണുകളിലേയും രാസബന്ധനം സൂചിപ്പിക്കുന്ന ഒരു ചിത്രമാണ് ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടന നൽകുന്നത്. ഒരു തന്മാത്രയുടെ സ്വഭാവത്തേയും അതിലെ ബന്ധനത്തേയും പറ്റി സമ്പൂർണമായ ഒരു ചിത്രം ഇത് നൽകുന്നില്ലെങ്കിലും ഇവയെക്കുറിച്ച് ഒരു വലിയ അളവുവരെ മനസിലാക്കുവാൻ ഈ ചിത്രീകരണം സഹായിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ട് തന്മാത്രകളുടെ ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടന വളരെയധികം പ്രയോജനപ്രദമാണ്.

ഒരു തന്മാത്രയുടെ ലൂയിസ് ഘടനയെഴുതുന്നതിന് താഴെപ്പറയുന്ന ഘട്ടങ്ങൾ അവലംബിക്കാം.

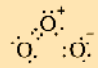
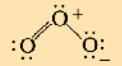
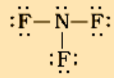
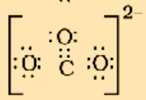
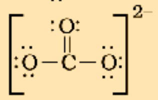
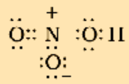
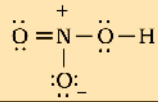
- ആദ്യമായി ലൂയിസ്ഘടന എഴുതുന്നതിനാവശ്യമായ ആകെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം കാണക്കാക്കുക. ഇത് തന്നിരിക്കുന്ന തന്മാത്രയിലെ ഓരോ ആറ്റങ്ങളുടേയും സംയോജക

ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ആകെ എണ്ണത്തിന് തുല്യമായിരിക്കും. ഉദാഹരണമായി മീഥെയ്ൻ തന്മാത്രയിൽ ബന്ധനത്തിനായി ലഭ്യമായ ആകെ സംയോജകഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം 8 ആണ്. (കാർബണിൽ നിന്ന് 4 എണ്ണവും നാല് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളിൽ നിന്ന് 4 എണ്ണവും)

- ആനയോണുകളുടെ കാര്യത്തിൽ ആകെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തോടൊപ്പം നെഗറ്റീവ് ചാർജിന് തുല്യമായ എണ്ണം ഇലക്ട്രോണുകൾ കൂട്ടിച്ചേർക്കുകയും കാറ്റയോണുകളിൽ പോസിറ്റീവ് ചാർജിന് തുല്യമായ എണ്ണം ഇലക്ട്രോണുകൾ കുറയ്ക്കുകയും വേണം. ഉദാഹരണമായി, കാർബണേറ്റ് CO_3^{2-} അയോണിൽ കാർബൺ ആറ്റത്തിലും ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിലുമുള്ള ആകെ സംയോജകഇലക്ട്രോണുകളോടൊപ്പം 2 കൂട്ടുകയും അമോണിയം അയോണിൽ (NH_4^+) ന്യൂട്രൽ ആറ്റങ്ങളിലുള്ള ആകെ സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളിൽ നിന്ന് ഒന്നു കുറയ്ക്കുകയും വേണം.
- സംയോജിക്കുന്ന ആറ്റങ്ങളുടെ പ്രതീകങ്ങളെക്കുറിച്ചും സംയുക്തത്തിന്റെ ഏകദേശഘടനയെക്കുറിച്ചുമുള്ള ധാരണ ഉപയോഗപ്പെടുത്തി ഈ ഇലക്ട്രോണുകളെ ആകെയുള്ള ബന്ധനങ്ങൾക്ക് ആനുപാതികമായി ബോണ്ടിംഗ് ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളായി ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിൽ വിന്യസിക്കുക.
- സാധാരണയായി ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ ആറ്റത്തെ തന്മാത്രയുടെ അഥവാ അയോണിന്റെ കേന്ദ്രസ്ഥാനത്തായി ക്രമീകരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി NF_3 , CO_3^{2-}, എന്നിവയിൽ കേന്ദ്രസ്ഥാനത്തായി യഥാക്രമം നൈട്രജൻ, കാർബൺ എന്നീ ആറ്റങ്ങളും അഗ്രഭാഗങ്ങളിലായി ഫ്ളൂറിൻ, ഓക്സിജൻ എന്നീ ആറ്റങ്ങളും ക്രമീകരിക്കുന്നു.
- ഏകബന്ധനത്തിന് ആവശ്യമായ ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളെ വിന്യസിച്ചതിന് ശേഷം അവശേഷിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോണുകളെ ഓരോ ആറ്റത്തിനും അഷ്ടകസംവിധാനം ലഭിക്കത്തക്കരീതിയിൽ ബഹുബന്ധനത്തിനായോ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകളായോ വിന്യസിക്കുക.

ചില തന്മാത്രകളുടെ/അയോണുകളുടെ ലൂയിസ് ചിത്രീകരണം (ഘടന) പട്ടിക 4.1 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 4.1 ചില തന്മാത്രകളുടെ ലൂയിസ് ചിത്രീകരണം

തന്മാത്ര/അയോൺ	ലൂയിസ് ഘടന	
H_2	H : H*	H – H
O_2	:Ö::Ö:	:Ö=Ö:
O_3		
NF_3		
CO_3^{2-}		
HNO_3		

* *ഓരോ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റവും ഹീലിയത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം നേടുന്നു (ദ്വികഇലക്ട്രോൺസംവിധാനം)*

പ്രശ്നം 4.1

CO തന്മാത്രയുടെ ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടന എഴുതുക.

ഉത്തരം:

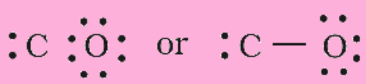
<u>ഘട്ടം 1</u> : കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റേയും ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റേയും സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ആകെ എണ്ണം കാണുക.

കാർബണിന്റേയും ഓക്സിജന്റേയും ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം യഥാക്രമം $2s^2\ 2p^2$, $2s^2\ 2p^4$ എന്നാണ്.

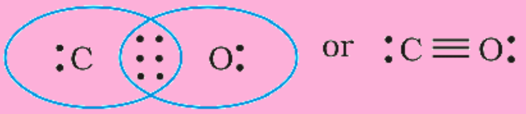
സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ആകെ എണ്ണം = 4+6=10

<u>ഘട്ടം 2</u> : CO തന്മാത്രയുടെ അടിസ്ഥാന (skeletal) ഘടന C O എന്നെഴുതുക.

<u>ഘട്ടം 3</u> : C, O എന്നീ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലായി ഒരു ഏകബന്ധനം (ഒരു ജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ) വരയ്ക്കുക. ഓക്സിജന്റെ അഷ്ടകം പൂർത്തിയാക്കുക. അവശേഷിക്കുന്ന 2 ഇലക്ട്രോണുകളെ കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകളായി രേഖപ്പെടുത്തുക.



ഇങ്ങനെ ചെയ്യുന്നതിലൂടെ കാർബണിന്റെ അഷ്ടകം പൂർത്തിയാക്കപ്പെടുന്നില്ല. ആയതിനാൽ നമുക്ക് ബഹുബന്ധനത്തെപ്പറ്റി ചിന്തിക്കേണ്ട തായി വരുന്നു. ഇവിടെ കാർബൺ ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിൽ ഒരു ത്രിബന്ധനം കൊടുക്കുക യാണെങ്കിൽ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കും അഷ്ടക സംവിധാനം ലഭിക്കും.



പ്രശ്നം 4.2

നൈട്രൈറ്റ് അയോണിന്റെ (NO_2^-) ലൂയിസ്ഘടന എഴുതുക.

ഉത്തരം

ഘട്ടം 1 : നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിന്റേയും ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റേയും സംയോജക ഇലക്ട്രോണു കളുടെ ആകെ എണ്ണം കാണുക. ഇതിനോടൊപ്പം ഒരു നെഗറ്റീവ് ചാർജിന് തുല്യമായി ഒരു ഇലക്ട്രോൺ കൂടി കൂട്ടിച്ചേർക്കുക.

$N(2s^2\ 2p^3)$, $O\ (2s^2\ 2p^4)$

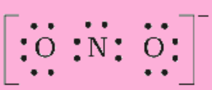
ആകെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം = $5+2\times6+1=18$ ഇലക്ട്രോണുകൾ.

ഘട്ടം 2 :

NO_2 ന്റെ അടിസ്ഥാനഘടനയായി O N O എന്നെഴുതുക.

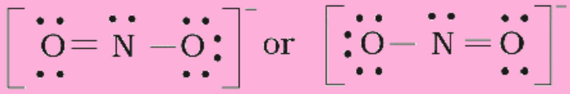
ഘട്ടം 3 :

നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിനും ഓരോ ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങൾക്കുമിടയിൽ ഓരോ ഏകബന്ധനം വര യ്ക്കുക. ഓരോ ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങൾക്കും അഷ്ടകസംവിധാനം പൂർത്തിയാകത്തക്കവിധത്തിൽ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ കൊടുക്കുക. അവശേഷിക്കുന്ന 2 ഇലക്ട്രോണുകളെ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോ ണുകളായി രേഖപ്പെടുത്തുക. ഇങ്ങനെ ചെയ്യുന്ന തിലൂടെ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിൽ അഷ്ടകം പൂർത്തീകരിക്കപ്പെടുന്നില്ല.



അതിനാൽ നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിനും ഏതെങ്കിലും ഒരു ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിനുമിടയിൽ ദ്വിബന്ധനം കൊടുക്കുക. ഇങ്ങനെ ചെയ്യുമ്പോൾ താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടനകൾ ലഭിക്കുന്നു.

or



4.1.4. ഔപചാരികചാർജ് (Formal charge)

ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടനകൾ പൊതുവെ തന്മാത്രകളുടെ യഥാർഥ ആകൃതി നൽകുന്നില്ല. കൂടാതെ ബഹു അറ്റോമികഅയോണുകളിൽ ആകെ ചാർജ് ഒരു പ്രത്യേക ആറ്റത്തിന് മാത്രമായല്ല, അയോണിന് മൊത്തമായാണ് നൽകുന്നത്. എന്നിരുന്നാലും, ഇവിടെ ഓരോ ആറ്റത്തിനും പ്രത്യേകമായി ഒരു ഔപചാരിക ചാർജ് (formal charge) നൽകുവാൻ കഴിയും. ഒരു ബഹുഅറ്റോമികതന്മാത്രയിലെ/അയോണിലെ ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ നിയമാനുസൃതചാർജ് എന്നത് ആ ആറ്റം സ്വതന്ത്രാവസ്ഥയിലിരിക്കുമ്പോഴുള്ള സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തിന്റേയും ലൂയിസ് ഘടനയിൽ ആ പ്രത്യേക ആറ്റത്തിനായി രേഖപ്പെടു ത്തിയിട്ടുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തിന്റേയും വ്യത്യാസമാണ്.

അതായത്,

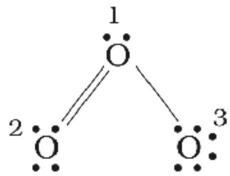
ലൂയിസ് ഘടനയിലെ ഒരാ റ്റത്തിന്റെ ഔപചാരിക ചാർജ് (F.C) =

[സ്വതന്ത്രാവസ്ഥയിലിരിക്കുന്ന ആറ്റത്തിന്റെ സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ആകെ എണ്ണം] − [ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ആകെ എണ്ണം]

— (1/2) [ബന്ധനത്തിൽ ഏർപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന (പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ട) ആകെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം]

ഒരു തന്മാത്രയിലെ ഒരു ആറ്റത്തിന്, പങ്കുവയ്ക്ക പ്പെടുന്ന ഇലക്ട്രോൺജോടികളിൽ ഓരോ ഇല ക്ട്രോൺ വീതവും ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ രണ്ടെണ്ണവും ലഭിക്കുന്നു എന്ന സങ്കല്പത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിലാണ് ഔപചാരികചാർജ് കണക്കാ ക്കുന്നത്.

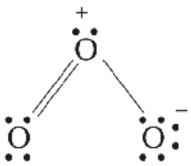
ഉദാഹരണമായി, നമുക്ക് ഓസോൺ തന്മാത്ര (O_3) യുടെ കാര്യമെടുക്കാം. ഈ തന്മാത്രയുടെ ലൂയിസ് ഘടന താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന തരത്തിലാണ്.



ഇവിടെ ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങളെ നമുക്ക് 1,2,3, എന്നിങ്ങനെ രേഖപ്പെടുത്താം.

- ഒന്നാമത്തെ ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റെ നിയമാനുസൃതചാർജ് $= 6 - 2 - \frac{1}{2}(6) = +1$
- രണ്ടാമത്തെ ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റെ നിയമാനുസൃതചാർജ് $= 6 - 4 - \frac{1}{2}(4) = 0$
- മൂന്നാമത്തെ ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റെ നിയമാനുസൃതചാർജ് $= 6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$

ആയതിനാൽ, ഓസോൺ തന്മാത്രയെ നിയമാനുസൃത ചാർജ് ഉൾപ്പെടെ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ചിത്രീകരിക്കാം.



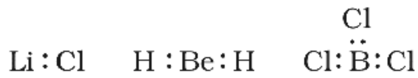
നിയമാനുസൃതചാർജ് എന്നത് ഒരു തന്മാത്രയ്ക്കുള്ളിലെ യഥാർഥ ചാർജ് വിഭജനമല്ല എന്ന വസ്തുത നാം മനസിലാക്കേണ്ടതുണ്ട്. ഒരു തന്മാത്രയിലെ സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളുടെ ഗതി (track) മനസിലാക്കുന്നതിന് മാത്രമേ ഇത് ഉപകരിക്കുകയുള്ളൂ. കൂടാതെ ഒരു തന്മാത്രയുടെ/അയോണിന്റെ സാധ്യമായ ലൂയിസ് ഘടനയിൽ നിന്ന് ഏറ്റവും ഊർജം കുറഞ്ഞത് തെരഞ്ഞെടുക്കുന്നതിനും ഇത് സഹായിക്കുന്നു. **ആറ്റങ്ങളിൽ ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ നിയമാനുസൃതചാർജുള്ള ഘടനയാണ് സാധാരണയായി ഏറ്റവും ഊർജം കുറഞ്ഞത്. ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഇലക്ട്രോൺജോടികളെ തുല്യമായി പങ്കുവച്ചുകൊണ്ട് തനതായ സഹസംയോജകബന്ധനം ഉണ്ടാകുന്നു എന്ന വസ്തുതയാണ് നിയമാനുസൃതചാർജിന് ആധാരം.**

4.1.5. അഷ്ടകനിയമത്തിന്റെ പോരായ്മകൾ

അഷ്ടകനിയമം മിക്ക ഓർഗാനിക് സംയുക്തങ്ങളുടേയും ഘടന മനസിലാക്കുന്നതിന് സഹായകമാണ്. പ്രധാനമായും രണ്ടാമത്തെ പീരിയഡിലെ മൂലകങ്ങൾക്കാണ് ഇത് ബാധകമായിരിക്കുന്നത്. ഈ നിയമം ഉപയോഗപ്രദമാണെങ്കിലും സാർവത്രികമല്ല. പ്രധാനമായും മൂന്ന് തരത്തിലുള്ള പോരായ്മകളാണ് അഷ്ടകനിയമത്തിനുള്ളത്.

കേന്ദ്രആറ്റത്തിൽ അപൂർണമായ അഷ്ടകം ഉള്ളത്:

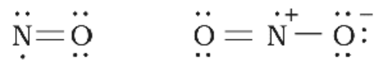
ചില സംയുക്തങ്ങളിൽ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റുമുള്ള ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം എട്ടിൽ കുറവായിരിക്കും. ബാഹ്യതമഷെല്ലിൽ 4 ഇലക്ട്രോണുകളിൽ കുറവുള്ള മൂലകങ്ങളിലാണ് പ്രത്യേകിച്ചും ഇങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നത്. LiCl, BeH_2, BCl_3 എന്നിവ ഇതിന് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.



Li, Be, B എന്നിവയിൽ യഥാക്രമം 1,2,3 സംയോജക ഇലക്ട്രോണുകളാണുള്ളത്. ഇത്തരത്തിലുള്ള മറ്റു ചില സംയുക്തങ്ങളാണ് $AlCl_3$, BF_3 എന്നിവ.

"ഒറ്റ ഇലക്ട്രോൺ" തന്മാത്രകൾ (Odd electron molecules)

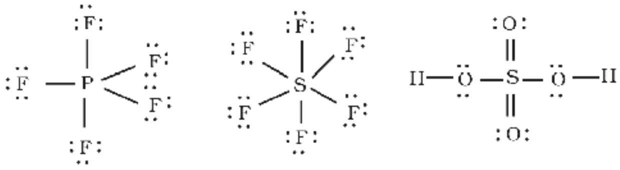
നൈട്രിക് ഓക്സൈഡ് (NO), നൈട്രജൻ ഡയോക്സൈഡ് (NO_2) തുടങ്ങിയവയുടെ തന്മാത്രകളിൽ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റുമായി ഒറ്റസംഖ്യ (odd number) ഇലക്ട്രോണുകളാണ് ഉള്ളത്. ഇവയിൽ ചില ആറ്റങ്ങൾ അഷ്ടകനിയമം പാലിക്കുന്നില്ല.



വികസിതഅഷ്ടകം (Expanded octet)

മൂന്നാമത്തേയും അതിന് ശേഷമുള്ള പീരിയഡുകളിലേയും മൂലകങ്ങളിൽ രാസബന്ധനത്തിനായി *s*, *p* എന്നീ ഓർബിറ്റലുകൾ കൂടാതെ *d* ഓർബിറ്റലുകൾ കൂടി ലഭ്യമാണ്. ഈ മൂലകങ്ങളുടെ പല സംയുക്തങ്ങളിലും കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റുമായി 8-ൽ കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോണുകളുണ്ട്. ഇതിനെയാണ് വികസിത അഷ്ടകം എന്നുപറയുന്നത്. ഇവയുടെ കാര്യത്തിലും അഷ്ടകനിയമം ബാധകമല്ല എന്നത് വ്യക്തമാണ്.

PF_5, SF_6, സൾഫ്യൂറിക് ആസിഡ് കൂടാതെ പല കോർഡിനേഷൻ സംയുക്തങ്ങളും ഇത്തരം സംയുക്തങ്ങൾക്ക് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

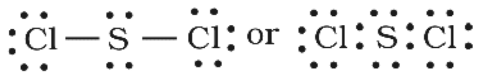


PF_5 — P ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും 10 ഇലക്ട്രോണുകൾ

SF_6 — S ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും 12 ഇലക്ട്രോണുകൾ

H_2SO_4 — S ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും 12 ഇലക്ട്രോണുകൾ

അതേസമയം തന്നെ, അഷ്ടകനിയമം അനുസരിക്കുന്ന അനേകം സംയുക്തങ്ങൾ സൾഫർ ഉണ്ടാക്കുന്നു എന്നത് രസകരമായ ഒരു കാര്യമാണ്. ഉദാഹരണമായി സൾഫർ ഡൈക്ലോറൈഡിൽ സൾഫറിന് ചുറ്റും അഷ്ടകഇലക്ട്രോൺ സംവിധാനമാണുള്ളത്.



അഷ്ടകനിയമത്തിന്റെ മറ്റു പോരായ്മകൾ

- ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങളുടെ രാസികമായ അലസതയെ ആധാരമാക്കിയാണ് അഷ്ടകനിയമം രൂപീകരിച്ചിരിക്കുന്നതെന്ന് നമുക്കറിയാം. എന്നാൽ സിനോൺ, ക്രിപ്റ്റോൺ തുടങ്ങിയ ചില ഉൽകൃഷ്ടവാതകങ്ങൾ ഓക്സിജൻ, ഫ്ളൂറിൻ തുടങ്ങിയ ആറ്റങ്ങളുമായി സംയോജിച്ച് XeF_2, KrF_2, $XeOF_2$ തുടങ്ങി അനേകം സംയുക്തങ്ങൾ ഉണ്ടാക്കുന്നുണ്ട്.
- തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതിയെക്കുറിച്ച് ഈ നിയമം വിശദീകരിക്കുന്നില്ല.
- തന്മാത്രകളുടെ ഊർജത്തെക്കുറിച്ച് പൂർണമായും അറിയാതിരിക്കുന്നതിനാൽ അവയുടെ ആപേക്ഷിക സ്ഥിരതയെപ്പറ്റി വിശദീകരിക്കുന്നില്ല.

4.2. അയോണികബന്ധനം അഥവാ വൈദ്യുതസംയോജകബന്ധനം

അയോണികബന്ധനരൂപീകരണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട കോസൽ-ലൂയിസ് സമീപനപ്രകാരം അയോണിക സംയുക്തങ്ങളുടെ രൂപീകരണം പ്രാഥമികമായി ആശ്രയിക്കുന്നത് താഴെപ്പറയുന്നവയെയാണ്.

- ന്യൂട്രൽ ആറ്റങ്ങളിൽ നിന്ന് പോസിറ്റീവ് അയോണും നെഗറ്റീവ് അയോണും, ഉണ്ടാകാനുള്ള എളുപ്പം.
- പരൽരൂപത്തിലുള്ള സംയുക്തത്തിന്റെ ജാലിക (lattice) യിലെ പോസിറ്റീവ് അയോണുകളുടേയും നെഗറ്റീവ് അയോണുകളുടേയും ക്രമീകരണം.

ഒരു നിർവീര്യ ആറ്റത്തിൽ നിന്ന് ഇലക്ട്രോൺ നീക്കം ചെയ്യുന്നതിലൂടെ (അയോണീകരണം) ഒരു പോസിറ്റീവ് അയോണും അതിൽ ഇലക്ട്രോൺ കൂട്ടിച്ചേർക്കുന്നതിലൂടെ ഒരു നെഗറ്റീവ് അയോണും ഉണ്ടാകുന്നു.

$M(g) \rightarrow M^+(g) + e$; അയോണീകരണഎൻഥാൽപി

$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$; ഇലക്ട്രോൺആർജിത എൻഥാൽപി

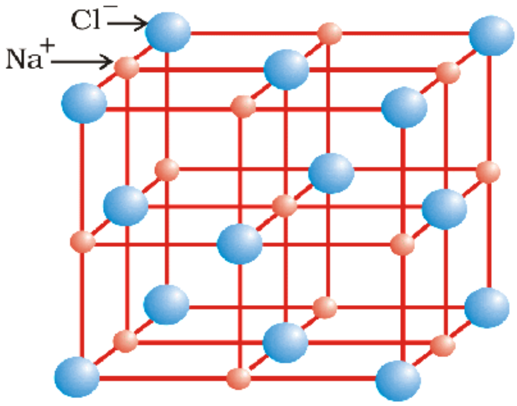
$M(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$; ജാലിക എൻഥാൽപി

വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള ഒരു ആറ്റം അതിന്റെ നിമ്നോർജാവസ്ഥയിൽ ഒരു ഇലക്ട്രോണിനെ സ്വീകരിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന എൻഥാൽപി വ്യത്യാസത്തെയാണ് ഇലക്ട്രോൺ ആർജിതഎൻഥാൽപി ($\Delta_{eg}H$) എന്നു പറയുന്നത് (യൂണിറ്റ് 3). ഇലക്ട്രോൺ സ്വീകരിക്കുന്ന പ്രക്രിയ താപശോഷകമോ താപമോചകമോ ആകാം. എന്നാൽ, അയോണീകരണ പ്രക്രിയ എല്ലായ്പ്പോഴും താപശോഷകമാണ്. സാധാരണയായി നെഗറ്റീവ് ചിഹ്നം ചേർത്ത ഇലക്ട്രോൺ ആർജിതഎൻഥാൽപിയെ ഇലക്ട്രോൺ പ്രതിപത്തി (Electron affinity) എന്നു പറയുന്നു.

അയോണീകരണഊർജം താരതമ്യേന കുറഞ്ഞ മൂലകങ്ങളും ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി താരതമ്യേന കൂടുതൽ നെഗറ്റീവായ മൂലകങ്ങളും തമ്മിൽ വളരെ എളുപ്പത്തിൽ അയോണിക ബന്ധനം രൂപീകൃതമാകുന്നു.

മിക്ക അയോണിക സംയുക്തങ്ങളിലും ലോഹീയ മൂലകത്തിൽ നിന്ന് കാറ്റയോണും അലോഹീയ മൂലകത്തിൽ നിന്ന് ആനയോണും ഉണ്ടാകുന്നു. ഇതിന് ഒരു അപവാദമാണ് അമോണിയം അയോൺ (NH_4^+). അനേകം അയോണിക സംയുക്തങ്ങളുടെ കാറ്റയോണായ ഇത് രണ്ട് അലോഹീയമൂലകങ്ങൾ ചേർന്നുണ്ടായിട്ടുള്ളതാണ്.

പരൽഘടനയുള്ള അയോണികസംയുക്തങ്ങളിൽ വൈദ്യുതാകർഷണ പാരസ്പര്യഊർജമുപയോഗിച്ച് ബന്ധിപ്പിച്ച കാറ്റയോണുകളും ആനയോണുകളും ത്രിമാനതലത്തിലാണ് ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നത്. ഈ സംയുക്തങ്ങൾക്ക് പല തരത്തിലുള്ള പരൽഘടനയാണുള്ളത്. ഇവ അയോണുകളുടെ വലിപ്പത്തേയും അവയുടെ പരലിലെ ക്രമീകരണത്തേയും മറ്റു പല ഘടകങ്ങളേയും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി, സോഡിയം ക്ലോറൈഡിന്റെ (ശിലാലവണം) ക്രിസ്റ്റൽഘടന താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.



ശിലാലവണഘടന (Rock salt structure)

അയോണികസംയുക്തങ്ങളിൽ ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപിയുടേയും അയോണീകരണ ഊർജത്തിന്റേയും ആകെ തുക പോസിറ്റീവ് ആകാം. എന്നിട്ടും എന്തുകൊണ്ടാണ് അവയുടെ ക്രിസ്റ്റൽ ഘടന സ്ഥിരതയുള്ളതായിരിക്കുന്നതെന്ന് ചിന്തിച്ചിട്ടുണ്ടോ? ഇത്തരം സംയുക്തങ്ങളുടെ ജാലിക (lattice) രൂപീകൃതമാകുമ്പോൾ ഊർജം പുറന്തള്ളുന്നതുകൊണ്ടാണിത്. ഉദാഹരണമായി, Na(g)-ൽ നിന്ന് Na (g) രൂപീകൃതമാകുന്നതിന് ആവശ്യമായ അയോണീകരണഊർജം 495.8 kJ mol^{-1} ആണ്. എന്നാൽ, $Cl(g) + e \rightarrow Cl\ (g)$ എന്ന പ്രക്രിയയുടെ ഇലക്ട്രോൺ ആർജിത എൻഥാൽപി വെറും –348.7 kJ mol^{-1} മാത്രമാണ്. ഈ രണ്ട് ഊർജങ്ങളുടേയും കൂടി തുക 147.1 kJ mol^{-1} ആണ്. NaCl രൂപീകൃതമാകുമ്പോഴുള്ള ലാറ്റിസ് എൻഥാൽപി ഉപയോഗിച്ച് (–788 kJ mol^{-1}) ഇത് പരിഹരിക്കപ്പെടുന്നു (compensate). അതുകൊണ്ട്, ഈ പ്രക്രിയകളിൽ സ്വതന്ത്രമാകുന്ന ഊർജം സ്വീകരിക്കപ്പെടുന്ന ഊർജത്തേക്കാൾ കൂടുതലാണ്. **ആയതിനാൽ ഒരു അയോണിക സംയുക്തത്തിന്റെ സ്ഥിരത അതിലെ വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള അയോണുകൾ അഷ്ടക സംവിധാനം കൈവരിക്കുന്നതിനെ മാത്രമല്ല, മറിച്ച് ആ സംയുക്തം ഉണ്ടാകുമ്പോഴുള്ള ജാലികാ എൻഥാൽപിയെയാണ് പ്രധാനമായും ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നത്. അതിനാൽ നാം ജാലികാ എൻഥാൽപിയെപ്പറ്റി കൂടുതൽ മനസിലാക്കേണ്ടിയിരിക്കുന്നു.**

4.2.1 ജാലികാഎൻഥാൽപി (Lattice enthalpy)

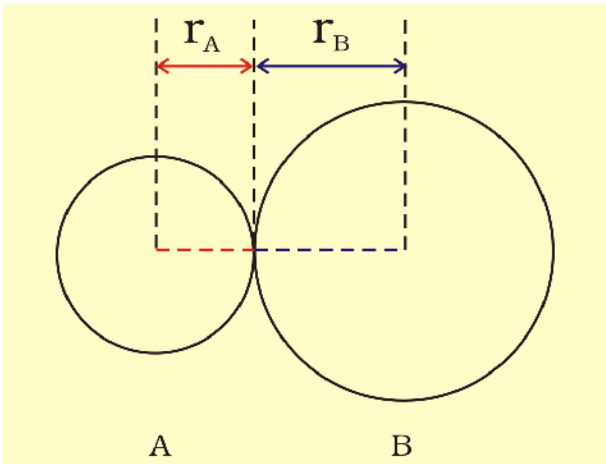
ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള ഒരു മോൾഅയോണിക സംയുക്തത്തെ വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള ഘടക അയോണുകളായി പൂർണമായും വേർതിരിക്കുവാനുള്ള ഊർജത്തെയാണ് അതിന്റെ ജാലികാ എൻഥാൽപി എന്നുപറയുന്നത്. ഉദാഹരണമായി NaCl ന്റെ ജാലികാഎൻഥാൽപി 788kJ/mol ആണ്. ഒരു മോൾ ഖര NaCl നെ ഒരു മോൾ $Na^-(g)$ ആയും ഒരു മോൾ $Cl^-(g)$ ആയും അനന്തമായ അകലത്തിലേയ്ക്ക് വേർതിരിക്കുന്നതിന് 788kJ ഊർജം ആവശ്യമാണെന്നാണ് ഇതിൽ നിന്ന് മനസിലാക്കേണ്ടത്.

വിപരീതചാർജുകളുള്ള അയോണുകൾ തമ്മിലുള്ള ആകർഷണബലവും ഒരേ ചാർജുള്ള അയോണുകൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണബലവും ഈ പ്രക്രിയയിലുണ്ട്. ഈ ആകർഷണ-വികർഷണബലങ്ങൾ മാത്രമുപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് ത്രിമാനരൂപത്തിലുള്ള ഒരു പരലിന്റെ ജാലികാഎൻഥാൽപി കണ്ടുപിടിക്കുക സാധ്യമല്ല. ഇതിനായി പരൽഘടനയുമായി ബന്ധപ്പെട്ട മറ്റു ഘടകങ്ങൾകൂടി പരിഗണിക്കേണ്ടതായുണ്ട്.

4.3. ബന്ധനപരമാത്ര (Bond Parameters)

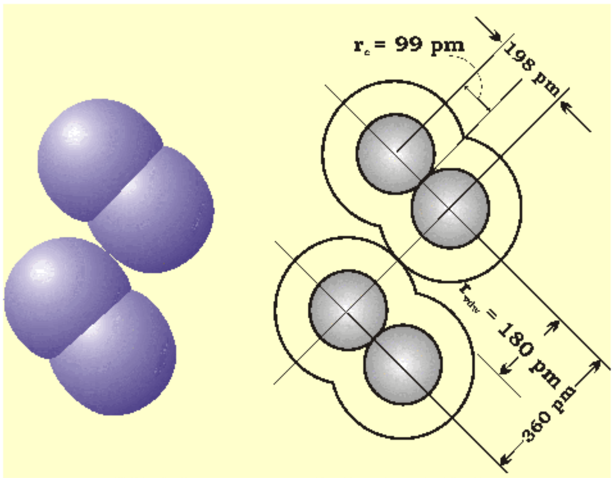
4.3.1. ബന്ധനദൈർഘ്യം (Bond Length)

ഒരു തന്മാത്രയിലെ ബന്ധനത്തിലേർപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന രണ്ട് ആറ്റങ്ങളുടെ ന്യൂക്ലിയസുകൾ തമ്മിലുള്ള സന്തുലിതഅകലത്തെയാണ് ബന്ധനദൈർഘ്യം എന്നുപറയുന്നത്. ഇത് കണ്ടുപിടിക്കുന്നത് സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പി, ഇലക്ട്രോൺ ഡിഫ്രാക്ഷൻ, എക്സ്റേ ഡിഫ്രാക്ഷൻ തുടങ്ങിയ സാങ്കേതികവിദ്യകളിലൂടെയാണ്. ഇവയെപ്പറ്റി നിങ്ങൾ ഉയർന്ന ക്ലാസുകളിൽ പഠിക്കും. ബന്ധനജോടിയിലെ (Bonded pair) ഓരോ ആറ്റവും ബന്ധനദൈർഘ്യം നിർണയിക്കുന്നതിൽ അതിന്റേതായ പങ്കുവഹിക്കുന്നു (ചിത്രം 4.1). ഒരു സഹസംയോജകബന്ധനത്തിൽ ഓരോ ആറ്റവും പ്രദാനം ചെയ്യുന്ന അകലത്തെ ആ ആറ്റത്തിന്റെ സഹസംയോജക ആരം (covalent radius) എന്നാണ് പറയുന്നത്.



ചിത്രം 4.1 *ഒരു സഹസംയോജകതന്മാത്രയായ AB -യിലെ ബന്ധനദൈർഘ്യം. $R = r_A + r_B$. R എന്നത് ബന്ധനദൈർഘ്യമാണ്. r_A യും r_B യും യഥാക്രമം A, B തുടങ്ങിയ ആറ്റങ്ങളുടെ സഹസംയോജകആരങ്ങളാണ്.*

ബന്ധനാവസ്ഥയിൽ ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ അന്തർഭാഗവുമായി (core) സമ്പർക്കത്തിലിരിക്കുന്ന അടുത്ത ആറ്റത്തിന്റെ അന്തർഭാഗത്തിന്റെ ഏകദേശ ആരം കണക്കാക്കിയാണ് സഹസംയോജക ആരം കണ്ടുപിടിക്കുന്നത്. സഹസംയോജകബന്ധനത്തിലേർപ്പെട്ടിരിക്കുന്ന ഒരു തന്മാത്രയിലെ ഒരേ പോലെയുള്ള രണ്ട് ആറ്റങ്ങളുടെ ന്യൂക്ലിയസുകൾ തമ്മിലുള്ള അകലത്തിന്റെ പകുതിയെയാണ് സഹസംയോജക ആരം എന്നുപറയുന്നത്. ബന്ധനാവസ്ഥയിലല്ലാത്ത ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ ബാഹ്യതമഷെൽ ഉൾപ്പെടെയുള്ള സമ്പൂർണമായ വലിപ്പത്തെയാണ് വാൻഡെർവാൾസ് ആരം എന്നതുകൊണ്ട് സൂചിപ്പിക്കുന്നത്. ഖരാവസ്ഥയിലുള്ള ഒരു മൂലകത്തിന്റെ ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടാത്ത രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ സാധ്യമായതിൽ വച്ച് ഏറ്റവും അടുത്ത് നിൽക്കുമ്പോൾ അവയുടെ ന്യൂക്ലിയസുകൾ തമ്മിലുള്ള അകലത്തിന്റെ പകുതിയാണ് വാൻഡർവാൾസ് ആരം. ചിത്രം 4.2ൽ ക്ലോറിന്റെ സഹസംയോജക ആരവും വാൻഡർവാൾസ് ആരവും ചിത്രീകരിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 4.2: ക്ലോറിൻ തന്മാത്രയിലെ സഹസംയോജക ആരവും വാൻഡെർവാൾസ് ആരവും. അകത്തെ വൃത്തം ക്ലോറിൻ ആറ്റത്തിന്റെ വലിപ്പത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. r_{vdw}, r_c എന്നിവ യഥാക്രമം വാൻഡെർവാൾസ് ആരത്തെയും സഹസംയോജക ആരത്തെയും സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ഏകബന്ധനത്തിന്റേയും ദ്വിബന്ധനത്തിന്റേയും ത്രിബന്ധനത്തിന്റേയും ചില ശരാശരി ബന്ധനദൈർഘ്യങ്ങൾ പട്ടിക 4.2-ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ചില സാധാരണ തന്മാത്രകളുടെ ബന്ധനദൈർഘ്യങ്ങൾ പട്ടിക 4.3 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. ചില സാധാരണ മൂലകങ്ങളുടെ സഹസംയോജകആരം പട്ടിക 4.4 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 4.2 : ഏക, ദ്വി, ത്രിബന്ധനങ്ങളുടെ ശരാശരി ബന്ധന ദൈർഘ്യങ്ങൾ.

ബന്ധനയിനം	സഹസംയോജകബന്ധന ദൈർഘ്യം (pm)
O–H	96
C–H	107
N–O	136
C–O	143
C–N	143
C–C	154
C=O	121
N=O	122
C=C	133
C=N	138
C≡N	116
C≡C	120

പട്ടിക 4.3 ചില സാധാരണ തന്മാത്രകളിലെ ബന്ധന ദൈർഘ്യങ്ങൾ

തന്മാത്ര	ബന്ധനദൈർഘ്യം (pm)
H_2 (H – H)	74
F_2 (F – F)	144
Cl_2 (Cl – Cl)	199
Br_2 (Br – Br)	228
I_2 (I – I)	267
N_2 (N ≡ N)	109
O_2 (O = O)	121
HF (H – F)	92
HCl (H – Cl)	127
HBr (H – Br)	141
HI (H – I)	160

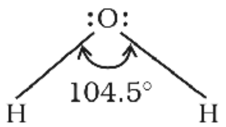
പട്ടിക 4.4 സഹസംയോജക ആരങ്ങൾ *r_{cov}/(pm)

H	37						
C	77(1)	N	74 (1)	O	66(1)	F	64
	67 (2)		65(2)		57 (2)	Cl	99
	60(3)		55(3)				
		P	110	S	104(1)	Br	114
					95(2)		
		As	121	Se	104	I	133
		Sb	141	Te	137		

* *ബ്രായ്ക്കറ്റിൽ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നത് ഒഴിച്ച് മറ്റുള്ളവ ഏകബന്ധനത്തിനുള്ള മൂല്യങ്ങളാണ്. (പീരിയോഡികതയ്ക്ക് യൂണിറ്റ് 3 കൂടി കാണുക.)*

4.3.2 ബന്ധനകോൺ (Bond angle)

ഒരു തന്മാത്രയുടേയോ (സങ്കുല) അയോണിന്റേയോ (complexion), കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റുമായി ബന്ധന ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന ഓർബിറ്റലുകൾക്കിടയിലുണ്ടാകുന്ന കോണിനെ ബന്ധനകോൺ എന്നുപറയുന്നു. ഇത് പ്രസ്താവി ക്കുന്നത് 'ഡിഗ്രി'യിൽ ആണ്. സ്പെക്ട്രോസ്കോപിക് മാർഗങ്ങളിലൂടെയാണ് ഇത് കണക്കാക്കുന്നത്. ഒരു തന്മാത്രയിലെ അല്ലെങ്കിൽ സങ്കുലഅയോണിലെ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റുമുള്ള ഓർബിറ്റലുകളുടെ ക്രമീകരണത്തെക്കുറിച്ചുള്ള ഒരു ആശയം ഇത് നൽകുന്നു. അതിനാൽ തന്മാത്രയുടെ ആകൃതി നിർണയിക്കുന്നതിന് ഇത് സഹായിക്കുന്നു. ജല തന്മാത്രയിലെ H-O-H ബന്ധനകോൺ താഴെക്കൊടു ത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ സൂചിപ്പിക്കാം.



4.3.3. ബന്ധനഎൻഥാൽപി (Bond Enthalpy)

വാതകാവസ്ഥയിലുള്ള ഒരു തന്മാത്രയിലെ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലെ ഒരു പ്രത്യേക തരത്തിലുള്ള ഒരു മോൾ ബന്ധനം വിഘടിപ്പിക്കുന്നതിന് ആവശ്യമായ ഊർജത്തെയാണ് ബന്ധന എൻഥാൽപി എന്നുപറയു ന്നത്. ഇതിന്റെ യൂണിറ്റ് kJ/mol ആണ്. ഉദാഹരണ മായി, ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയിലെ H-H ബന്ധന എൻഥാൽപി 435.8 kJ/mol ആണ്.

$$H_2(g) \rightarrow H(g) + H(g);\ \Delta_a H^\ominus = 435.8\ kJ\ mol^{-1}$$

ബഹുബന്ധനമുള്ള O_2, N_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളിലെ ബന്ധന എൻഥാൽപി താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിലാണ്.

$$O_2\ (O = O)\ (g) \rightarrow O(g) + O(g);\quad \Delta_a H^\ominus = 498\ kJ\ mol^{-1}$$

$$N_2\ (N \equiv N)\ (g) \rightarrow N(g) + N(g);\quad \Delta_a H^\ominus = 946.0\ kJ\ mol^{-1}$$

ബഹുഅറ്റോമിക തന്മാത്രകളുടെ ബന്ധനബലം (bond strength) അളക്കുകയെന്നത് വളരെ സങ്കീർണമായ കാര്യമാണ്. ഉദാഹരണമായി, ജലതന്മാത്രയിൽ രണ്ട് O-H ബന്ധനങ്ങൾ വിഘടിപ്പിക്കുവാനാവശ്യമായ എൻഥാൽപി ഒരു പോലെയല്ല.

$$H_2O(g) \rightarrow H(g) + OH(g);\ \Delta_a H_1^\ominus = 502\ kJ\ mol^{-1}$$

$$OH(g) \rightarrow H(g) + O(g);\ \Delta_a H_2^\ominus = 427\ kJ\ mol^{-1}$$

മാറിയ രാസസാഹചര്യം മൂലമാണ് രണ്ടാമത്തെ O-H ബന്ധനത്തിന്റെ $\Delta_a H^\ominus$ വ്യത്യസ്തമായിരിക്കുന്നത്. ഇതേ കാരണം കൊണ്ടുതന്നെയാണ് C_2H_5OH (എഥനോൾ), ജലം തുടങ്ങിയ വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രകളിലെ ഒരേയിനം O-H ബന്ധനങ്ങളുടെ ഊർജത്തിൽ ചില വ്യത്യാസങ്ങൾ കാണുന്നത്. ആയതിനാൽ ബഹുഅറ്റോമികതന്മാത്രകളിൽ 'ശരാശരി ബന്ധനഎൻഥാൽപി' എന്ന പദമാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നത്. ആകെ ബന്ധന-വിഘടന എൻഥാൽപിയെ വിഘടിക്കപ്പെടുന്ന ബന്ധനങ്ങളുടെ എണ്ണം കൊണ്ട് ഭാഗിക്കുമ്പോഴാണ് ഇത് ലഭിക്കുന്നത്. ജലതന്മാത്രയുടെ കാര്യത്തിൽ ഇത് താഴെക്കൊടു ത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ വിശദമാക്കാം.

$$\text{ശരാശരി ബന്ധനഎൻഥാൽപി} = \frac{502 + 427}{2}$$

$$= 464.5\ kJ\ mol^{-1}$$

4.3.4. ബന്ധനക്രമം (Bond order)

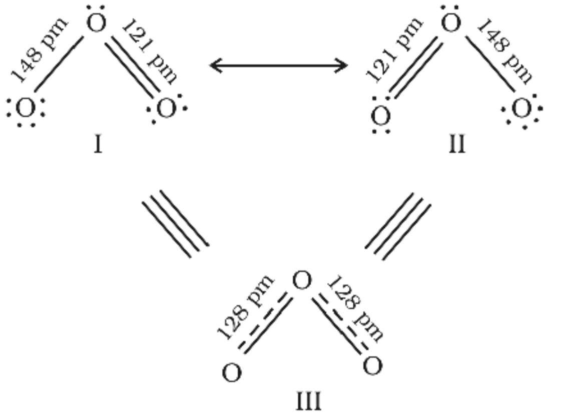
സഹസംയോജകബന്ധനത്തെക്കുറിച്ചുള്ള ലൂയി സിന്റെ വിശദീകരണത്തിൽ ഒരു തന്മാത്രയിലെ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ബന്ധനങ്ങളുടെ എണ്ണത്തെ യാണ് ബോണ്ട് ഓർഡർ അഥവാ ബന്ധനക്രമം എന്ന് വിശേഷിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി H_2, (പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ട ഒരു ഇലക്ട്രോൺ ജോടി മാത്ര മുള്ളത്), O_2 (പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ട 2 ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ ഉള്ളത്), N_2 (പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ട 3 ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളുള്ളത്) എന്നിവയുടെ ബന്ധന ക്രമങ്ങൾ യഥാക്രമം 1,2,3 എന്നിങ്ങനെയാണ്. അതുപോലെ CO-ൽ കാർബണിനും ഓക്സിജനും ഇടയിൽ 3 ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളാണ് പങ്കുവയ്ക്ക പ്പെട്ടിരിക്കുന്നത്. അതിനാൽ അതിന്റെ ബന്ധനക്രമം 3 ആണ്. നൈട്രജനിലെ ബന്ധനക്രമം 3 ഉം അതിന്റെ ബന്ധനഎൻഥാൽപി ($\Delta_a H^\ominus$) 946 kJ mol^{-1} ഉം ആണ്. ഒരു ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രയിലെ ഏറ്റവും ഉയർന്ന ബന്ധനഎൻഥാൽപിയാണിത്.

സമഇലക്ട്രോണിക (isoelectronic) തന്മാത്രകളി ലെയും അയോണുകളിലെയും ബന്ധന ക്രമങ്ങൾ ഒരു പോലെയാണ്. ഉദാഹരണമായി F_2 and O_2^{2-} എന്നിവയിലെ ബന്ധനക്രമം ഒന്നും N_2, CO, NO^+ എന്നിവയിലെ ബന്ധനക്രമം 3 ഉം ആണ്.

തന്മാത്രകളുടെ സ്ഥിരത മനസിലാക്കുന്നതിന് ഉപയോഗപ്രദമായ ഒരു പൊതുധാരണ ഇപ്രകാര മാണ്: ബന്ധനക്രമം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ബന്ധന എൻഥാൽപി കൂടുകയും ബന്ധനദൈർഘ്യം കുറയു കയും ചെയ്യുന്നു.

4.3.5. അനുരൂപീകരണഘടനകൾ (Resonance Structures)

ഒരു തന്മാത്രയുടെ പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ നിർണയിക്കപ്പെട്ട പ്രാചലങ്ങൾ പൂർണമായും വിശദീകരിക്കുന്നതിന് ഒറ്റ ലൂയിസ് ഘടന പലപ്പോഴും അപര്യാപ്തമാകാറുണ്ട്. ഉദാഹരണമായി, ഓസോൺ തന്മാത്രയെ രണ്ട് തുല്യഘടനകൾ I ഉം II ഉം ഉപയോഗിച്ച് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ചിത്രീകരിക്കാം.



ചിത്രം 4.3 ഓസോൺ തന്മാത്രയിലെ അനുരൂപീകരണം

(I ഉം II ഉം ഘടനകൾ രണ്ട് കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു. എന്നാൽ ഘടന 3 ഒരു അനുരൂപീകരണ സങ്കരം (resonance hybrid) ആണ്.)

ഈ രണ്ട് ഘടനകളിലും ഒരു O-O ഏകബന്ധനവും ഒരു O=O ദ്വിബന്ധനവും ഉണ്ട്. O-O ഏകബന്ധനത്തിന്റെയും O=O ദ്വിബന്ധനത്തിന്റെയും സാധാരണ ബന്ധനദൈർഘ്യങ്ങൾ യഥാക്രമം 148 pm ഉം 121 pm ഉം ആണ്. എന്നാൽ ഓസോൺ തന്മാത്രയിലെ പരീക്ഷണത്തിലൂടെ നിർണയിക്കപ്പെട്ട ഓക്സിജൻ–ഓക്സിജൻ ബന്ധനദൈർഘ്യങ്ങൾ രണ്ടും തുല്യമാണ് (128pm). അതായത്, ഓസോൺ തന്മാത്രയിലെ ഓക്സിജൻ–ഓക്സിജൻ ബന്ധനങ്ങൾ ഒരു ഏകബന്ധനത്തിനും ദ്വിബന്ധനത്തിനും ഇടയിലാണ്. ഇതിനെ മുകളിൽ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്ന രണ്ട് ലൂയിസ് ഘടനകളിൽ ഏതെങ്കിലും ഒന്ന് ഉപയോഗിച്ച് ചിത്രീകരിക്കുവാൻ സാധ്യമല്ലെന്നത് വ്യക്തമാണ്.

ഓസോൺ പോലെയുള്ള തന്മാത്രകളിലെ കൃത്യമായ ഘടനകൾ ചിത്രീകരിക്കുന്നതിലെ പ്രയാസങ്ങൾ തരണം ചെയ്യാനാണ് അനുരൂപീകരണം എന്ന ആശയം അവതരിപ്പിച്ചത്. ഈ ആശയം അനുസരിച്ച്, ഒരു തന്മാത്രയുടെ സൂക്ഷ്മമായ വിവരണത്തിന് ഒറ്റ ലൂയിസ് ഘടനയ്ക്ക് മാത്രം കഴിയാതെ വരുമ്പോൾ, ഒരേ ഊർജവും ന്യൂക്ലിയസുകളുടെ സ്ഥാനവും ബന്ധന – ബന്ധനേതര (bonding-nonbonding) ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളുടെ എണ്ണവുമുള്ള വിവിധ ഘടനകളെ ആ തന്മാത്രയുടെ കൃത്യമായ വിവരങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കുന്ന അനുരൂപീകരണസങ്കരത്തിന്റെ കനോണിക്കൽ ഘടനകളായി എടുക്കുന്നു. ആയതിനാൽ ഓസോൺ തന്മാത്രയിൽ മുകളിൽക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന I, II ഘടനകൾ അതിന്റെ കനോണിക്കൽ ഘടനകളും (അനുരൂപീകരണ ഘടനകളും) മൂന്നാമത്തെ ഘടന അനുരൂപീകരണ സങ്കരവും ആണ്. അതായത്, ഓസോൺ തന്മാത്രയെ കൂടുതൽ കൃത്യമായി സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഈ അനുരൂപീകരണ സങ്കരം ആണ്. അനുരൂപീകരണത്തെ സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഇരുതല അമ്പടയാളം (↔) ഉപയോഗിച്ചാണ്.

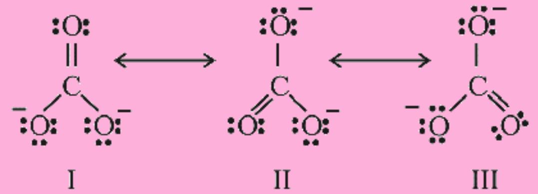
കാർബണേറ്റ്അയോണും കാർബൺഡൈഓക്സൈഡ് തന്മാത്രയും അനുരൂപീകരണത്തിന് മറ്റ് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

പ്രശ്നം 4.3

അനുരൂപീകരണത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ CO_3^{2-} അയോണിന്റെ ഘടന വിശദമാക്കുക.

ഉത്തരം

കാർബൺ ആറ്റത്തിനും ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങൾക്കുമിടയിൽ രണ്ട് ഏകബന്ധനങ്ങളും ഒരു ദ്വിബന്ധനവുമുള്ള ഒറ്റ ലൂയിസ് ഘടന മാത്രം ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് ഈ തന്മാത്രയെ ചിത്രീകരിക്കുന്നത് അപര്യാപ്തമാണ്. ഇതിനുകാരണം, ഈ ചിത്രീകരണം രണ്ട് തുല്യമല്ലാത്ത കാർബൺ–ഓക്സിജൻ ബന്ധനങ്ങളെയാണ് സൂചിപ്പിക്കുന്നത് എന്നതാണ്. എന്നാൽ, കാർബണേറ്റ് അയോണിലുള്ള എല്ലാ കാർബൺ–ഓക്സിജൻ ബന്ധനങ്ങളും തുല്യമാണെന്ന് പരീക്ഷണങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ കണ്ടെത്തിയിട്ടുള്ളതാണ്. അതുകൊണ്ട്, കാർബണേറ്റ്അയോണിനെ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങൾ I,II,III എന്നിവയുടെ ഒരു അനുരൂപീകരണസങ്കരമായി കൃത്യമായി ചിത്രീകരിക്കാം.



ചിത്രം 4.4 കാർബണേറ്റിലെ അനുരൂപീകരണം I,II,III എന്നിവ മൂന്ന് കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങളെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

പ്രശ്നം 4.4

കാർബൺ ഡയോക്സൈഡ് തന്മാത്രയുടെ ഘടന വിവരിക്കുക.

ഉത്തരം

CO_2 തന്മാത്രയിലെ കാർബൺ-ഓക്സിജൻ ബന്ധനദൈർഘ്യം 115pm ആണെന്ന് പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ കണ്ടുപിടിക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ളതാണ്. സാധാരണ കാർബൺ-ഓക്സിജൻ ദ്വിബന്ധനത്തിന്റെയും (C=O) കാർബൺ- ഓക്സിജൻ ത്രിബന്ധനത്തിന്റെയും (C≡O) ബന്ധനദൈർഘ്യങ്ങൾ യഥാക്രമം 121pm ഉം 110pm ഉം ആണ്. CO_2 തന്മാത്രയിലെ കാർബൺ-ഓക്സിജൻ ബന്ധനദൈർഘ്യമായ 115pm C=O നും C≡O നും ഇടയിലാണ്. ഒരൊറ്റ ലൂയിസ് ഘടനമാത്രം ഉപയോഗിച്ച് ഇത് വിവരിക്കുവാൻ കഴിയുകയില്ലയെന്നത് വളരെ വ്യക്തമാണ്. ആയതിനാൽ ഒന്നിൽക്കൂടുതൽ ലൂയിസ് ഘടനകൾ ആവശ്യമായി വരുന്നു. അതുകൊണ്ട് CO_2 ന്റെ ഘടനയെ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങളായ I, II, III എന്നിവയുടെ ഒരു സങ്കരമായി വ്യക്തമായി ചിത്രീകരിക്കാം.

I II III

ചിത്രം 4.5 CO_2 തന്മാത്രയിലെ അനുരൂപീകരണം I,II,III എന്നിവ മൂന്നു കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങളെ ചിത്രീകരിക്കുന്നു.

അനുരൂപീകരണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട് ചില പൊതു വസ്തുതകൾ നമുക്ക് ഇങ്ങനെ പ്രസ്താവിക്കാം.

- അനുരൂപീകരണസങ്കരത്തിന്റെ ഊർജം ഏതൊരു കനോണിക്കൽ ഘടനയുടെ ഊർജത്തേക്കാളും കുറവായതിനാൽ അനുരൂപീകരണം ഒരു തന്മാത്രയുടെ സ്ഥിരത വർധിപ്പിക്കുന്നു.
- വ്യത്യസ്ത സ്വഭാവ സവിശേഷതകളുള്ള ബന്ധനങ്ങളെ അനുരൂപീകരണം ഒരേ സവിശേഷതകൾ ഉള്ളതാക്കി മാറ്റുന്നു.

ആയതിനാൽ, ഓസോണിന്റെ അനുരൂപീകരണസങ്കരത്തിന്റെ ഊർജം അതിന്റെ കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങളായ I,II എന്നിവയേക്കാൾ കുറവായിരിക്കും. (ചിത്രം 4.3)

അനുരൂപീകരണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട അനേകം മിഥ്യാധാരണകൾ ഉണ്ട്. അവ തീർച്ചയായും ഒഴിവാക്കേണ്ടതാണ്. ആയതിനാൽ താഴെ പറയുന്ന കാര്യങ്ങൾ നിങ്ങൾ ഓർമ്മിക്കുക.

- കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങൾ യഥാർഥത്തിൽ നിലനിൽക്കുന്നില്ല
- ഒരു തന്മാത്ര ഒരു പ്രത്യേക സമയത്ത് ഒരു കനോണിക്കൽ രൂപത്തിലും മറ്റൊരു സമയത്ത് മറ്റൊരു കനോണിക്കൽ രൂപത്തിലും സ്ഥിതി ചെയ്യില്ല.
- ടോട്ടോമെറിസത്തിൽ ടോട്ടോമെറിക് രൂപങ്ങൾ (കീറ്റോ-ഈനോൾ രൂപങ്ങൾ) തമ്മിലുള്ളതു പോലെ കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു സംതുലനാവസ്ഥ ഇല്ല.
- വിവിധ കനോണിക്കൽരൂപങ്ങളുടെ അനുരൂപീകരണസങ്കരം ആയിട്ടുള്ള ഒരൊറ്റ ഘടന മാത്രമേ ഒരു തന്മാത്രയ്ക്കുള്ളൂ. ഇതിനെ ഒരൊറ്റ ലൂയിസ് ഘടന മാത്രം ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് വ്യക്തമായി ചിത്രീകരിക്കാൻ കഴിയില്ല.

4.3.6. ബന്ധനങ്ങളിലെ ധ്രുവത (Polarity of bonds)

100% അയോണിക അഥവാ സഹസംയോജകബന്ധനമെന്നത് ഒരു ഭാവനാസൃഷ്ടിമാത്രമാണ്. യഥാർഥത്തിൽ ഒരു ബന്ധനവും അല്ലെങ്കിൽ ഒരു സംയുക്തവും പൂർണമായും അയോണികം അല്ലെങ്കിൽ സഹസംയോജകം ആയിരിക്കുകയില്ല. രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിലുണ്ടാകുന്ന സഹസംയോജകബന്ധനത്തിൽപ്പോലും കുറച്ച് അയോണികസ്വഭാവമുണ്ട്.

H_2, O_2, Cl_2, N_2, F_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളിലേതുപോലെ ഒരേ ഇനം ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിലുണ്ടാകുന്ന സഹസംയോജകബന്ധനത്തിൽ, പങ്കുവയ്ക്കപ്പെടുന്ന ഇലക്ട്രോൺ ജോടിയെ രണ്ട് ആറ്റങ്ങളും തുല്യമായി ആകർഷിക്കും. അതിന്റെ ഫലമായി ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ രണ്ട് സമന്യൂക്ലിയസുകളുടെയും ഇടയിലായി സ്ഥിതിചെയ്യുന്നു. അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന ബന്ധനത്തെ അധ്രുവീയസഹസംയോജക ബന്ധനം (non polar covalent bond) എന്നു പറയുന്നു. ഇതിന് വിപരീതമായി HF പോലെയുള്ള ഭിന്ന ന്യൂക്ലിയർ (heteronuclear) തന്മാത്രകളുടെ കാര്യത്തിൽ പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ടിട്ടുള്ള ഇലക്ട്രോൺ ജോടി ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കൂടിയ ഫ്ളൂറിന് അടുത്തേക്ക് നീങ്ങുന്നു. അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന സഹസംയോജക ബന്ധനത്തെ ധ്രുവീയസഹസംയോജകബന്ധനം (Polar covalent bond) എന്നു പറയുന്നു.

ധ്രുവീകരണത്തിന്റെ ഫലമായി തന്മാത്രയിൽ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം (dipole moment) കൈവരുന്നു. ചാർജിന്റെ പരിമാണത്തിന്റേയും പോസിറ്റീവ്, നെഗറ്റീവ് ചാർജുകൾക്കിടയിലുള്ള അകലത്തിന്റെയും ഗുണനഫലത്തെ

യാണ് ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം (dipolemoment) എന്നു പറയുന്നത്. ഇതിനെ സൂചിപ്പിക്കാനായി 'μ' എന്ന ഗ്രീക്ക് അക്ഷരം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഗണിത ശാസ്ത്ര പരമായി ഇതിനെ താഴെകൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ പ്രസ്താവിക്കാം.

ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം (μ) = ചാർജ് (Q) × ചാർജുകൾ തമ്മിലുള്ള അകലം (r)

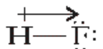
ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം സാധാരണയായി പ്രസ്താവിക്കുന്നത് 'ഡിബൈ' ഏകകത്തിലാണ് (D).

ഇതിനെ കൂളോം മീറ്ററിലേക്ക് മാറ്റിയാൽ,

$$1\ D = 3.33564 \times 10^{-30}\ C\ m$$

ഇവിടെ 'C' എന്നത് കൂളോമും (coulomb) 'm' എന്നത് മീറ്ററുമാണ്.

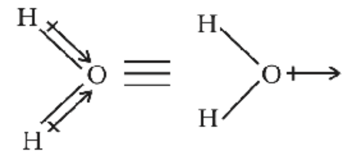
ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം ഒരു സദിശഅളവാണ്. ഇതിനെ സൂചിപ്പിക്കുന്നത് ഒരു ചെറിയ അമ്പ് അടയാളം (⟼) ഉപയോഗിച്ചാണ്. ഇതിന്റെ പിൻഭാഗം പോസിറ്റീവ് കേന്ദ്രത്തിന് മുകളിലും ശിരോഭാഗം നെഗറ്റീവ് കേന്ദ്രത്തിന് മുകളിലുമാണ് ചിത്രീകരിക്കുന്നത്. ഉദാഹരണമായി HF തന്മാത്രയിലെ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ചിത്രീകരിക്കാം.



ഇലക്ട്രോൺ സ്ഥാനമാറ്റത്തിന്റെ ദിശ സൂചിപ്പിക്കുന്നതിനായി ലൂയിസ് ഘടനയ്ക്ക് മുകളിലായി ഈ അമ്പടയാളം (⟼) ഉപയോഗിക്കുന്നു.

എക്സ് കിരണ അപവർത്തനം (X-ray diffraction) ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം എന്നിവയിലെ പ്രവർത്തനങ്ങൾക്ക് 1936-ലെ നൊബേൽസമ്മാനം ലഭിച്ച ഡച്ച് രസതന്ത്രജ്ഞൻ പീറ്റർ ഡിബൈ. അദ്ദേഹത്തിന്റെ ബഹുമാനാർഥമാണ് ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം ഡിബൈ യൂണിറ്റിൽ പ്രസ്താവിക്കുന്നത്.

ബഹുഅറ്റോമിക തന്മാത്രകളുടെ കാര്യത്തിൽ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം ഓരോ ബന്ധനങ്ങളുടേയും ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തെ (ബന്ധ ദ്വിധ്രുവത്തെ) മാത്രമല്ല മറിച്ച് തന്മാത്രയിലെ വ്യത്യസ്ത ബന്ധനങ്ങളുടെ ത്രിമാനതല ക്രമീകരണത്തെക്കൂടി ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇവിടെ ഒരു തന്മാത്രയുടെ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം വിവിധ ബന്ധനങ്ങളുടെ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണങ്ങളുടെ സദിശതുകയാണ്. ഉദാഹരണമായി, കോണീയഘടനയോടുകൂടിയ ജലതന്മാത്രയിൽ രണ്ട് O–H ബന്ധനങ്ങൾ 104.5^0 കോണളവിലാണ് ക്രമീകരിച്ചിക്കുന്നത്. ഇവിടെ രണ്ട് O-H ബന്ധനങ്ങളുടെ ദ്വിധ്രുവആഘൂർണങ്ങളുടെ സദിശതുകയായ 6.17×10^{-30} C m (1D = 3.33564×10^{-30} C m) ആണ് പരിണത ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം.



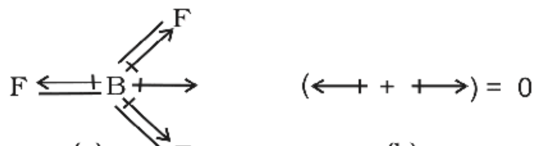
(a) ബന്ധനദ്വിധ്രുവം (b) പരിണതദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം

പരിണതദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം (μ) = 1.85 D
= $1.85 \times 3.33564 \times 10^{-30}$ C m = 6.17×10^{-30} C m

BeF_2 തന്മാത്രയിലെ ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം പൂജ്യമാണ്. ഇതിനുകാരണം ഇവിടെ രണ്ട് ബന്ധന ദ്വിധ്രുവങ്ങൾ തുല്യവും വിപരീതദിശയിലാണെന്നതുമാണ്. അതുകൊണ്ട് അവ പരസ്പരം റദ്ദുചെയ്യപ്പെടുന്നു.

BeF_2 ലെ ബന്ധന ദ്വിധ്രുവം BeF_2 ലെ ആകെ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം

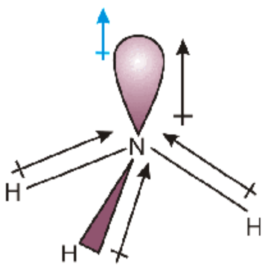
BF_3 യെപ്പോലെയുള്ള ഒരു ചതുർഅറ്റോമിക തന്മാത്രയിലും ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം പൂജ്യമാണ്. ഇവിടെ B-F ബന്ധനങ്ങൾ 120^0 കോണളവിലാണ് ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നത്. രണ്ട് ബന്ധനദ്വിധ്രുവങ്ങളുടെ പരിണത ദ്വിധ്രുവം മൂന്നാമത്തേതിന് തുല്യവും വിപരീതവുമായതിനാലാണ് ആകെ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം പൂജ്യമായിരിക്കുന്നത്.



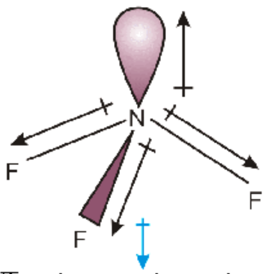
BF_3 തന്മാത്ര : (a) ബന്ധനദ്വിധ്രുവങ്ങൾ (b) ആകെ ബന്ധന ആഘൂർണം എന്നിവയുടെ ചിത്രീകരണം.

NH_3 , NF_3 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളിലെ രസകരമായ ഒരു വസ്തുതയെപ്പറ്റി ഇനി നമുക്ക് പഠിക്കാം. ഈ രണ്ട് തന്മാത്രകൾക്കും പിരമിഡൽ ആകൃതിയും നൈട്രജൻ ആറ്റത്തിൽ ഒരു ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുമാണുള്ളത്. ഫ്ളൂറിൻ നൈട്രജനെക്കാളും കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോ നെഗറ്റീവ് ആണെങ്കിലും അമോണിയയുടെ പരിണതദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം (4.90×10^{-30} C m) NF_3 യുടേതിനെക്കാൾ കൂടുതലാണ് (0.8×10^{-30} C m). ഇതിന് കാരണം: അമോണിയയിൽ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോൺ മൂലമുണ്ടാകുന്ന ഓർബിറ്റൽ ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം മൂന്ന് N-H ബന്ധന

ങ്ങളുടെ പരിണതദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണവും ഒരേ ദിശയിലാണ്. എന്നാൽ NF_3 യിൽ ഓർബിറ്റൽ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണവും മൂന്ന് N-F പരിണതദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണവും വിപരീതദിശയിലാണ്. അതിനാൽ ഏകാന്തജോടിഇലക്ട്രോൺ മൂലമുണ്ടാകുന്ന ഓർബിറ്റൽ ദ്വിധ്രുവം N-F ബന്ധനങ്ങളുടെ പരിണത ആഘൂർണങ്ങളെ കുറയ്ക്കുന്നു. ഇത് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ചിത്രീകരിക്കാം.



അമോണിയയിലെ പരിണത ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം -4.90×10^{-30} Cm



NF_3 യിലെ പരിണതദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം -0.8×10^{-30} Cm

ചില തന്മാത്രകളുടെ ദ്വിധ്രുവആഘൂർണങ്ങൾ പട്ടിക 4.5 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

എല്ലാ സഹസംയോജകബന്ധനങ്ങളിലും ഭാഗിക അയോണികസ്വഭാവമുള്ളതുപോലെ, അയോണിക ബന്ധനങ്ങളിൽ ഭാഗിക സഹസംയോജക സ്വഭാവവുമുണ്ട്. അയോണികബന്ധനങ്ങളിലെ ഭാഗിക സഹസംയോജക സ്വഭാവം താഴെപ്പറയുന്ന നിയമങ്ങളെ അടിസ്ഥാനമാക്കി ആദ്യമായി വിശദീകരിച്ചത് ഫജാൻസ് ആണ്.

- കാറ്റയോണിന്റെ വലിപ്പം കുറയുമ്പോഴും ആനയോണിന്റെ വലിപ്പം കൂടുമ്പോഴും അയോണിക ബന്ധനത്തിന്റെ സഹസംയോജക സ്വഭാവം കൂടുന്നു.
- കാറ്റയോണിന്റെ ചാർജ് വർധിക്കുന്തോറും അയോണികബന്ധനത്തിന്റെ സഹസംയോജക സ്വഭാവവും വർദ്ധിക്കുന്നു.
- ഒരേ വലിപ്പവും ചാർജുമുള്ള കാറ്റയോണുകളിൽ സംക്രമണമൂലകഅയോണുകളിലേതുപോലെ $(n\text{-}1)d^n ns^0$ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസമുള്ള അയോണിന്, ഉൽകൃഷ്ടവാതക ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസമുള്ള $(ns^2\ np^6)$ ആൽക്കലി ലോഹങ്ങളുടെയും ആൽക്കലൈൻ എർത്ത് ലോഹങ്ങളുടെയും കാറ്റയോണുകളേക്കാളും ധ്രുവീകരണശക്തി (Polarising power) കൂടുതലായിരിക്കും.

ആനയോണിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ ചാർജിനെ കാറ്റയോൺ, അതിനടുത്തേയ്ക്ക് ആകർഷിക്കുകയും അങ്ങനെ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ഇലക്ട്രോൺ ചാർജിനെ വർധിപ്പിക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇതുതന്നെയാണ് സഹസംയോജകബന്ധനത്തിലും സംഭവിക്കുന്നത്. അതായത്, ന്യൂക്ലിയസുകൾക്കിടയിലുള്ള ഇലക്ട്രോൺ ചാർജിന്റെ സാന്ദ്രത വർധിക്കുന്നു. കാറ്റയോണിന്റെ ധ്രുവീകരണ ശക്തി, ആനയോണിന്റെ ധ്രുവണീയത (Polarisability), ആനയോണിലെ ധ്രുവീകരണ അളവ് (extent of polarisation) എന്നീ ഘടകങ്ങളാണ് അയോണികബന്ധനത്തിൻ സഹസംയോജക സ്വഭാവത്തിന്റെ ശതമാനം നിർണയിക്കുന്നത്.

പട്ടിക 4.5 ചില തന്മാത്രകളുടെ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണങ്ങൾ

തന്മാത്രായിനം	ഉദാഹരണം	ദ്വിധ്രുവ-ആഘൂർണം μ(D)	ആകൃതി
തന്മാത്ര (AB)	HF	1.78	രേഖീയം
	HCl	1.07	രേഖീയം
	HBr	0.79	രേഖീയം
	HI	0.38	രേഖീയം
	H_2	0	രേഖീയം
തന്മാത്ര (AB_2)	H_2O	1.85	കോണീയം
	H_2S	0.95	കോണീയം
	CO_2	0	രേഖീയം
തന്മാത്ര (AB_3)	NH_3	1.47	ത്രികോണീയ പിരമിഡൽ
	NF_3	0.23	ത്രികോണീയ പിരമിഡൽ
	BF_3	0	ത്രികോണീയ സമതലീയം
തന്മാത്ര (AB_4)	CH_4	0	ചതുർകം
	$CHCl_3$	1.04	ത്രികോണീയ പിരമിഡൽ
	CCl_4	0	ചതുർകം

4.4. സംയോജകതാഷെൽ ഇലക്ട്രോൺ ജോടി വികർഷണസിദ്ധാന്തം (Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) Theory)

മുൻപ് വിശദീകരിച്ചതുപോലെ, തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതിയെപ്പറ്റി വിവരിക്കുവാൻ ലൂയിസിന്റെ ആശയങ്ങൾക്ക് കഴിഞ്ഞില്ല. സഹസംയോജക സംയുക്തങ്ങളുടെ ആകൃതി പ്രവചിക്കുവാൻ ഒരു ലഘുമാർഗം മാത്രമേ ഈ സിദ്ധാന്തം നൽകുന്നുള്ളൂ. 1940-ൽ സിഡ്‌വിക്, പവൽ എന്നിവർ ആറ്റങ്ങളുടെ സംയോജകതാഷെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളുടെ വികർഷണ ബലത്തെ ആധാരമാക്കി ലളിതമായ ഒരു സിദ്ധാന്തം ആവിഷ്കരിച്ചു. 1957-ൽ നൈഹോം, ഗില്ലസ്പി എന്നിവർ ഈ സിദ്ധാന്തത്തെ പുനർനിർവചിക്കുകയും വിപുലീകരിക്കുകയും ചെയ്തു.

VSEPR തിയറിയുടെ അടിസ്ഥാനതത്വങ്ങൾ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയാണ്.

- ഒരു തന്മാത്രയുടെ ആകൃതി അതിന്റെ കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റുമുള്ള സംയോജകതാഷെല്ലിലെ ഇലക്ട്രോൺജോടിയുടെ (ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടുന്നതും അല്ലാത്തതുമായ) എണ്ണത്തെ ആശ്രയിക്കുന്നു.
- ഇലക്ട്രോൺ മേഘപടലങ്ങൾക്ക് നെഗറ്റീവ് ചാർജായതിനാൽ ബാഹ്യതമഷെൽ ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ പരസ്പരം വികർഷിക്കും.
- ഈ ഇലക്ട്രോൺജോടികൾ വികർഷണം കുറയ്ക്കുന്നതിനായി ത്രിമാനതലത്തിൽ പരമാവധി അകലത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യാൻ ശ്രമിക്കും.
- സംയോജകതാഷെല്ലിനെ ഒരു ഗോളമായി സങ്കല്പിക്കാം. ഈ ഗോളത്തിന്റെ ഉപരിതലത്തിൽ പരമാവധി അകലത്തിലായി ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുന്നു.
- ഒരു ബഹുബന്ധനത്തെ ഒരൊറ്റ ഇലക്ട്രോൺ ജോടി എന്നതു പോലെ കണക്കാക്കുന്നു. ഇതിലുള്ള രണ്ടോ മൂന്നോ ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളെ ഒരൊറ്റ സൂപ്പർജോടിയായി കണക്കാക്കുന്നു.
- ഒരു തന്മാത്രയെ രണ്ടോ അതിൽ കൂടുതലോ അനുരൂപീകരണഘടനകൾ ഉപയോഗിച്ച് പ്രതിനിധാനം ചെയ്യാൻ കഴിയുമെങ്കിൽ, അത്തരത്തിലുള്ള ഏത് ഘടനയ്ക്കും VSEPR മാതൃക ബാധകമാണ്.

ഇലക്ട്രോൺജോടികൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണ ബലം താഴെപ്പറയുന്ന ക്രമത്തിൽ കുറയുന്നു.

ഏകാന്തജോടി (ℓp) - ഏകാന്തജോടി (ℓp) > ഏകാന്തജോടി (ℓp) – ബന്ധനജോടി (bp) > ബന്ധനജോടി (bp) - ബന്ധനജോടി (bp).

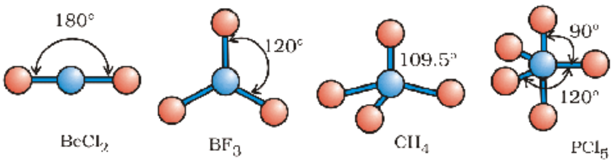
ഏകാന്തജോടി (lone pair) ഇലക്ട്രോണുകളും ബന്ധനജോടി (bonded pair) ഇലക്ട്രോണുകളും തമ്മിലുള്ള പ്രധാന വ്യത്യാസം വിശദീകരിച്ചുകൊണ്ട് നൈഹോമും ഗില്ലസ്പിയും (1957) VSEPR മാതൃക പരിഷ്കരിച്ചു. ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ കേന്ദ്രആറ്റത്തിൽ സ്ഥിതിചെയ്യുമ്പോൾ ഓരോ ബന്ധന ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളും രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലായി പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു. തന്മൂലം ബന്ധന ഇലക്ട്രോൺ ജോടിയുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഏകാന്ത ജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ സ്ഥിതിചെയ്യുന്നതിന് കൂടുതൽ സ്ഥലം ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇത് ബന്ധന ജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിലുള്ളതിനേക്കാളും ബന്ധനജോടി - ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിലുള്ളതിനേക്കാളും കൂടുതൽ വികർഷണം ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിലുണ്ടാകുന്നതിന് കാരണമായിത്തീരുന്നു. ഈ വികർഷണ ബലങ്ങൾമൂലം തന്മാത്രയുടെ ആകൃതി അതിന്റെ ആദർശ (ideal) ആകൃതിയിൽ നിന്ന് വ്യത്യസ്തമാകുന്നു. കൂടാതെ അതിന്റെ ബന്ധനകോണിനും വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്നു.

VSEPR സിദ്ധാന്തത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ തന്മാത്രയുടെ ജ്യാമിതീയരൂപം പ്രവചിക്കുന്നതിനായി അവയെ രണ്ട് വിഭാഗങ്ങളായി തിരിക്കാം. (i) കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിൽ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകളില്ലാത്ത തന്മാത്രകളും (ii) കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിൽ ഒന്നോ അതിൽകൂടുതലോ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉള്ള തന്മാത്രകളും.

'A' എന്ന കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് (ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഇല്ലാത്തത്) ചുറ്റുമുള്ള ഇലക്ട്രോൺജോടികളുടെ ക്രമീകരണവും ABn ഇനത്തിലുള്ള ചില തന്മാത്രകളുടെ/അയോണുകളുടെ ആകൃതികളും പട്ടിക 4.6-ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. പട്ടിക 4.7-ൽ ഒന്നോ അതിലധികമോ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉള്ള ചില തന്മാത്രകളുടേയും അയോണുകളുടേയും ആകൃതി കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. തന്മാത്രകളുടെ ഘടനയിലുള്ള വ്യതിയാനത്തിന്റെ കാരണങ്ങൾ പട്ടിക 4.8-ൽ വിശദമാക്കിയിരിക്കുന്നു.

പട്ടിക 4.6-ൽ ചിത്രീകരിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ AB_2, AB_3, AB_4, AB_5, AB_6 തുടങ്ങിയ സംയുക്തങ്ങളിൽ കേന്ദ്ര ആറ്റമായ A യ്ക്ക് ചുറ്റുമായി ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളും B ആറ്റങ്ങളും ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നത് യഥാക്രമം രേഖീയം (Linear), ത്രികോണീയതലം (Trigonal Planar), ചതുർകം (tetrahedral), ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡ് (trigonal bibyramidal), അഷ്ടകഫലകീയം (Octhedral) എന്നിങ്ങനെയാണ്. തന്മാത്രകളായ BF_3 (AB_3), CH_4 (AB_4), PCl_5 (AB_5) തുടങ്ങിയവയിൽ ഇത്തരം ക്രമീകരണങ്ങൾ കാണാൻ

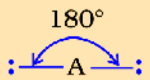
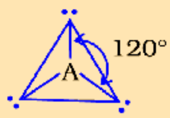
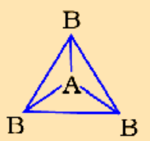
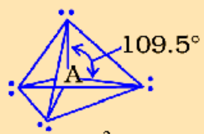
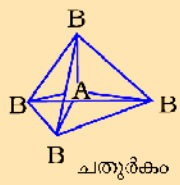
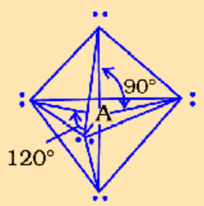
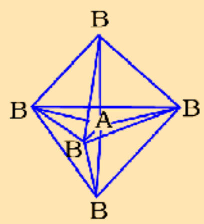
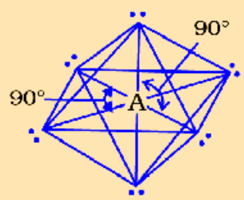
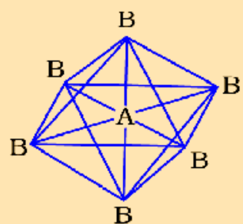
കഴിയും. ഇവയെ ബോൾ-സ്റ്റിക് മാതൃകകൾ ഉപയോഗിച്ച് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ചിത്രീകരിക്കാം.



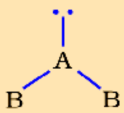
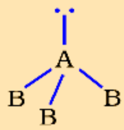
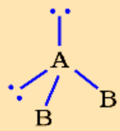
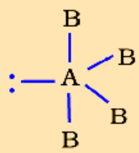
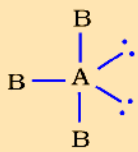
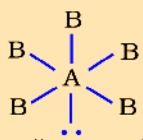
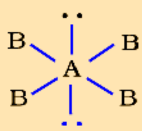
ചിത്രം 4.6 കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും ഏകാന്ത ജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഒന്നും തന്നെയില്ലാത്ത തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതികൾ.

അനേകം തന്മാത്രകളുടെ, പ്രത്യേകിച്ച് *p*-ബ്ലോക്ക് മൂലകങ്ങളുടെ സംയുക്തങ്ങളുടെ ആകൃതികൾ കൃത്യമായി പ്രവചിക്കുവാൻ VSEPR സിദ്ധാന്തത്തിന് കഴിഞ്ഞു. സാധ്യമായ ഘടനകൾ തമ്മിലുള്ള ഊർജ വ്യത്യാസം വളരെക്കുറവാണെങ്കിൽപ്പോലും അവയുടെ ആകൃതികൾ ഏറെക്കുറെ കൃത്യമായി നിർണയിക്കുന്നതിൽ ഈ സിദ്ധാന്തം വിജയിച്ചു. തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതികൾ നിർണയിക്കുന്നത് ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണങ്ങളുടെ ഫലമാണ് എന്ന സൈദ്ധാന്തികാടിസ്ഥാനത്തിന് വ്യക്തതയില്ലാത്തതിനാൽ VSEPR സിദ്ധാന്തം ഇന്നും പല സംശയങ്ങൾക്കും ചർച്ചകൾക്കുമുള്ള ഒരു വിഷയമായി തുടരുന്നു.

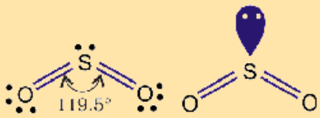
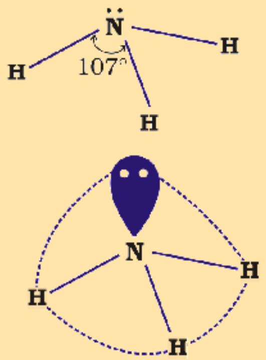
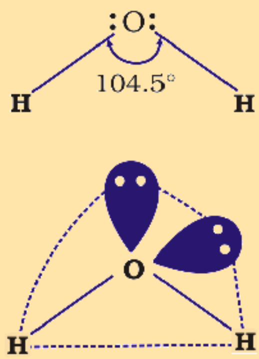
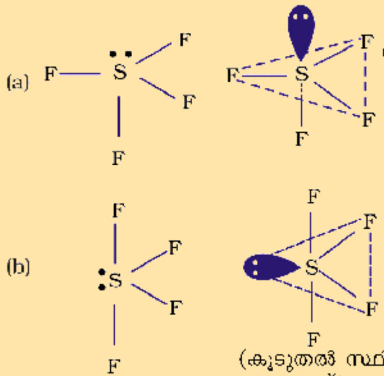
പട്ടിക 4.6 കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിൽ ഏകാന്തജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഇല്ലാത്ത തന്മാത്രകളുടെ ഘടനകൾ

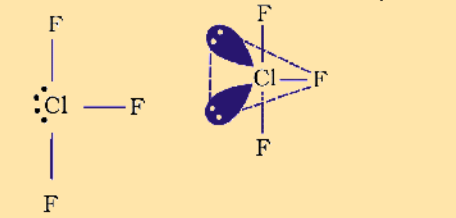
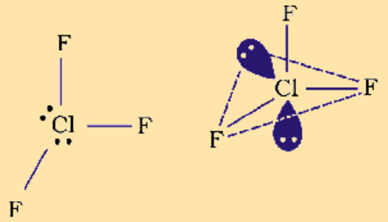
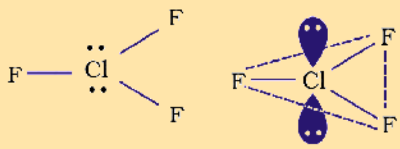
ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളുടെ എണ്ണം	ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളുടെ ക്രമീകരണം	തന്മാത്രാഘടന	ഉദാഹരണങ്ങൾ
2	 രേഖീയം	B—A—B രേഖീയം	$BeCl_2$, $HgCl_2$
3	 ത്രികോണീയതലം	 ത്രികോണീയതലം	BF_3
4	 ചതുർകം	 ചതുർകം	CH_4, NH_4^+
5	 ത്രികോണീയദ്വിപിരമിഡ്	 ത്രികോണീയദ്വിപിരമിഡ്	PCl_5
6	 അഷ്ടകഫലകീയം	 അഷ്ടകഫലകീയം	SF_6

പട്ടിക 4.7 കേന്ദ്ര ആറ്റത്തിന് ചുറ്റും ഒന്നോ അതിലധികമോ ഏകാന്ത ജോഡി ഇലക്ട്രോണുകൾ (E) ഉള്ള ചില ലഘുതന്മാത്രകളുടെ/അയോണുകളുടെ ഘടന

തന്മാത്രാ ഇനം	ബന്ധന ജോടികളുടെ എണ്ണം	ഏകാന്ത ജോടികളുടെ എണ്ണം	ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളുടെ ക്രമീകരണം	ഘടന	ഉദാഹരണം
AB_2E	2	1	 ത്രികോണീയതലം	കോണീയം	SO_2, O_3
AB_3E	3	1	 ചതുർകം	ത്രികോണീയപിരമിഡ്	NH_3
AB_2E_2	2	2	 ചതുർകം	കോണീയം	H_2O
AB_4E	4	1	 ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡ്	സീസോ	SF_4
AB_3E_2	3	2	 ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡ്	T-ആകൃതി	ClF_3
AB_5E	5	1	 അഷ്ടകഫലകീയം	സമചതുരസ്തൂപിക	BrF_5
AB_4E_2	4	2	 അഷ്ടകഫലകീയം	സമതലീയചതുരം	XeF_4

പട്ടിക 4.8 ബന്ധനജോടികളും ഏകാന്തജോടികളും ഉള്ള തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതികൾ

തന്മാത്രാ യിനം	ബന്ധന ജോടികളുടെ എണ്ണം	ഏകാന്ത ജോടികളുടെ എണ്ണം	ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണം	ഘടന	ഈ ഘടന സ്വീകരിക്കുവാനുള്ള കാരണം
AB_2E	2	1		കോണീയം	സൈദ്ധാന്തികമായി തന്മാത്രാഘടന ത്രികോണീയതലം ആയിരിക്കണം. എന്നാൽ, യഥാർഥത്തിൽ ഇതിന് കോണീയഘടന അഥവാ V ആകൃതിയാണുള്ളത്. ബന്ധന ജോടി ബന്ധന ജോടി വികർഷണവുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഏകാന്ത ജോടി-ബന്ധനജോടി വികർഷണം കൂടിയിരിക്കുന്നതാണ് ഇതിന് കാരണം. അതുകൊണ്ട് ബന്ധനകോൺ 120° യിൽ നിന്ന് 119.5° ആയി കുറയുന്നു.
AB_3E	3	1		ത്രികോണീയ പിരമിഡ് (ത്രികോണ സ്തൂപിക)	ഏകാന്തജോടിയുടെ സ്ഥാനത്ത് ഒരു ബന്ധനജോടി ആയിരുന്നെങ്കിൽ ഘടന ചതുർകം ആകുമായിരുന്നു. എന്നാൽ ഒരു ഏകാന്ത ജോടിയുടെ സാന്നിധ്യം ഉള്ളതുകൊണ്ടും ഏകാന്തജോടി- ബന്ധനജോടി വികർഷണം കൂടുതലായതിനാലും ബന്ധന ജോടികൾ തമ്മിലുള്ള കോൺ 109.5"-യിൽ നിന്ന് 107° ആയി കുറയുന്നു.
AB_2E_2	2	2		കോണീയം	ബന്ധനജോടികൾ മാത്രമേ ഉണ്ടായിരുന്നുള്ളുവെങ്കിൽ ഘടന ചതുർകം ആയിരുന്നേനേ. എന്നാൽ 2ഏകാന്ത ജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉള്ളതിനാൽ ഘടന വിരൂപചതുർകം അഥവാ കോണീയം ആകുന്നു. ഇതിന്റെ കാരണം ഏകാന്തജോടി-ഏകാന്ത ജോടിവികർഷണം ബന്ധന ജോടി- ബന്ധനജോടി വികർഷണത്തേക്കാൾ കൂടുതലാണെന്നതാണ്. അതുകൊണ്ടു തന്നെ, ബന്ധന കോണും 109.5" യിൽ നിന്ന് 104.5° ആയി കുറയുന്നു.
AB_4E	4	1	 (കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളത്)	സീസോ	(a)യിൽ ഏകാന്തജോടി അക്ഷീയ സ്ഥാനത്താണ്. അതിനാൽ 90° കോണളവിൽ 3 ഏകാന്തജോടി- ബന്ധനജോടി വികർഷണങ്ങൾ ഉണ്ട്. (b) യിൽ ഏകാന്തജോടി നിരക്ഷീയ സ്ഥാനത്താണ്. അതുകൊണ്ട് 2 ഏകാന്തജോടി- ബന്ധനജോടി വികർഷണങ്ങൾ മാത്രമേയുള്ളൂ. തന്മൂലം (b) യിലെ ക്രമീകരണമാണ് കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളത്.(b) എന്ന ഘടനയെ വിരൂപചതുർകം എന്നോ മടക്കുസമചതുരമെന്നോ സീസോ എന്നോ വിളിക്കാം.

തന്മാത്രാ യിനം	ബന്ധന ജോടികളുടെ എണ്ണം	ഏകാന്ത ജോടികളുടെ എണ്ണം	ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണം	ഘടന	ഈ ഘടന സ്വീകരിക്കുവാനുള്ള കാരണം
AB_3E_2	3	2	(a) 	T-ആകൃതി	(a) യിൽ ഏകാന്തജോടികൾ നിരക്ഷീയ സ്ഥാനങ്ങളിലാണ്. അതിനാൽ ഏകാന്തജോടികൾ അക്ഷീയസ്ഥാനങ്ങളിലായ മറ്റ് ഘടനകളുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഇവിടെ വികർഷണം കുറവാണ്. അതുകൊണ്ട് (a)എന്ന ഘടനയാണ് കൂടുതൽ സ്ഥിരതയാർന്നത് (T-ആകൃതിയുള്ളത്).
			(b) 		
			(c) 		

4.5. സംയോജകതാബന്ധന സിദ്ധാന്തം (Valence Bond Theory)

നിങ്ങൾക്കറിയാവുന്നതുപോലെ, ലൂയിസ് സമീപനം തന്മാത്രകളുടെ ഘടന എഴുതുന്നതിന് സഹായകമാണെങ്കിലും രാസബന്ധന രൂപീകരണത്തെക്കുറിച്ച് വിശദീകരിക്കുവാൻ അതിനായില്ല. H_2, F_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളിൽ ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു ഇലക്ട്രോൺ ജോടിയെ പങ്കുവച്ചുകൊണ്ട് ഒരു ഏകബന്ധനമാണ് ഉള്ളതെങ്കിലും ഈ തന്മാത്രകളിലെ ബന്ധനവിഘടന ഊർജവും ബന്ധനദൈർഘ്യവും (H_2 435.8 kJ mol^{-1}, 74 pm; F_2 155 kJ mol^{-1}, 144 pm) വ്യത്യസ്തമാണ്. ഇതിന്റെ കാരണം വിശദമാക്കുന്നതിനും ലൂയിസ് സമീപനത്തിനായില്ല. ബഹുഅറ്റോമികതന്മാത്രകളുടെ ആകൃതിയെക്കുറിച്ചും ഇത് യാതൊരുവിധ ആശയങ്ങളും നൽകുന്നില്ല.

അതുപോലെ, ലഘുതന്മാത്രകളുടെ ഘടന നൽകാൻ VSEPR സിദ്ധാന്തത്തിന് കഴിഞ്ഞെങ്കിലും അവയെ സൈദ്ധാന്തികമായി വിശദീകരിക്കുവാൻ അതിന് കഴിഞ്ഞില്ല. കൂടാതെ ഈ സിദ്ധാന്തത്തിന് പരിമിതമായ ഉപയോഗം മാത്രമേയുള്ളൂ. ഈ പരിമിതികളെ മറികടക്കുവാൻ ക്വാണ്ടം ബലതന്ത്രതത്വങ്ങളെ അടിസ്ഥാനമാക്കി രണ്ട് പ്രധാന സിദ്ധാന്തങ്ങൾ ആവിഷ്ക്കരിച്ചിട്ടുണ്ട്. അവയാണ് സംയോജകതാബന്ധനസിദ്ധാന്തവും (Valence Bond Theory അഥവാ VB സിദ്ധാന്തം) തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തവും (Molecular orbital Theory അഥവാ MO സിദ്ധാന്തം)

സംയോജകതാബന്ധന സിദ്ധാന്തം ആവിഷ്കരിച്ചത് ഹെയ്റ്റ്ലർ, ലണ്ടൻ തുടങ്ങിയവരാണ് (1927). ഇതിനെ വിപുലമാക്കിയത് പോളിങ്ങും മറ്റുള്ളവരുമാണ്. മൂലകങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസങ്ങൾ (യൂണിറ്റ് 2) അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ, അവയുടെ അതിവ്യാപനവും സങ്കരണവും, വേരിയേഷൻ, സൂപ്പർപൊസിഷൻ തത്വങ്ങൾ എന്നീ ധാരണകളെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ് ഈ സിദ്ധാന്തം ചർച്ച ചെയ്യപ്പെടുന്നത്. ഈ ആശയങ്ങളെ അടിസ്ഥാനമാക്കി VB സിദ്ധാന്തം വിശദീകരിക്കുകയെന്നത് ഈ പുസ്തകത്തിന്റെ പരിധിക്കപ്പുറത്താണ്. അതുകൊണ്ട് ഇവിടെ നമ്മുടെ സൗകര്യാർഥം ഗണിതശാസ്ത്രപരമല്ലാതെ ഗുണപരമായി മാത്രമാണ് ഈ സിദ്ധാന്തം ചർച്ച ചെയ്യുന്നത്. തന്മാത്രകളിൽ വച്ച് ഏറ്റവും ലഘുവായ ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണം പരിഗണിച്ചുകൊണ്ട് നമുക്ക് ആരംഭിക്കാം.

പരസ്പരം അടുത്തുകൊണ്ടിരിക്കുന്ന A,B എന്നീ രണ്ടു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളെ പരിഗണിക്കുക. ഇവയുടെ ന്യൂക്ലിയസുകൾ യഥാക്രമം N_A, N_B യെന്നും ഇലക്ട്രോണുകൾ യഥാക്രമം e_A, e_B എന്നുമിരിക്കട്ടെ. ഈ രണ്ട് ആറ്റങ്ങളും പരമാവധി അകലത്തിലായിരിക്കുമ്പോൾ അവ തമ്മിൽ യാതൊരുവിധ ആകർഷണ–വികർഷണങ്ങളും ഇല്ല. എന്നാൽ ഈ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ പരസ്പരം സമീപിക്കുമ്പോൾ പുതിയ ആകർഷണ–വികർഷണബലങ്ങൾ ഉടലെടുക്കും.

ആകർഷണബലങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നത്:

(i) ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ ന്യൂക്ലിയസും അതിന്റെ സ്വന്തം ഇലക്ട്രോണും തമ്മിൽ. അതായത് $N_A - c_A$ തമ്മിലും $N_B - e_B$ തമ്മിലും.

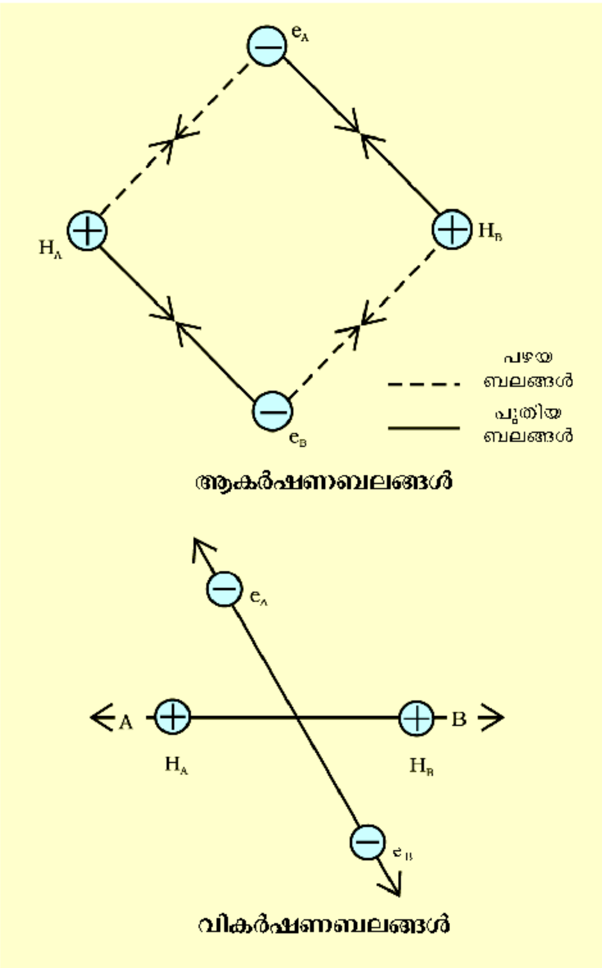
(ii) ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ ന്യൂക്ലിയസ്സും അടുത്ത ആറ്റത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോണും തമ്മിൽ, അതായത് $N_A - e_B$ യും $N_B - e_A$ യും തമ്മിലും.

അതുപോലെ വികർഷണബലങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നത്:

(i) രണ്ട് ആറ്റങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിൽ $(e_A - e_B)$

(ii) അവയുടെ ന്യൂക്ലിയസ്സുകൾ തമ്മിൽ $(N_A - N_B)$

ആകർഷണബലങ്ങൾ രണ്ട് ആറ്റങ്ങളേയും പരസ്പരം അടുത്തേയ്ക്ക് എത്തിക്കാൻ ശ്രമിക്കുന്നു. എന്നാൽ വികർഷണബലങ്ങൾ അവയെ ദൂരേയ്ക്ക് തള്ളി നീക്കുന്നു. (ചിത്രം 4.7)

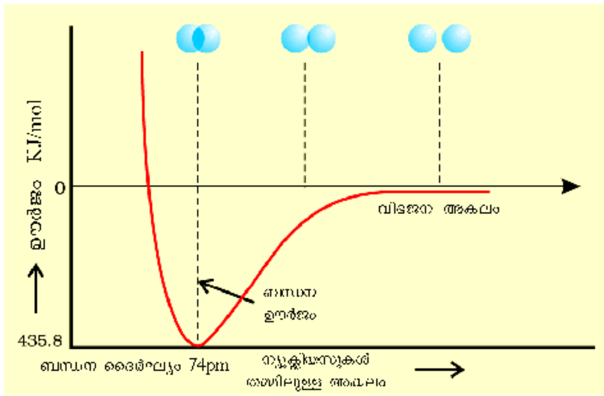


ചിത്രം 4.7 ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്ര രൂപപ്പെടുമ്പോഴുള്ള ആകർഷണ–വികർഷണബലങ്ങൾ

പുതിയ ആകർഷണ ബലങ്ങളുടെ അളവ് വികർഷണ ബലങ്ങളുടെ അളവിനേക്കാൾ കൂടുതലാണെന്ന് പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ കണ്ടെത്തിയിട്ടുണ്ട്. അതിന്റെ ഫലമായി രണ്ട് ആറ്റങ്ങളും പരസ്പരം സമീപിക്കുകയും അവയുടെ സ്ഥിതികോർജം കുറയുകയും ചെയ്യും. ഒടുവിൽ ഈ ആകർഷണ-വികർഷണ ബലങ്ങൾ സന്തുലിതമാകുന്ന ഒരു അവസ്ഥ ഉണ്ടാകുകയും അങ്ങനെ വ്യൂഹം പരമാവധി കുറഞ്ഞ ഊർജം കൈവരിക്കുകയും ചെയ്യും. ഈ അവസ്ഥയിൽ രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളും പരസ്പരം ബന്ധനത്തിലേർപ്പെട്ടതായി പറയാം. അങ്ങനെ ഒരു സ്ഥിരതയുള്ള ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്ര (H_2) ഉണ്ടാകുന്നു. ഇവിടെ ബന്ധനദൈർഘ്യം 74pm ആണ്.

രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു ബന്ധനം രൂപപ്പെട്ടുകഴിയുമ്പോൾ ഊർജം മോചിപ്പിക്കപ്പെടുന്നതിനാൽ ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്ര ഒറ്റപ്പെട്ട ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളേക്കാൾ കൂടുതൽ സ്ഥിരതയുള്ളതാണ്. അങ്ങനെ മോചിതമാകുന്ന ഊർജത്തെ **ബന്ധന എൻഥാൽപി (Bond Enthalpy)** എന്നു പറയുന്നു. ചിത്രം 4.8-ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഗ്രാഫിലെ ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ പരിധിക്ക് തുല്യമാണിത്. മറിച്ച് ഒരു മോൾ ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയെ വിഘടിപ്പിക്കുവാൻ 435.8KJ ഊർജം ആവശ്യമാണ്.

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



ചിത്രം 4.8 ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രാരൂപീകരണത്തിലെ സ്ഥിതികോർജവ്യത്യാസം ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുടെ ന്യൂക്ലിയസുകൾ തമ്മിലുള്ള അകലത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ. വക്രത്തിലെ കുറഞ്ഞ പരിധി H_2 തന്മാത്രയുടെ ഏറ്റവും സ്ഥിരതയുള്ള അവസ്ഥയെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

4.5.1. ഓർബിറ്റൽ അതിവ്യാപനസങ്കൽപനം

ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണത്തിൽ, രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളും വളരെയടുത്ത് എത്തുമ്പോൾ അവയുടെ ഊർജം ഏറ്റവും കുറഞ്ഞ ഒരു അവസ്ഥയുണ്ടാകുന്നു. ഈ അവസ്ഥയിൽ അവയുടെ

അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ ഭാഗികമായി അന്തർഗമനം ചെയ്യുന്നു. ഇങ്ങനെ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ ഭാഗികമായി ഇടകലരുന്നതിനെയാണ് ഓർബിറ്റൽ അതിവ്യാപനസങ്കൽപനം (orbital overlap concept) എന്നു പറയുന്നുത്. ഇതിന്റെ ഫലമായി ഇലക്ട്രോണുകൾ ജോടിയാകുന്നു. ഒരു സഹസംയോജക ബന്ധനത്തിന്റെ ശക്തി തീരുമാനിക്കുന്നത് ഈ അതിവ്യാപനവ്യാപ്തി ആണ്. പൊതുവെ, ഈ അതിവ്യാപനം കൂടുന്നതനുസരിച്ച് രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ബന്ധനത്തിന്റെ ശക്തിയും കൂടുന്നു. അതുകൊണ്ട്, ഓർബിറ്റൽ അതിവ്യാപന സങ്കല്പനം അനുസരിച്ച് രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു സഹസംയോജക ബന്ധനം രൂപപ്പെടുന്നത് അവയുടെ സംയോജകതാഷെല്ലിലെ വിപരീതചക്രണങ്ങളുള്ള ഇലക്ട്രോണുകൾ ജോടിയാകുന്നതിനാലാണ്.

4.5.2. ബന്ധനങ്ങളുടെ ദിശാഗുണങ്ങൾ

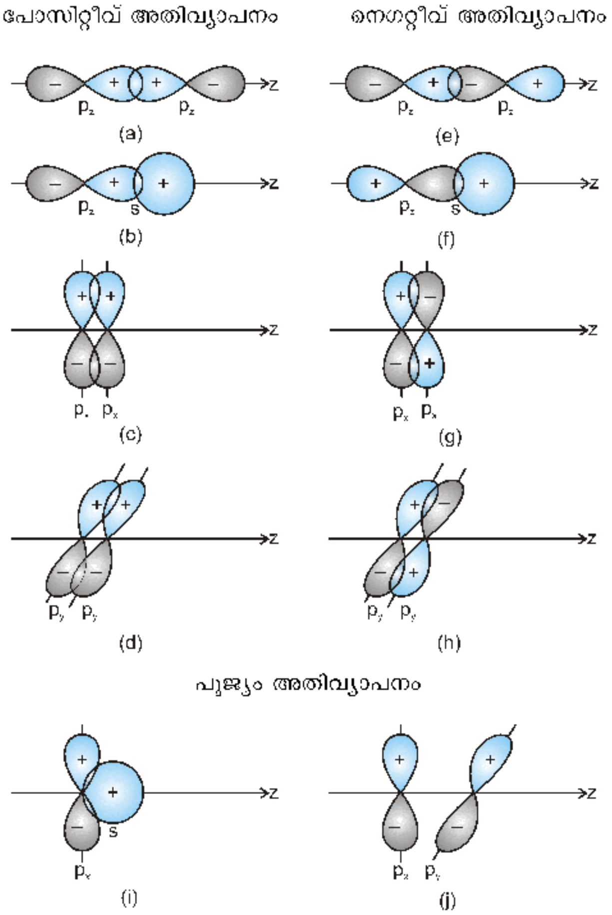
നാം നേരത്തെ കണ്ടതുപോലെ ഒരു സഹസംയോജക ബന്ധനത്തിന്റെ രൂപീകരണം അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ അതിവ്യാപനത്തെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ സംയോജിക്കുമ്പോൾ അവയുടെ 1s ഓർബിറ്റലുകൾ അതിവ്യാപനം ചെയ്യുന്നതുകൊണ്ടാണ് ഒരു ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്ര രൂപപ്പെടുന്നത്.

ബഹുഅറ്റോമികതന്മാത്രകളായ CH_4, NH_3, H_2O തുടങ്ങിയവയിൽ ബന്ധനരൂപീകരണത്തെപ്പോലെ തന്നെ അവയുടെ ആകൃതിയും പ്രാധാന്യമർഹിക്കുന്നു. ഉദാഹരണമായി, എന്തുകൊണ്ടാണ് മീഥെയ്ൻ തന്മാത്രയുടെ ആകൃതി ചതുർകവും അതിലെ ബന്ധനകോൺ 109.5° യും ആയിരിക്കുന്നത്? അമോണിയാതന്മാത്രയുടെ ആകൃതി പിരമിഡീയം (സ്തൂപികാകൃതി) ആയിരിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ടാണ്?

അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ അതിവ്യാപനം, സങ്കരണം എന്നിവയെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ്, ബഹുഅറ്റോമിക തന്മാത്രകളായ CH_4, NH_3, H_2O, തുടങ്ങിയവയുടെ രൂപീകരണത്തെയും അവയിലെ ബന്ധനങ്ങളുടെ ദിശാഗുണങ്ങളെയും പറ്റി സംയോജകതാബന്ധന സിദ്ധാന്തം വിശദീകരിക്കുന്നത്.

4.5.3. അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ അതിവ്യാപനം

രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ വളരെ അടുത്തേയ്ക്ക് വരുമ്പോൾ അവയുടെ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ അതിവ്യാപനം ചെയ്യുന്നു. ഓർബിറ്റലുകളുടെ സ്വഭാവമനുസരിച്ച് ഈ അതിവ്യാപനം പോസിറ്റീവോ നെഗറ്റീവോ പൂജ്യമോ ആകാം. ചിത്രം 4.9-ൽ പോസിറ്റീവ്, നെഗറ്റീവ്, പൂജ്യം എന്നീ അതിവ്യാപനങ്ങളിലേക്ക് നയിക്കുന്ന s ഓർബിറ്റലുകളുടെയും p ഓർബിറ്റലുകളുടെയും ക്രമീകരണം കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 4.9 s, p എന്നീ അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ പോസിറ്റീവ്, നെഗറ്റീവ്, പൂജ്യം അതിവ്യാപനങ്ങൾ

സഹസംയോജകബന്ധനങ്ങളുടെ രൂപീകരണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട പ്രധാനമാനദണ്ഡമായ 'അതിവ്യാപനം', എന്നത് സമന്യൂക്ലിയർ (homonuclear)/വിഷമന്യൂക്ലിയർ ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകൾക്കും ബഹുഅറ്റോമിക തന്മാത്രകൾക്കും ഒരു പോലെ ബാധകമാണ്. CH_4, NH_3, H_2O തുടങ്ങിയ ബഹുഅറ്റോമിക തന്മാത്രകളുടെ കാര്യത്തിൽ VB സിദ്ധാന്തത്തിന് അവയുടെ സവിശേഷാകൃതി കൂടി വിവരിക്കേണ്ടതായുണ്ട്. CH_4, NH_3, H_2O എന്നീ തന്മാത്രകൾക്ക് യഥാക്രമം ചതുർകം, പിരമിഡീയം, വക്രം തുടങ്ങിയ ആകൃതികളാണുള്ളതെന്ന് നമുക്കറിയാം. അതുകൊണ്ടുതന്നെ ഈ ജ്യാമിതീയരൂപങ്ങളെ ഓർബിറ്റൽ അതിവ്യാപനത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ വിശദീകരിക്കുവാൻ കഴിയുമോയെന്നത് കൗതുകമുണർത്തുന്ന കാര്യമാണ്.

ആദ്യമായി നമുക്ക് മീഥെയ്ൻ (CH_4) തന്മാത്രയുടെ കാര്യമെടുക്കാം. നിമ്നോർജാവസ്ഥയിലെ കാർബ

ണിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $[He]2s^2\,2p^2$ എന്നാണ്. ഇത് ഉത്തേജിതാവസ്ഥയിൽ $[He]\,2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$ എന്നാകും. ഈ ഉത്തേജനത്തിന് ആവശ്യമായി വരുന്ന ഊർജം കാർബൺ, ഹൈഡ്രജൻ എന്നിവയിലെ ഓർബിറ്റലുകളുടെ അതിവ്യാപനത്തിലൂടെ സ്വതന്ത്രമാകുന്ന ഊർജം കൊണ്ടാണ് പരിഹരിക്കപ്പെടുന്നത്. ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളോടുകൂടിയ കാർബണിന്റെ 4 അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ വീതം അടങ്ങിയ 4 H ആറ്റങ്ങളുടെ 1s ഓർബിറ്റലുകളുമായി അതിവ്യാപനം ചെയ്യുന്നു. ഇങ്ങനെ C-H ബന്ധനങ്ങൾ രൂപീകൃതമാകുന്നു. എന്നിരുന്നാലും, കാർബൺ ആറ്റത്തിലെ മൂന്ന് p- ഓർബിറ്റലുകൾ പരസ്പരം 90° കോണളവിൽ ക്രമീകരിച്ചിരിക്കുന്നതിനാൽ ഇവയിൽ H-C-H കോണളവുകളും 90° ആയിരിക്കും. അതായത് മൂന്ന് C-H ബന്ധനങ്ങൾ പരസ്പരം 90° യിലായിരിക്കും ക്രമീകരിക്കപ്പെടുന്നത്. കാർബണിലെ 2s ഓർബിറ്റലും ഹൈഡ്രജനിലെ 1s ഓർബിറ്റലും ഗോളീയാകൃതിയിലായതിനാൽ അവയ്ക്ക് ഏത് ദിശയിലും അതിവ്യാപനം ചെയ്യാം. ആയതിനാൽ, നാലാമത്തെ C-H ബന്ധനത്തിന്റെ ദിശ നിശ്ചിതമല്ല. ഈ വിവരണം ചതുർക HCH കോണളവായ 109.5° – യുമായി യോജിക്കുന്നതല്ല. മീഥെയ്നിലെ ബന്ധനങ്ങളുടെ ദിശാസ്വഭാവങ്ങളെപ്പറ്റി വിവരിക്കുവാൻ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുടെ അതിവ്യാപനം മാത്രമുപയോഗിച്ച് സാധ്യമല്ല എന്ന് ഇതിൽ നിന്ന് വ്യക്തമാണ്. NH_3, H_2O തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളുടെ കാര്യത്തിലും HNH, HOH എന്നീ കോണളവുകൾ 90° തന്നെയായിരിക്കണം. എന്നാൽ യഥാർഥത്തിൽ അങ്ങനെയല്ല. NH_3, H_2O എന്നീ തന്മാത്രകളിലെ ബന്ധനകോണുകൾ യഥാക്രമം 107°, 104.5° എന്നിങ്ങനെയാണ്.

4.5.4. അതിവ്യാപനരീതികളും സഹസംയോജക ബന്ധനങ്ങളുടെ സ്വഭാവവും

അതിവ്യാപനരീതികളെ അടിസ്ഥാനമാക്കി സഹസംയോജകബന്ധനങ്ങളെ രണ്ടായി തിരിക്കാം.

(i) സിഗ്മാ (σ) ബന്ധനവും (ii) പൈ (π) ബന്ധനവും

(i) സിഗ്മാ (σ) ബന്ധനം: ബന്ധനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്ന ഓർബിറ്റലുകൾ അവയുടെ അന്തഃകേന്ദ്രീയ അക്ഷത്തിലൂടെ നേർക്കുനേർ (നീളത്തിൽ) അതിവ്യാപനം ചെയ്യുമ്പോഴാണ് ഇത്തരം സഹസംയോജക ബന്ധനം ഉണ്ടാകുന്നത്. ഇതിനെ നേർക്കുനേർ അതിവ്യാപനം (head on overlap) അഥവാ അക്ഷീയ അതിവ്യാപനം (axial overlap) എന്നുപറയുന്നു. അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ താഴെപ്പറയുന്ന ഏതെങ്കിലും തരത്തിലുള്ള സംയോജനത്തിലൂടെയാണ് ഇത് രൂപീകൃതമാകുന്നത്.

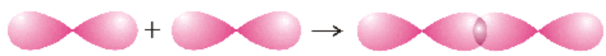
- **s-s അതിവ്യാപനം** : ഇവിടെ രണ്ട് അർധ പൂരിത s- അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ അവയുടെ അന്തഃകേന്ദ്രീയ അക്ഷത്തിലൂടെ (inter nuclerar axis) അതിവ്യാപനം ചെയ്യുന്നു.

s-ഓർബിറ്റൽ s-ഓർബിറ്റൽ s-s അതിവ്യാപനം

- **s-p അതിവ്യാപനം** : ഇവിടെ ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ അർധപൂരിത s ഓർബിറ്റൽ മറ്റൊരു ആറ്റത്തിന്റെ അർധപൂരിത p- ഓർബിറ്റലുമായി അതിവ്യാപനം ചെയ്യുന്നു.

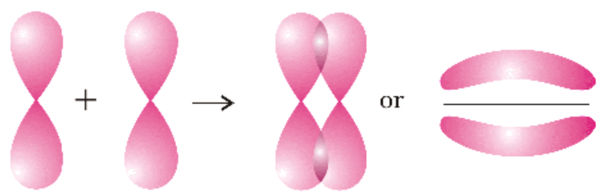
s-ഓർബിറ്റൽ p- ഓർബിറ്റൽ s-p അതിവ്യാപനം

- **p-p അതിവ്യാപനം** : ഇവിടെ രണ്ട് ആറ്റങ്ങളുടെ അർധപൂരിത p ഓർബിറ്റലുകൾ തമ്മിൽ അതിവ്യാപനം ചെയ്യുന്നു.



p-ഓർബിറ്റൽ p- ഓർബിറ്റൽ p-*p* അതിവ്യാപനം

(ii) പൈ (π) ബന്ധനം : അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ അവയുടെ അക്ഷങ്ങൾക്ക് സമാന്തരമായും അന്തർ കേന്ദ്രീയഅക്ഷത്തിന് ലംബമായും അതിവ്യാപനം ചെയ്യുമ്പോൾ പൈ (π) ബന്ധനം രൂപീകൃതമാകുന്നു. ഇതിനെ പാർശ്വിക അതിവ്യാപനം (lateral overlaping) അഥവാ വശങ്ങളിലൂടെയുള്ള അതിവ്യാപനം (side-wise overlapping) എന്നുപറയുന്നു. ഇങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന ഓർബിറ്റലുകൾ, പങ്കെടുക്കുന്ന ആറ്റങ്ങളുടെ തലത്തിന് മുകളിലും താഴെയുമായി 'സോസർ' രൂപത്തിലുള്ള രണ്ടു ചാർജുള്ള മേഘപടലങ്ങളായി കാണപ്പെടുന്നു.



p-ഓർബിറ്റൽ p-p അതിവ്യാപനം

4.5.5 സിഗ്മ – പൈ ബന്ധനങ്ങളുടെ ശക്തി

ഒരു ബന്ധനത്തിന്റെ ശക്തി അടിസ്ഥാനപരമായി അതിവ്യാപനവ്യാപ്തിയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. സിഗ്മ ബന്ധനത്തിൽ ഓർബിറ്റലുകളുടെ അതിവ്യാപനം വളരെ കൂടുതൽ നടക്കുന്നു. എന്നാൽ പൈ ബന്ധനത്തിൽ ഓർബിറ്റലുകളുടെ അതിവ്യാപനവ്യാപ്തി

താരതമ്യേന കുറവാണ്. ആയതിനാൽ പൈ ബന്ധന വുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ സിഗ്മ ബന്ധനം കൂടുതൽ ശക്തമാണ്. കൂടാതെ, രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ ക്കിടയിൽ ഒരു പൈ ബന്ധനം രൂപപ്പെടുന്നത് ഒരു സിഗ്മാ ബന്ധനത്തിന് പുറമേയാണ് എന്നതും ഒരു പ്രധാന വസ്തുതയാണ്. ബഹുബന്ധനമുള്ള (ദ്വിബ ന്ധനം അഥവാ ത്രിബന്ധനം ഉള്ള) തന്മാത്രകളിലാണ് π ബന്ധനം കാണപ്പെടുന്നത്.

4.6. സങ്കരണം (Hybridisation)

CH_4, NH_3 , H_2O തുടങ്ങിയ ബഹുഅറ്റോമിക തന്മാത്രകളുടെ സവിശേഷ ജ്യാമിതീയഘടനകൾ വിവരിക്കുന്നതിനായി പോളിങ് എന്ന ശാസ്ത്രജ്ഞൻ സങ്കരണം (hybridization) എന്ന ആശയം അവതരി പ്പിച്ചു. അദ്ദേഹത്തിന്റെ അഭിപ്രായത്തിൽ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ സംയോജിക്കുമ്പോൾ സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ എന്ന ഒരു കൂട്ടം പുതിയ സമതുല്യ മായ ഓർബിറ്റലുകൾ രൂപപ്പെടുന്നു. ബന്ധന രൂപീകരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്നത് ഈ സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ആണ്. ഈ പ്രതിഭാസത്തെ സങ്കരണം (hybridization) എന്നുപറയുന്നു. ഊർജത്തിൽ ചെറിയ വ്യത്യാസമുള്ള ഓർബിറ്റലുകൾ അവരുടെ ഊർജം പുനർവിന്യസിക്കുവാനായി കൂടിക്കലരുകയും ഊർജവും ആകൃതിയും ഒരു പോലെയുള്ള ഒരു കൂട്ടം പുതിയ ഓർബിറ്റലുകൾ രൂപപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്ന പ്രതിഭാസമാണ് സങ്കരണം. ഉദാഹരണമായി, കാർബൺ ആറ്റത്തിലെ ഒരു 2s ഓർബിറ്റലും മൂന്ന് 2p ഓർബിറ്റലുകളും സങ്കരണത്തിലേർപ്പെടുമ്പോൾ നാല് പുതിയ sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു.

സങ്കരണത്തിന്റെ പ്രധാന സവിശേഷതകൾ : സങ്കരണത്തിന്റെ പ്രധാനപ്പെട്ട സവിശേഷതകൾ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയാണ്

1. സങ്കരഓർബിറ്റലുകളുടെ എണ്ണം സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്ന അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ എണ്ണത്തിന് തുല്യമായിരിക്കും.
2. സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾക്ക് എല്ലായ്പ്പോഴും ഒരേ ഊർജവും ആകൃതിയുമായിരിക്കും.
3. സ്ഥിരതയുള്ള ബന്ധനങ്ങൾ രൂപീകരിക്കുന്നതിൽ തനത് അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളേക്കാൾ കൂടുതൽ ഫലവത്താണ് സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ.
4. സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ അവയിലെ ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണം കുറയ്ക്കു ന്നതിനും ഒരു സ്ഥിരതയുള്ള ക്രമീകരണം നേടുന്നതിനുമായി ത്രിമാനതലത്തിലുള്ള ചില പ്രത്യേക ദിശകളിലേയ്ക്ക് വിന്യസിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ട്, ഒരു തന്മാത്രയിലെ സങ്കരണരീതി അതിന്റെ ആകൃതിയെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

സങ്കരണത്തിന്റെ പ്രധാന വ്യവസ്ഥകൾ

(i) ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ സംയോജകതാഷെല്ലിലെ ഓർബിറ്റലുകളാണ് സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടു ക്കുന്നത്.

(ii) സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്ന ഓർബിറ്റലുകൾക്ക് ഏകദേശം ഒരേ ഊർജമുണ്ടായിരിക്കണം.

(iii) സങ്കരണത്തിന് മുമ്പ് ഇലക്ട്രോണിന്റെ ഉത്തേ ജനം ഒരു അവശ്യവ്യവസ്ഥയല്ല.

(iv) അർധപൂരിതഓർബിറ്റലുകൾക്ക് മാത്രമേ സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കാനാവൂ എന്നത് ഒരു നിർബന്ധ വ്യവസ്ഥയല്ല. ചില സന്ദർഭങ്ങളിൽ, സംയോജകതാഷെല്ലിലെ പൂരിത ഓർബിറ്റ ലുകളും സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കും.

4.6.1. വിവിധയിനം സങ്കരണങ്ങൾ

s,p,d ഓർബിറ്റലുകൾ പങ്കെടുക്കുന്ന വ്യത്യസ്തയിനം സങ്കരണങ്ങൾ ഉണ്ട്. അവയെക്കുറിച്ച് വിശദമായി താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

(I) sp സങ്കരണം :

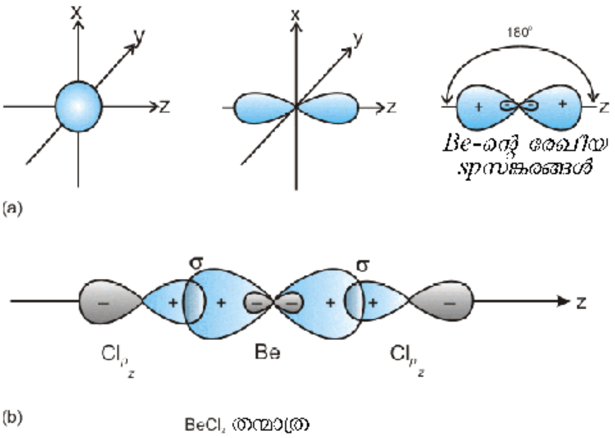
ഇത്തരം സങ്കരണത്തിൽ ഒരു s ഓർബിറ്റലും ഒരു *p* ഓർബിറ്റലും കൂടിക്കലർന്ന് തുല്യമായ രണ്ട് *sp* സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ *z*- അക്ഷത്തിലൂടെ ക്രമീകരിക്കണമെങ്കിൽ, *sp* സങ്കരണത്തിന് അനുയോജ്യമായ ഓർബിറ്റലുകൾ s ഉം p_z ഉം ആയിരിക്കണം. ഓരോ *sp* സങ്കര ഓർബിറ്റലിനും 50% *s*-സ്വഭാവവും 50% *p*-സ്വഭാവവും ഉണ്ടായിരിക്കും. ഒരു തന്മാത്രയിലെ കേന്ദ്ര ആറ്റം *sp* സങ്കരണത്തിൽ ആയിരിക്കുകയും മറ്റു രണ്ടു ആറ്റങ്ങളുമായി നേരിട്ട് ബന്ധിച്ചിരിക്കുകയുമാണെങ്കിൽ അതിന്റെ ആകൃതി രേഖീയമായിരിക്കും. അതുകൊണ്ട് ഈ സങ്കരണത്തെ വികർണസങ്കരണം (diagonal hybridisation) അഥവാ രേഖീയസങ്കരണം (linear hybridisation) എന്നും പറയും.

പോസിറ്റീവ് ലോബുകൾ പുറത്തേയ്ക്കുന്തിയതും വളരെ ചെറിയ നെഗറ്റീവ് ലോബുകളോടുകൂടിയതുമായ രണ്ട് *sp* സങ്കരഓർബിറ്റലുകളും z-അക്ഷത്തിൽ വിപരീതദിശയിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ഇതുമൂലം അതിവ്യാപനം കൂടുതൽ ഫലപ്രദമാകുകയും അങ്ങനെ സ്ഥിരത കൂടിയ ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകു കയും ചെയ്യുന്നു.

sp സങ്കരണമുള്ള തന്മാത്രകൾക്ക് ഉദാഹരണം

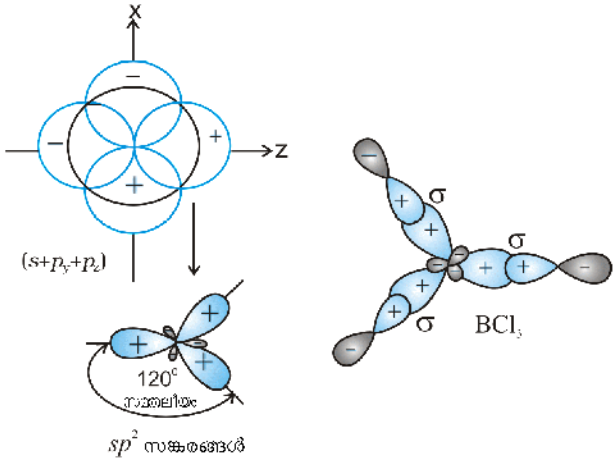
$BeCl_2$: ബെറീലിയത്തിന്റെ നിമ്നോർജ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $1s^22s^2$ എന്നാണ്. അതിന്റെ ദ്വിസംയോജ കതയ്ക്കു കാരണം ഉത്തേജിതാവസ്ഥയിൽ രണ്ട് *2s* ഇലക്ട്രോണുകളിൽ ഒരെണ്ണം ശൂന്യമായ *2p* ഓർബിറ്റലിലേയ്ക്ക് മാറ്റപ്പെടുന്നതാണ്. പിന്നീട് ഈ

2s ഓർബിറ്റലും *2p* ഓർബിറ്റലും സങ്കരണം ചെയ്ത് രണ്ട് *sp* സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ രണ്ട് *sp* സങ്കരഓർബിറ്റലുകളും 180^0 കോണളവിൽ വിപരീതദിശയിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ഓരോ *sp* സങ്കരഓർബിറ്റലും ക്ലോറിന്റെ *3p* ഓർബിറ്റലുമായി അക്ഷീയ അതിവ്യാപനത്തിൽ ഏർപ്പെടുകയും രണ്ട് Be-Cl സിഗ്മ ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും. ഇത് ചിത്രം 4.10-ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



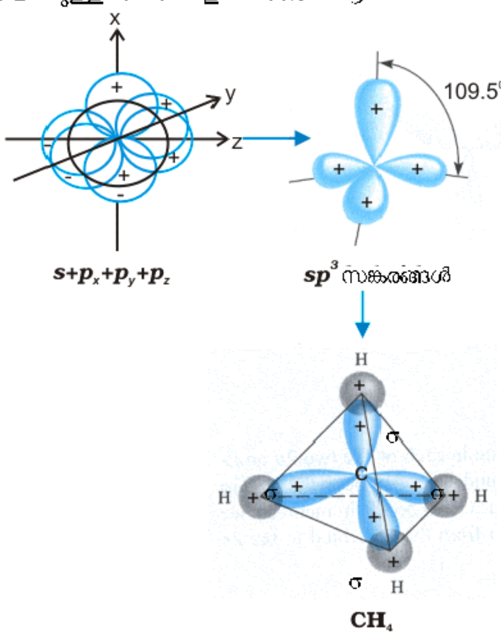
ചിത്രം 4.10 (a) s, p ഓർബിറ്റലുകളിൽ നിന്ന് sp സങ്കര ഓർബിറ്റലുകളുടെ രൂപീകരണം; (b) രേഖീയ $BeCl_2$ തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണം.

(II) sp^2 സങ്കരണം : ഈ സങ്കരണത്തിൽ ഒരു s ഓർബിറ്റലും രണ്ട് *p*-ഓർബിറ്റലുകളുമാണ് പങ്കെടുക്കുന്നത്. അങ്ങനെ മൂന്ന് തുല്യ sp^2 സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഉദാഹരണമായി, BCl_3 തന്മാത്രയിൽ കേന്ദ്രആറ്റമായ B-ന്റെ നിമ്നോർജ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം $1s^22s^22p^1$ എന്നാണ്. ഉത്തേജിതാവസ്ഥയിൽ *2s* ഇലക്ട്രോണുകളിൽ ഒരെണ്ണം ശൂന്യമായ *2p* ഓർബിറ്റലിലേയ്ക്ക് സ്ഥാന ക്കയറ്റം ചെയ്യപ്പെടുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി ബോറോണിന് ജോടിയല്ലാത്ത മൂന്ന് ഇലക്ട്രോണുകൾ കിട്ടുന്നു. ഈ ഓർബിറ്റലുകൾ മൂന്ന് (ഒരു *2s* ഉം രണ്ട് *2p* ഉം) സങ്കരണം ചെയ്യുമ്പോൾ മൂന്ന് sp^2 സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. അങ്ങനെ ഉണ്ടാകുന്ന മൂന്ന് സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ ഒരു ത്രികോണീയ തലത്തിൽ ക്രമീകരിക്കപ്പെടുകയും അവ മൂന്ന് ക്ലോറിൻആറ്റങ്ങളുടെ *3p* ഓർബിറ്റലുകളുമായി അതിവ്യാപനം ചെയ്ത് മൂന്ന് B-Cl ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. അതുകൊണ്ട് BCl_3 യുടെ ആകൃതി ത്രികോണീയസമതലവും അതിലെ Cl-B-Cl ബന്ധനകോൺ 120^0യും ആണ്. (ചിത്രം 4.11)



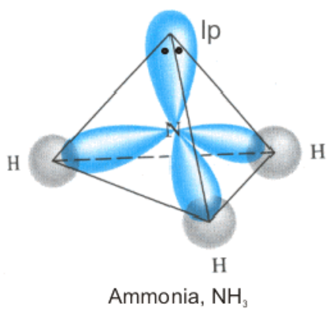
ചിത്രം 4.11 sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലിന്റെയും BCl_3 തന്മാത്രയുടെയും രൂപീകരണം

(III) sp^3 സങ്കരണം : CH_4 തന്മാത്രയെ ഉദാഹരണമാക്കിക്കൊണ്ട് ഇത്തരം സങ്കരണം നമുക്ക് വിശദീകരിക്കാം. ഇവിടെ ബാഹ്യതമഷെല്ലിലെ ഒരു *s*-ഓർബിറ്റലും മൂന്ന് *p*-ഓർബിറ്റലുകളും കൂടിക്കലർന്ന് നാല് sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഈ ഓർബിറ്റലുകൾക്ക് ഒരേ ഊർജവും ആകൃതിയുമാണ്. ഓരോ sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലിനും 25% *s*-സ്വഭാവവും 75% *p*-സ്വഭാവവുമുണ്ട്. അങ്ങനെയുണ്ടാകുന്ന നാല് sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ ഒരു ചതുർകത്തിന്റെ നാല് മൂലകളിലേയ്ക്ക് ക്രമീകരിക്കപ്പെടുന്നു. ചിത്രം 4.12ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ sp^3 സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾക്കിടയിലുള്ള കോണളവ് 109.5^0 ആണ്.



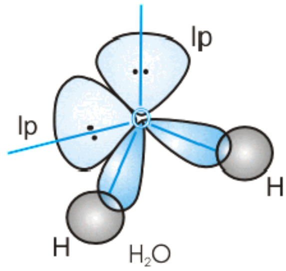
ചിത്രം 4.12 : കാർബണിലെ s, p_x, p_y, p_z എന്നീ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുടെ സംയോജനത്തിലൂടെ sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകളുടെയും മീഥെയ്ൻ തന്മാത്രയുടെയും രൂപീകരണം.

sp^3 സങ്കരണത്തിന്റെ സഹായത്തോടെ അമോണിയ, ജലം തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളുടെയും ഘടന വിവരിക്കാം. അമോണിയയിൽ നൈട്രജന്റെ നിമ്നോർജ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം $2s^2 2p_x^1\, 2p_y^1\, 2p_z^1$ എന്നാണ്. ഇവിടെ മൂന്ന് sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകളിൽ ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകളും നാലാമത്തേതിൽ ഒരു ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണും ഉണ്ട്. ഈ മൂന്ന് സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ഹൈഡ്രജന്റെ $1s$ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുമായി അതിവ്യാപനം ചെയ്യുമ്പോൾ മൂന്ന് N-H സിഗ്മ ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകുന്നു. രണ്ട് ബന്ധനജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ തമ്മിലുണ്ടാകുന്ന വികർഷണത്തേക്കാൾ കൂടുതലാണ് ഒരു ഏകാന്ത ജോടി ഇലക്ട്രോണും ഒരു ബന്ധനജോടി ഇലക്ട്രോണും തമ്മിലുള്ള വികർഷണമെന്നു നമുക്കറിയാം. ആയതിനാൽ, ഈ തന്മാത്രയുടെ ആകൃതിയ്ക്ക് വ്യതിയാനം സംഭവിക്കുകയും ഇതിന്റെ ബന്ധനകോൺ 109.5° യിൽ നിന്ന് 107° ആയി മാറുകയും ചെയ്യുന്നു. ചിത്രം 4.13 ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ അത്തരം തന്മാത്രയുടെ ഘടന പിരമിഡീയം ആണ്.



ചിത്രം 4.13 അമോണിയാതന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണം

ജലതന്മാത്രയുടെ കാര്യത്തിൽ, ഓക്സിജന്റെ നാല് ഓർബിറ്റലുകൾ (ഒരു $2s$ ഉം മൂന്ന് $2p$ യും) sp^3 സങ്കരണത്തിന് വിധേയമാകുകയും അങ്ങനെ നാല് sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ രൂപപ്പെടുകയും ചെയ്യും. ഇവയിൽ രണ്ടെണ്ണത്തിൽ ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ വീതവും ബാക്കി രണ്ടെണ്ണത്തിൽ ഓരോ ഏകാന്ത ജോടി ഇലക്ട്രോണുകളുമുണ്ട്. ഈ നാല് sp^3 സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ചതുർഘടന കൈവരിക്കുമെങ്കിലും അതിന്റെ രണ്ടുമൂലകളിൽ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളും ബാക്കി രണ്ടുമൂലകളിൽ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകളുമായിരിക്കും. ആയതിനാൽ ബന്ധനകോൺ 109.5° യിൽ നിന്നും 104.5° ആയി കുറയുകയും (ചിത്രം 4.14) തന്മാത്ര വി (V)-ആകൃതി അഥവാ കോണീയ ആകൃതി കൈവരിക്കുകയും ചെയ്യും.



ചിത്രം 4.14 ജലതന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണം

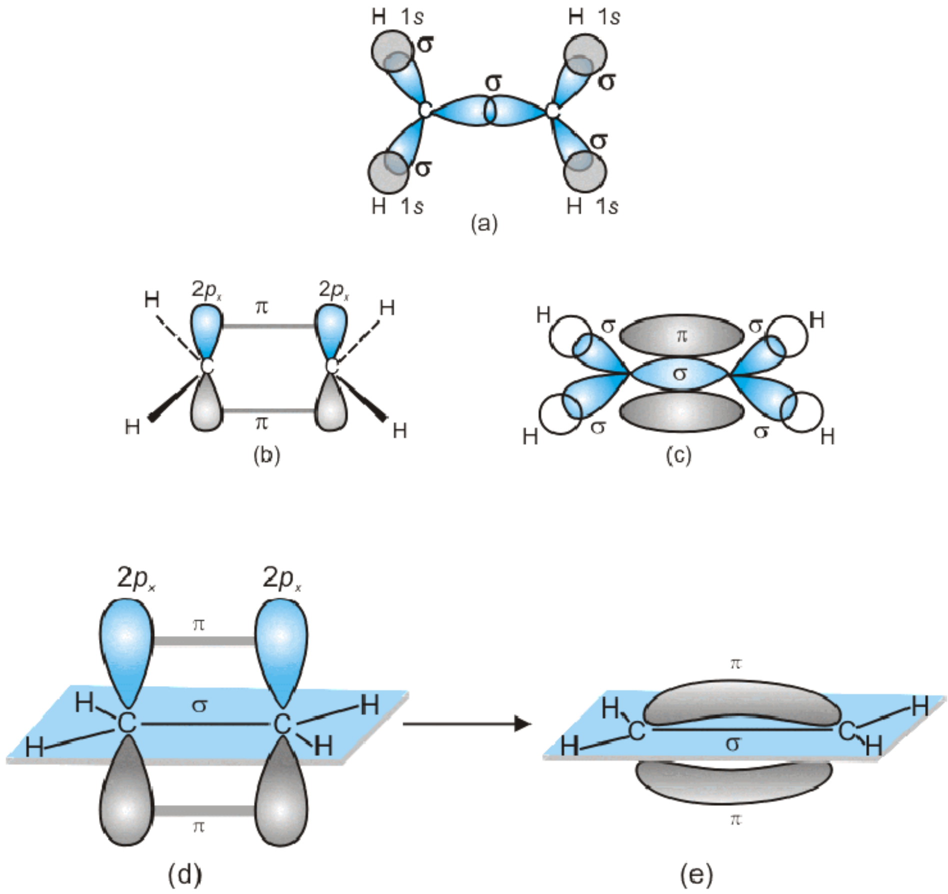
4.6.2 sp^3, sp^2, sp സങ്കരണങ്ങൾക്ക് മറ്റ് ഉദാഹരണങ്ങൾ

C_2H_6 തന്മാത്രയിലെ sp^3 സങ്കരണം : ഈഥെയ്ൻ തന്മാത്രയിൽ രണ്ട് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളും sp^3 സങ്കരണത്തിലാണ്. ഓരോ കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെയും നാല് sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകളിൽ ഒരെണ്ണം വീതം പരസ്പരം അക്ഷീയഅതിവ്യാപനം ചെയ്യുകയും അങ്ങനെ ഒരു sp^3 - sp^3 സിഗ്മാ ബന്ധനം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും. ഓരോ കാർബണിന്റേയും അവശേഷിക്കുന്ന മൂന്ന് sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ 4.6.1 (iii) ഭാഗത്തിൽ വിവരിച്ചതുപോലെ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുമായി ചേർന്ന് sp^3–s സിഗ്മാ ബന്ധനങ്ങൾ രൂപീകരിക്കാൻ ഉപയോഗിക്കുന്നു. അതുകൊണ്ട് ഈഥെയ്നിലെ C–C ബന്ധനദൈർഘ്യം 154 pm ഉം ഓരോ C–H ബന്ധനദൈർഘ്യം 109 pm ഉം ആണ്.

C_2H_4 ലെ സങ്കരണം : എഥീൻ തന്മാത്രയിൽ കാർബണിന്റെ sp^2 സങ്കരഓർബിറ്റലുകളിൽ ഒരെണ്ണം മറ്റൊരു കാർബണിന്റെ sp^2 സങ്കരഓർബിറ്റലുമായി അക്ഷീയ അതിവ്യാപനം ചെയ്യുകയും അങ്ങനെ ഒരു C–C സിഗ്മാബന്ധനം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. അതേ സമയം ഓരോ കാർബണിന്റേയും മറ്റ് രണ്ട് sp^2 സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുമായി ചേർന്ന് sp^2–s സിഗ്മാബന്ധന രൂപീകരണത്തിനായി ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഓരോ കാർബണിന്റേയും സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കാത്ത ഓർബിറ്റലുകൾ ($2p_z$ അല്ലെങ്കിൽ $2p_y$) പാർശ്വിക അതിവ്യാപനം ചെയ്യുകയും അങ്ങനെ ഒരു ദുർബലമായ π ബന്ധനം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുടേയും ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുടേയും തലത്തിന് മുകളിലും താഴെയുമായി രണ്ട് തുല്യ ഇലക്ട്രോൺമേഘങ്ങളായിട്ടാണ് ഈ പൈ ഇലക്ട്രോണുകൾ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നത്.

അതിനാൽ എഥീൻ തന്മാത്രയിൽ, കാർബൺ – കാർബൺബന്ധനത്തിൽ ഒരു sp^2–sp^2 സിഗ്മാ ബന്ധനവും ഒരു π ബന്ധനവും ഉണ്ട്. ഈ π ബന്ധനം തന്മാത്രയുടെ തലത്തിന് ലംബമായിട്ടുള്ള സങ്കരണത്തിന് വിധേയമാകാത്ത p ഓർബിറ്റലുകൾ തമ്മിലാണ്. C–C ബന്ധനദൈർഘ്യം 134 pm ആണ്. C–H ബന്ധനം

sp^2–s സിഗ്മ ബന്ധനവും ബന്ധനദൈർഘ്യം 108 pm ഉം ആണ്. H–C–H ബന്ധനകോൺ 117.6^0 ഉം H–C–C ബന്ധനകോൺ 121^0 ഉം ആണ്. ചിത്രം 4.15 ൽ എഥീനിലെ സിഗ്മാ, പൈ ബന്ധനങ്ങളുടെ രൂപീകരണം കാണിച്ചിരിക്കുന്നു.



ചിത്രം 4.15 എഥീനിലെ സിഗ്മ–പൈബന്ധനങ്ങളുടെ രൂപീകരണം

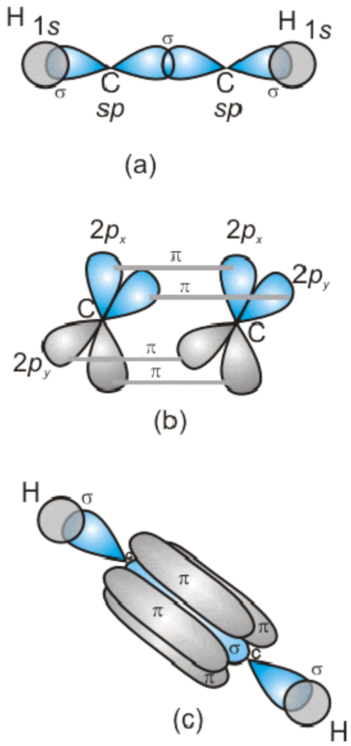
C_2H_2 -ലെ *sp* സങ്കരണം :

ഈഥൈൻ തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണത്തിൽ രണ്ട് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളും *sp* സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്നു. ഈ രണ്ട് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളിലും സങ്കരണങ്ങളിൽ പങ്കെടുക്കാത്ത രണ്ട് *p* ഓർബിറ്റലുകൾ വീതം ഉണ്ട്. (അതായത് $2p_y$ ഉം $2p_x$ ഉം)

ഇവിടെ ഒരു കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെ ഒരു *sp* സങ്കരഓർബിറ്റൽ രണ്ടാമത്തെ കാർബൺ ആറ്റത്തിന്റെ *sp* സങ്കര ഓർബിറ്റലുമായി അക്ഷീയഅതിവ്യാപനം ചെയ്യുകയും അങ്ങനെ ഒരു C–C സിഗ്മ ബന്ധനം ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും. ഓരോ കാർബണിന്റേയും രണ്ടാമത്തെ സങ്കരഓർബിറ്റൽ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുടെ അർധപൂരിത *s* ഓർബിറ്റലുമായി അക്ഷീയ അതിവ്യാപനം ചെയ്യുകയും σ ബന്ധനങ്ങൾ രൂപീകരിക്കപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. കൂടാതെ, രണ്ട് കാർബൺ ആറ്റങ്ങളുടേയും സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കാത്ത രണ്ട് *p* ഓർബിറ്റലുകൾ പാർശ്വിക അതിവ്യാപനം ചെയ്യുകയും കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലായി രണ്ട് π ബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. അതുകൊണ്ട് ചിത്രം 4.16–ൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ 2 കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലായുള്ള ത്രിബന്ധനം ഉണ്ടായിരിക്കുന്നത് ഒരു സിഗ്മാ ബന്ധനത്തിലൂടെയും രണ്ട് പൈ ബന്ധനങ്ങളിലൂടെയുമാണ്.

4.6.3 മൂലകങ്ങളിലെ *d* ഓർബിറ്റലുകൾ ഉൾപ്പെടുന്ന സങ്കരണം

മൂന്നാമത്തെ പീരിയഡിലെ മൂലകങ്ങളിൽ *s,p* ഓർബിറ്റലുകൾ കൂടാതെ *d* ഓർബിറ്റലുകൾ കൂടിയുണ്ട്. *3d* ഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജം *3s*, *3p* എന്നീ ഓർബിറ്റലുകളുടേതിനോടും *4s*, *4p* എന്നീ



ചിത്രം 4.16: ഈഥൈൻ തന്മാത്രയിലെ സിഗ്മാബന്ധനങ്ങളുടെയും പൈബന്ധനങ്ങളുടെയും രൂപീകരണം

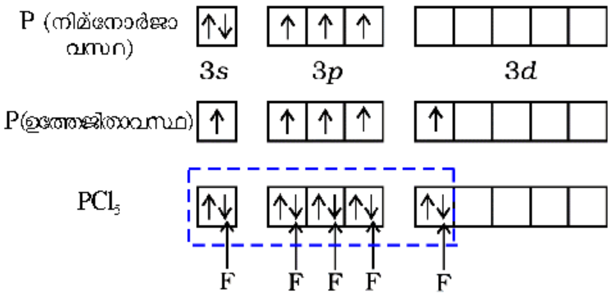
ഓർബിറ്റലുകളുടേതിനോടും ഏതാണ്ട് സമാനമാണ്. അതിനാൽ, *3s, 3p, 3d* അഥവാ *3d 4s, 4p* ഓർബിറ്റലുകൾ ഉൾപ്പെടുന്ന സങ്കരണങ്ങൾ സാധ്യമാണ്. എന്നാൽ *3p* , *4s* ഓർബിറ്റലുകൾ തമ്മിൽ കാര്യമായ ഊർജവ്യത്യാസം ഉള്ളതിനാൽ *3p* , *3d* , *4s* ഓർബിറ്റലുകൾ തമ്മിൽ സങ്കരണം സാധ്യമല്ല.

s,p,d ഓർബിറ്റലുകൾ പങ്കെടുക്കുന്ന സങ്കരണങ്ങളെ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ സംഗ്രഹിക്കാം.

തന്മാത്ര/ അയോണിന്റെ ആകൃതി	സങ്കരണയിനം	അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ	ഉദാഹരണങ്ങൾ
സമതലീയ ചതുരം	dsp^2	$d+s+p(2)$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(Cl)_4]^{2-}$
ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡീയം	sp^3d	$s+p(3)+d$	PF_5, PCl_5
സമചതുര സ്തൂപിക	sp^3d^2	$s+p(3)$ $d(2)$	BrF_5, $XeOF_4$
അഷ്ടഫലകീയം (ഒക്ടാഹീഡ്രൽ)	sp^3d^2 d^2sp^3	$s+p(3)+d(2)$ $d(2)+s+p(3)$	SF_6, $[CrF_6]^{3-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

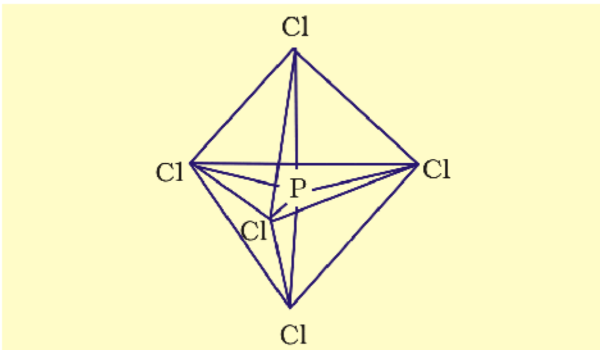
(i) PCl_5 തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണം (sp^3d സങ്കരണം)

ഫോസ്ഫറസിന്റെ (Z=15) നിമ്നോർജാവസ്ഥയിലെയും ഉത്തേജിതാവസ്ഥയിലെയും ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസങ്ങൾ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.



ഇലക്ട്രോൺ ജോഡികൾ നിറഞ്ഞ അഞ്ച് sp^3d സങ്കരഓർബിറ്റലുകൾ.

ഇപ്പോൾ ലഭ്യമായ അഞ്ച് ഓർബിറ്റലുകൾ (അതായത് ഒരു *s*, മൂന്ന് *p*, ഒരു *d* എന്നീ ഓർബിറ്റലുകൾ) സങ്കരണത്തിൽ പങ്കെടുക്കുകയും അഞ്ച് sp^3d സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും. ചിത്രം 4.17 ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതുപോലെ ഈ ഓർബിറ്റലുകൾ ഒരു ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡിന്റെ മൂലകളിലേയ്ക്ക് കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നു.



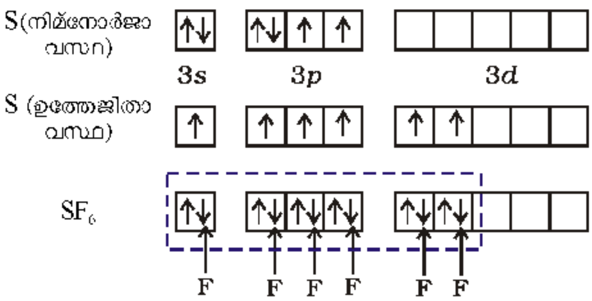
ചിത്രം 4.17: PCl_5 തന്മാത്രയുടെ ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡീയ ആകൃതി.

ഒരു ത്രികോണീയ ദ്വിപിരമിഡീയ ആകൃതിയിൽ എല്ലാ ബന്ധന കോണുകളും സർവസമമല്ല. PCl_5 ൽ ഫോസ്ഫറസിന്റെ അഞ്ച് sp^3d ഓർബിറ്റലുകൾ ക്ലോറിൻ ആറ്റങ്ങളുടെ ഒരു ഇലക്ട്രോൺ മാത്രമുള്ള *p* ഓർബിറ്റലുകളുമായി അതിവ്യാപനം ചെയ്യുകയും അഞ്ച് P–Cl സിഗ്മാ ബന്ധനങ്ങൾ രൂപപ്പെടുകയും ചെയ്യുന്നു. ഇതിൽ മൂന്ന് P–Cl ബന്ധനങ്ങൾ ഒരു തലത്തിൽ ക്രമീകരി

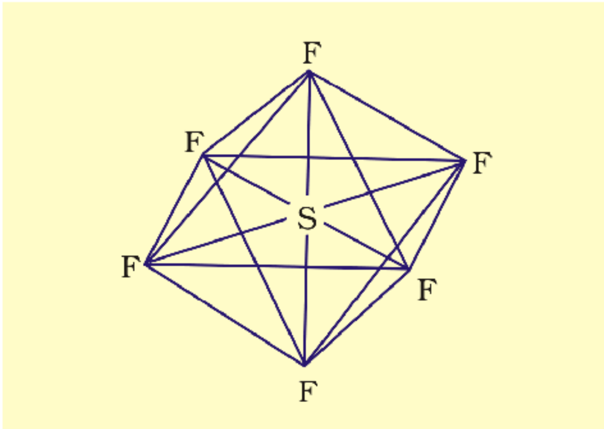
ക്കുന്നു. അവ തമ്മിലുള്ള കോണളവ് 120^0 ആണ്. ഈ ബന്ധനങ്ങളെ നിരക്ഷീയ ബന്ധനങ്ങൾ (equatorial bonds) എന്നു പറയുന്നു. ശേഷിക്കുന്ന രണ്ട് P-Cl ബന്ധനങ്ങളിൽ ഒരെണ്ണം ഈ നിരക്ഷീയ തലത്തിന് മുകളിലേയ്ക്കും മറ്റൊന്ന് ഇതിന് താഴേയ്ക്കുമായി 90^0കോണളവിൽ ക്രമീകരിക്കുന്നു. ഈ ബന്ധനങ്ങളെ അക്ഷീയ ബന്ധനങ്ങൾ (Axial bonds) എന്നുപറയുന്നു. അക്ഷീയ ബന്ധന ജോടികൾ നിരക്ഷീയബന്ധനജോടികളിൽ നിന്ന് കൂടുതൽ വികർഷണം നേരിടുന്നതിനാൽ അക്ഷീയ ബന്ധന ങ്ങൾ നിരക്ഷീയബന്ധനങ്ങളേക്കാൾ അല്പം നീളക്കൂടുതലുള്ളവയായും ദുർബലങ്ങളായും കാണ പ്പെടുന്നു. ഇത് PCl_5 തന്മാത്രയെ കൂടുതൽ പ്രതിപ്രവർത്തനശേഷി ഉള്ളതാക്കുന്നു.

(ii) SF_6 തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണം (sp^3d^2 സങ്കരണം)

SF_6-ൽ കേന്ദ്ര ആറ്റമായ സൾഫറിന്റെ നിമ്നോർജാവസ്ഥയിലുള്ള ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $3s^23p^4$ എന്നാണ്. ഉത്തേജിതാവസ്ഥയിൽ ലഭ്യമായ ആറ് ഓർബിറ്റലുകളിൽ (അതായത് ഒരു s, മൂന്ന് p, രണ്ട് d എന്നീ ഓർബിറ്റലുകളിൽ) ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ വീതം ഉണ്ടാകും. ഈ ഓർബിറ്റലുകൾ സങ്കരണം ചെയ്യുമ്പോൾ ആറ് പുതിയ sp^3d^2 സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. SF_6-ൽ ഈ ഓർബിറ്റ ലുകൾ ഒരു അഷ്ടഫലകീയത്തിന്റെ (octahedral) ആറ് മൂലകളിലേയ്ക്ക് കേന്ദ്രീകരിക്കുന്നു. ഈ ആറ് sp^3d^2 സങ്കര ഓർബിറ്റലുകൾ ഒരു ഇലക്ട്രോൺ വീതമുള്ള ഫ്ളൂറിൻ ആറ്റങ്ങളുടെ ഓർബിറ്റലുകളുമായി അതിവ്യാപനം ചെയ്യുകയും അങ്ങനെ ആറ് S-F സിഗ്മാബന്ധനങ്ങൾ ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യുന്നു. ആയതിനാൽ, ചിത്രം 4.18-ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതു പോലെ SF_6 തന്മാത്രയ്ക്ക് അഷ്ടഫലകീയഘടന ലഭിക്കുന്നു.



ചിത്രം 4.18 SF_6 തന്മാത്രയിലെ അഷ്ടഫലകീയഘടന



ചിത്രം 4.18 SF_6 തന്മാത്രയിലെ അഷ്ടഫലകീയഘടന

4.7 തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തം (Molecular Orbital Theory, MOT)

1932-ൽ എഫ്.ഹണ്ടും, ആർ.എസ്. മുല്ലിക്കനുമാണ് ഈ സിദ്ധാന്തം ആവിഷ്ക്കരിച്ചത്. ഈ സിദ്ധാന്ത ത്തിന്റെ പ്രധാന സവിശേഷതകൾ ഇവയാണ്:

(i) ആറ്റങ്ങളിൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ വ്യത്യസ്ത അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളിൽ കാണപ്പെടുന്നതു പോലെ ഒരു തന്മാത്രയിൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിൽ കാണ പ്പെടുന്നു.

(ii) സമാനഊർജവും ശരിയായ സമമിതി (symmetry) യുമുള്ള അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ സംയോജി ക്കുമ്പോൾ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ രൂപപ്പെ ടുന്നു.

(iii) ഒരു അറ്റോമികഓർബിറ്റലിലെ ഇലക്ട്രോണു കളെ ഒരു ന്യൂക്ലിയസ് മാത്രം സ്വാധീനിക്കു മ്പോൾ, ഒരു തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലിലെ ഇലക്ട്രോ ണുകളെ തന്മാത്രയിലെ ആറ്റങ്ങളുടെ എണ്ണമനു സരിച്ച് രണ്ടോ അതിലധികമോ ന്യൂക്ലിയസുകൾ സ്വാധീനിക്കുന്നു. അതായത്, ഒരു അറ്റോമിക ഓർബിറ്റൽ ഏകകേന്ദ്രീയമായിരിക്കുമ്പോൾ ഒരു തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ ബഹുകേന്ദ്രീയമാണ്.

(iv) രൂപപ്പെടുന്ന തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ എണ്ണം സംയോജിക്കുന്ന അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുടെ എണ്ണത്തിന് തുല്യമായിരിക്കും. രണ്ട് അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ സംയോജിക്കുമ്പോൾ രണ്ട് തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. ഇതിൽ ഒന്നിനെ ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ (Bonding Molecular Orbital) എന്നും മറ്റേതിനെ പ്രതിബന്ധന തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ (Antibonding Molecular orbital) എന്നും പറയുന്നു.

(v) ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾക്ക് തത്തുല്യമായ പ്രതിബന്ധന തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളേക്കാൾ ഊർജം കുറവും അതിനാൽ സ്ഥിരത കൂടുതലുമാണ്.

(vi) അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ ഒരു ആറ്റത്തിലെ ന്യൂക്ലിയസിന് ചുറ്റും ഇലക്ട്രോണിനെ കാണാനുള്ള സാധ്യത സൂചിപ്പിക്കുന്നതുപോലെ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ ഒരു തന്മാത്രയിലെ ഒരു കൂട്ടം ന്യൂക്ലിയസിന് ചുറ്റും ഇലക്ട്രോണിനെ കാണാനുള്ള സാധ്യത സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

(vii) അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളെപ്പോലെ തന്നെ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിലും ഇലക്ട്രോണുകൾ നിറയുന്നത് പൗളിയുടെ ഒഴിവാക്കൽ തത്വം, ഹണ്ടിന്റെ നിയമം എന്നിവയ്ക്ക് വിധേയമായി ആഫ്ബാതത്വം അനുസരിച്ചാണ്.

4.7.1. തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ രൂപീകരണം: അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ രേഖീയ സംയോജനം (Linear combination of Atomic Orbitals (LCAO)

തരംഗബലതന്ത്രം (wave mechanics) അനുസരിച്ച്, അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളെ സൂചിപ്പിക്കുവാൻ തരംഗ ഫലനങ്ങൾ (ψ) ഉപയോഗിക്കുന്നു. ഇവ ഇലക്ട്രോൺ തരംഗങ്ങളുടെ ആയതിയെ (Amptlitude) സൂചിപ്പിക്കുന്നു. ഷ്രോഡിംഗർ തരംഗസമവാക്യത്തിന്റെ നിർധാരണത്തിൽ നിന്നാണ് ഇവ ലഭിക്കുന്നത്. ഒന്നിലധികം ഇലക്ട്രോണുകളുള്ള വ്യൂഹത്തിന്റെ കാര്യത്തിൽ ഇവയെ നിർധാരണം ചെയ്യുക സാധ്യമല്ലാത്തതിനാൽ ഷ്രോഡിംഗർ തരംഗ സമവാക്യത്തിന്റെ നിർധാരണത്തിലൂടെ തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾ കണ്ടുപിടിക്കുക പ്രയാസകരമാണ്. ഈ പ്രശ്നം പരിഹരിക്കുന്നതിനായി **അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുടെ രേഖീയസംയോജനം** (LCAO) എന്ന ഒരു ഏകദേശരീതി (approximate method) സ്വീകരിച്ചിട്ടുണ്ട്.

ഒരു സമന്യൂക്ലിയർ ദ്വിയാറ്റോമികതന്മാത്രയായ ഹൈഡ്രജനിൽ നമുക്ക് ഈ രീതി പ്രയോഗിച്ചു നോക്കാം. A,B എന്നീ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ അടങ്ങിയ ഒരു ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്ര പരിഗണിക്കുക. ഓരോ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിന്റെയും നിമ്നോർജാവസ്ഥയിൽ 1s ഓർബിറ്റലിൽ ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ വീതമുണ്ട്. ഈ ആറ്റങ്ങളുടെ അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളെ ψ_A , ψ_B. എന്നീ തരംഗഫലനങ്ങൾ ഉപയോഗിച്ച് പ്രതിനിധീകരിക്കാം. ഗണിതശാസ്ത്രപരമായി തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ (M.O) രൂപീകരണത്തെ അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ രേഖീയസംയോജനത്തിലൂടെ വിവരിക്കാം. താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നതുപോലെ ഓരോ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലിന്റേയും തരംഗ ഫലനങ്ങളുടെ സങ്കലനത്തിലൂടെയും വ്യവകലനത്തിലൂടെയുമാണ് ഇത് സാധ്യമാകുന്നത്.

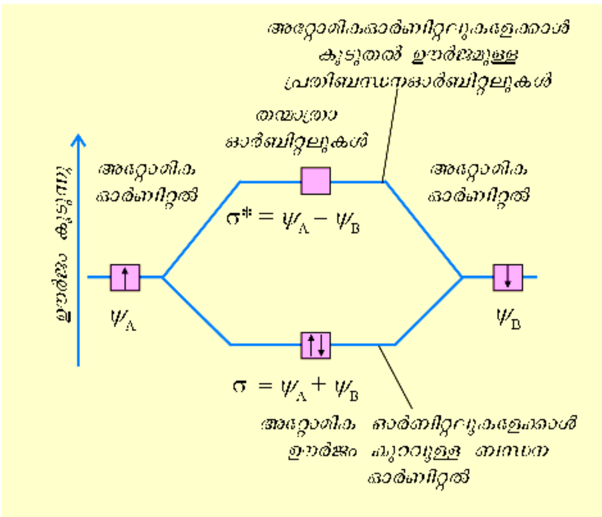
$$\psi_{MO} = \psi_A \pm \psi_B$$

അതുകൊണ്ട്, σ , σ* എന്നീ രണ്ട് തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾ (M.O) രൂപീകൃതമാകുന്നത് താഴെ കൊടുത്തിരിക്കുന്നതുപോലെയാണ്.

$$\sigma = \psi_A + \psi_B$$

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

അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ സങ്കലനത്തിലൂടെ രൂപീകൃതമാകുന്ന തന്മാത്രാഓർബിറ്റലായ σ യെ ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ എന്നും അവയുടെ വ്യവകലനത്തിലൂടെ രൂപീകൃതമാകുന്ന തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലായ σ*നെ പ്രതിബന്ധനതന്മാത്രാ ഓർബിറ്റൽ എന്നും പറയുന്നു. ഇവയെ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ ചിത്രീകരിക്കാം.



ചിത്രം 4.19 A,B എന്നീ ആറ്റങ്ങളുടെ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളായ ψ_A , ψ_B എന്നിവയുടെ രേഖീയസംയോജനത്തിലൂടെ ബന്ധന (σ), പ്രതിബന്ധന (σ*) തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ രൂപീകരണം.

സംയോജിക്കുന്ന ആറ്റങ്ങളുടെ ഇലക്ട്രോൺ തരംഗങ്ങളുടെ ഉപചയ-അപചയവ്യതികരണങ്ങളിലൂടെ (constructive or destructive interference) തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ രൂപീകരണം ഗുണാത്മകമായി മനസിലാക്കാം. ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ രൂപീകരണത്തിൽ ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടുന്ന ആറ്റങ്ങളുടെ രണ്ട് ഇലക്ട്രോൺ തരംഗങ്ങൾ ഉപചയ വ്യതികരണത്തിലൂടെ (constructive interference) ശക്തി പ്രാപിക്കുന്നു, എന്നാൽ, പ്രതിബന്ധനതന്മാത്രാ

ഓർബിറ്റലുകളുടെ രൂപീകരണത്തിൽ ഇലക്ട്രോൺ തരംഗങ്ങൾ അപചയവ്യതികരണത്തിലൂടെ (Destructive interference) പരസ്പരം റദ്ദു ചെയ്യപ്പെടുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി, ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രതാബന്ധനത്തിൽ പങ്കെടുക്കുന്ന ആറ്റങ്ങളുടെ ന്യൂക്ലിയസുകൾക്കിടയിലായിരിക്കും സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നത്. തന്മൂലം ന്യൂക്ലിയസുകൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണം കുറവായിരിക്കും. എന്നാൽ പ്രതിബന്ധന തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലിൽ ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രത കൂടുതലായും സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നത് ന്യൂക്ലിയസിൽ നിന്ന് ദൂരെയുള്ള തലത്തിലായിരിക്കും. വാസ്തവത്തിൽ, ഇവിടെ ന്യൂക്ലിയസുകൾക്കിടയ്ക്ക് ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രത പൂജ്യമായ ഒരു നിസ്പന്ദനതലമുണ്ട് (Nodal Plane). ആയതിനാൽ ന്യൂക്ലിയസ്സുകൾ തമ്മിലുള്ള വികർഷണം കൂടുതലായിരിക്കും. ഒരു ബന്ധന തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന ഇലക്ട്രോണുകൾ ന്യൂക്ലിയസുകളെ പരസ്പരം ചേർത്തുനിർത്താൻ ശ്രമിക്കുകയും അങ്ങനെ തന്മാത്രയെ സ്ഥിരതയുള്ളതാക്കുകയും ചെയ്യുന്നു. അതുകൊണ്ട്, ഒരു ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലിന് സംയോജിക്കുന്ന ഓരോ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലിനേക്കാളും എല്ലായ്പ്പോഴും ഊർജം കുറവായിരിക്കും. ഇതിന് വിപരീതമായി, പ്രതിബന്ധന തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന ഇലക്ട്രോണുകൾ തന്മാത്രയെ അസ്ഥിരപ്പെടുത്തുന്നു. ഈ ഓർബിറ്റലിലെ ഇല്ക്ട്രോണുകൾ തമ്മിലുള്ള പരസ്പര വികർഷണം ഇലക്ട്രോണുകളും ന്യൂക്ലിയസുകളും തമ്മിലുള്ള ആകർഷണത്തേക്കാൾ കൂടുതലായതിനാൽ ആകെ ഊർജം കൂടുന്നതുകൊണ്ടാണ് ഇങ്ങനെ സംഭവിക്കുന്നത്.

സംയോജിക്കുന്ന അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജത്തേക്കാൾ പ്രതിബന്ധനഓർബിറ്റലിന്റെ ഊർജം കൂടുമെന്നതും ബന്ധനഓർബിറ്റലിന്റെ ഊർജം കുറയുമെന്നതും പ്രത്യേകം ശ്രദ്ധിക്കേണ്ട കാര്യമാണ്. എന്നിരുന്നാലും, രണ്ട് തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടേയും ആകെ ഊർജം രണ്ട് യഥാർഥ അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുടേയും ഊർജത്തിന് തുല്യമായിരിക്കും.

4.7.2. അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ സംയോജിക്കുന്നതിനുള്ള വ്യവസ്ഥകൾ

അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ രേഖീയസംയോജനത്തിലൂടെ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ രൂപീകൃതമാകണമെങ്കിൽ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന വ്യവസ്ഥകൾ പാലിക്കേണ്ടതുണ്ട്.

1. **സംയോജിക്കുന്ന അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾക്ക് സമാനമായ അല്ലെങ്കിൽ ഏകദേശം സമാനമായ ഊർജം ഉണ്ടായിരിക്കണം.** ഇതിൽ നിന്ന് അർഥമാക്കുന്നത്, ഒരു 1s ഓർബിറ്റലിന് മറ്റൊരു 1s ഓർബിറ്റലുമായി സംയോജിക്കാം, എന്നാൽ 2s ഓർബിറ്റലുമായി സംയോജിക്കാൻ കഴിയില്ല എന്നതാണ്. 2s ഓർബിറ്റലിന്റെ ഊർജം 1s ഓർബിറ്റലിനേക്കാൾ വളരെ കൂടുതലായതാണ് ഇതിന് കാരണം. വളരെ വ്യത്യസ്തങ്ങളായ ആറ്റങ്ങൾക്ക് ഇത് ബാധകമല്ല.
2. **സംയോജിക്കുന്ന അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾക്ക് തന്മാത്ര അക്ഷത്തിനാധാരമായി ഒരേ സമമിതി ഉണ്ടായിരിക്കണം.** സാമ്പ്രദായികമായി z അക്ഷത്തെയാണ് തന്മാത്രാഅക്ഷമായി കണക്കാക്കുന്നത്. അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾക്ക് ഒരേ ഊർജമാണെങ്കിൽപ്പോലും ഒരേ സമമിതി യല്ലെങ്കിൽ അവ സംയോജിക്കുകയില്ലയെന്നത് വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു കാര്യമാണ്. ഉദാഹരണമായി, ഒരു ആറ്റത്തിന്റെ $2p_z$ ഓർബിറ്റലിന് മറ്റൊരാറ്റത്തിന്റെ $2p_z$ ഓർബിറ്റലുമായി സംയോജിക്കാം. എന്നാൽ, ഇതിന് വ്യത്യസ്ത സമമിതി ആയതിനാൽ $2p_x$ ഓർബിറ്റലുമായോ $2p_y$ ഓർബിറ്റലുമായോ സംയോജിക്കാൻ കഴിയില്ല.
3. **സംയോജിക്കുന്ന അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ പരമാവധി അതിവ്യാപനം ചെയ്യണം.** അതിവ്യാപനനിരക്ക് കൂടുന്നതിനുസരിച്ച് തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളിൽ ന്യൂക്ലിയസുകൾക്ക് ഇടയിലുള്ള ഇലക്ട്രോൺസാന്ദ്രത കൂടും.

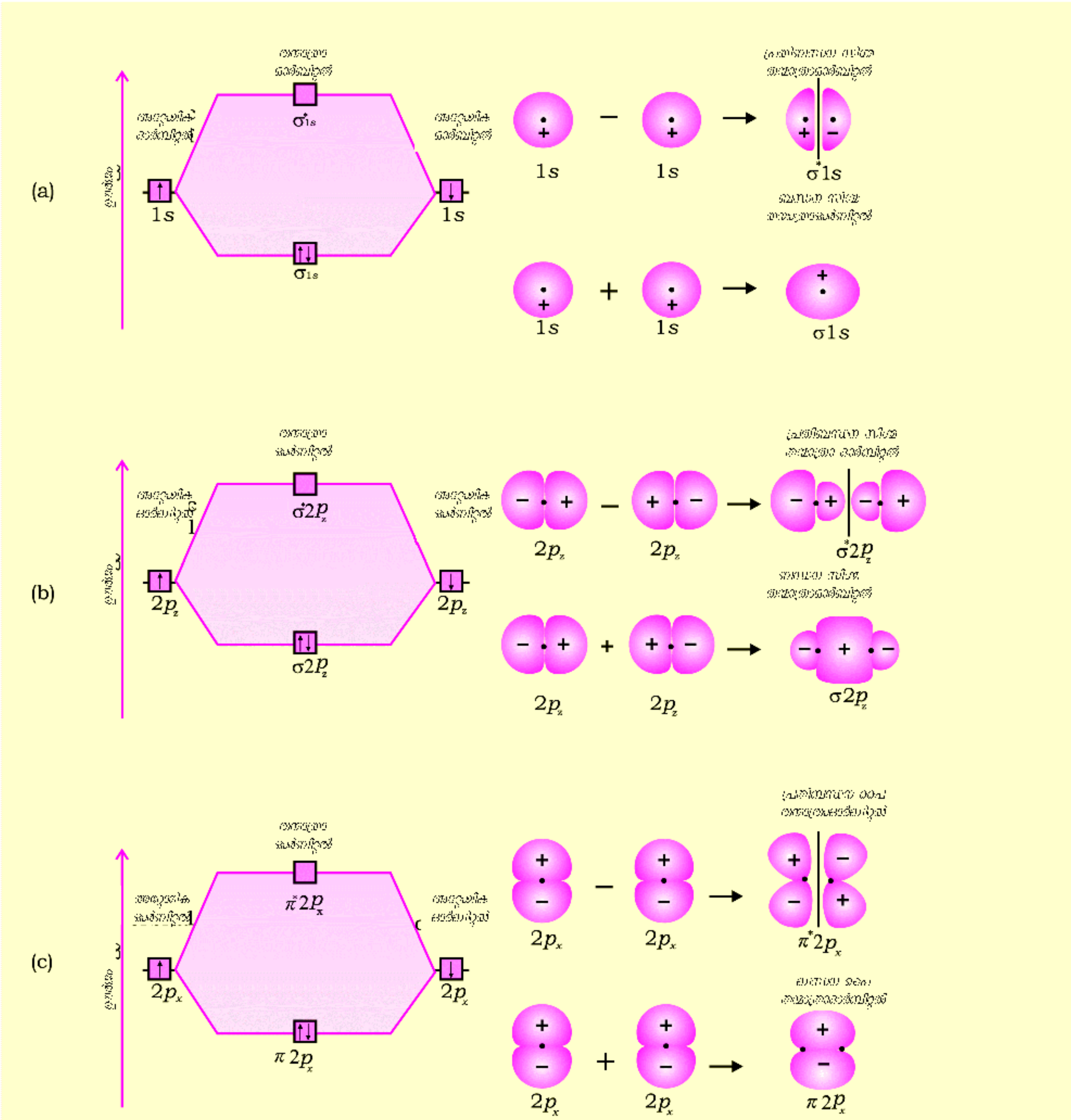
4.7.3 വിവിധയിനം തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ

ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകളിലെ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളെ σ (സിഗ്മ), π (പൈ), δ (ഡെൽറ്റ) എന്നിങ്ങനെ നാമകരണം ചെയ്തിരിക്കുന്നു.

ഈ നാമകരണത്തിൽ സിഗ്മ (σ) തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾക്ക് ബന്ധനഅക്ഷത്തിലൂടെ സമമിതി ഉണ്ട്. എന്നാൽ പൈ (π) തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾക്ക് സമമിതി ഉണ്ടായിരിക്കില്ല. ഉദാഹരണമായി, രണ്ട് ന്യൂക്ലിയസുകൾ കേന്ദ്രങ്ങളായ 1s ഓർബിറ്റലുകളുടെ രേഖീയ സംയോജനത്തിലൂടെ 2 തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. അവയ്ക്ക് ബന്ധന അക്ഷത്തിനാധാരമായി സമമിതിയുണ്ടായിരിക്കും. അത്തരം തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾ σ ഇനത്തിൽപ്പെട്ടതായിരിക്കും. അവയെ $\sigma 1s$, $\sigma^* 1s$ എന്നിങ്ങനെ സൂചിപ്പിക്കാം [പേജ് 148/ചിത്രം 4.20 (a)]. z- അക്ഷത്തെ അന്തർകേന്ദ്രീയ അക്ഷമാക്കിയെടുത്താൽ, രണ്ട് $2p_z$ ഓർബിറ്റലുകളുടെ രേഖീയസംയോജനത്തിലൂടെ $\sigma 2p_z$, $\sigma^* 2p_z$ എന്നിങ്ങനെ സൂചിപ്പിക്കാവുന്ന രണ്ട് സിഗ്മാതന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നു. [ചിത്രം 4.20 (b)]

$2p_x$, $2p_y$ എന്നീ ഓർബിറ്റലുകളിൽ നിന്നുണ്ടാകുന്ന തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾക്ക് സമമിതി

യുണ്ടായിരിക്കില്ല. ഇവയുടെ പോസിറ്റീവ് ലോബുകൾ തന്മാത്രാതലത്തിന് മുകളിലും നെഗറ്റീവ് ലോബുകൾ തന്മാത്രാതലത്തിന് താഴെയും സ്ഥിതി ചെയ്യുന്നതാണിതിന് കാരണം. അങ്ങനെയുള്ള തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളെ π എന്നും π^* എന്നും സൂചിപ്പിക്കാം. [ചിത്രം 4.20(c)] ഒരു π ബന്ധനതന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലിൽ ഇലക്ട്രോൺസാന്ദ്രത കൂടുതൽ അന്തർകേന്ദ്ര അക്ഷത്തിന് മുകളിലും താഴെയുമായിരിക്കും. π^* എന്ന പ്രതിബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലിൽ ന്യൂക്ലിയസുകൾക്കിടയിലായി ഒരു നിസ്പന്ദന ഭാഗം (node) ഉണ്ടാകും.



ചിത്രം 4.20 (a) 1s അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ (b) $2p_z$ അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ (c) $2p_x$ അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ സംയോജിക്കുമ്പോഴുണ്ടാകുന്ന ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടേയും പ്രതിബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടേയും ഊർജനിലകൾ.

4.7.4 തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജനില രേഖാചിത്രം

രണ്ട് ആറ്റങ്ങളുടെ 1s അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകൾ $\sigma 1s$, $\sigma^* 1s$ എന്നീ രണ്ടു തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നതായി നാം കണ്ടു. ഈ രീതിയിൽ, 2s, 2p എന്നീ അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ (രണ്ട് ആറ്റങ്ങളുടെ 8 അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകൾ) താഴെപ്പറയുന്ന 8 തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ രൂപീകരിക്കുന്നു.

പ്രതിബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ :

$\sigma^*2s \quad \sigma^*2p_z \quad \pi^*2p_x \quad \pi^*2p_y$

ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ :

$\sigma 2s \quad \sigma 2p_z \quad \pi 2p_x \quad \pi 2p_y$

ഈ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജനിലകൾ പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ കണ്ടെത്തിയിട്ടുണ്ട്. ആവർത്തനപ്പട്ടികയിലെ രണ്ടാം നിര മൂലകങ്ങളുടെ സമന്യൂക്ലീയ ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകളുടെ സ്പെക്ട്രോസ്കോപ്പിക് വിവരങ്ങളുടെ അടിസ്ഥാനത്തിലാണ് ഇത് സാധ്യമായിട്ടുള്ളത്.

O_2 , F_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളിലെ വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജങ്ങളുടെ ആരോഹണക്രമം താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നു.

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

എന്നാൽ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജനിലകളുടെ ഈ ശ്രേണി ശേഷിക്കുന്ന തന്മാത്രകളായ Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2 തുടങ്ങിയവയുടെ കാര്യത്തിൽ ശരിയല്ല. ഉദാഹരണമായി, B_2, C_2, N_2 തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളിൽ വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജത്തിന്റെ ആരോഹണക്രമം താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിലാണെന്ന് പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ കണ്ടെത്തിയിട്ടുണ്ട്.

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

ഈ ക്രമത്തിന്റെ പ്രധാന സവിശേഷത $\sigma 2p_z$ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലിന്റെ ഊർജം $\pi 2p_x$, $\pi 2p_y$ എന്നീ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജത്തേക്കാൾ കൂടുതലാണ് എന്നതാണ്.

4.7.5 ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസവും തന്മാത്രാസ്വഭാവവും

വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിലെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ വിതരണത്തെയാണ് തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം എന്നുവിളിക്കുന്നത്. തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസത്തിൽ നിന്ന് താഴെ ചർച്ച ചെയ്യുന്നതുപോലെ പല പ്രധാനവിവരങ്ങളും നമുക്ക് ലഭിക്കും.

തന്മാത്രകളുടെ സ്ഥിരത: ബന്ധനഓർബിറ്റലുകളിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം N_b യും പ്രതിബന്ധനഓർബിറ്റലുകളിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുന്ന ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം N_a യും ആയാൽ,

(i) N_a യെക്കാൾ കൂടുതലാണ് N_b എങ്കിൽ തന്മാത്ര സ്ഥിരതയുള്ളതായിരിക്കും.

(ii) N_a യെക്കാൾ കുറവാണ് N_b എങ്കിൽ തന്മാത്ര അസ്ഥിരമായിരിക്കും.

(i) ൽ ബന്ധനഓർബിറ്റലുകളിൽ കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ നിറഞ്ഞിരിക്കുന്നതിനാൽ ബന്ധന സ്വാധീനം കൂടുതലായിരിക്കുകയും അതിനാൽ സ്ഥിരതയുള്ള ഒരു തന്മാത്ര ഉണ്ടാകുകയും ചെയ്യും. എന്നാൽ (ii) ൽ പ്രതിബന്ധന സ്വാധീനമായിരിക്കും കൂടുതൽ. ആകയാൽ തന്മാത്ര അസ്ഥിരമാകുന്നു.

ബന്ധനക്രമം (Bond Order)

ബന്ധനഓർബിറ്റലുകളിലും പ്രതിബന്ധന ഓർബിറ്റലുകളിലും അടങ്ങിയിരിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണത്തിന്റെ വ്യത്യാസത്തിന്റെ പകുതിയെയാണ് ബന്ധനക്രമം എന്നുപറയുന്നത്.

അതായത്, ബന്ധന ക്രമം (B.O.) = ½ $(N_b - N_a)$

തന്മാത്രകളുടെ സ്ഥിരതയുമായി ബന്ധപ്പെട്ട് മേൽ വിവരിച്ച നിയമങ്ങളെ ബന്ധനക്രമത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ഇങ്ങനെ പുനഃപ്രസ്താവിക്കാം. ഒരു പോസിറ്റീവ് ബന്ധനക്രമം (അതായത്, $N_b > N_a$) ഒരു സ്ഥിരതയുള്ള തന്മാത്രയേയും ഒരു നെഗറ്റീവ് ($N_b < N_a$) അഥവാ പൂജ്യം ബന്ധനക്രമം ($N_b = N_a$) ഒരു അസ്ഥിരതന്മാത്രയേയും സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ബന്ധനസ്വഭാവം

സാമ്പ്രദായിക ആശയങ്ങളിൽ പഠിച്ചതുപോലെ ബന്ധന ക്രമം 1, 2, 3 തുടങ്ങിയ പൂർണ സംഖ്യകളാണെങ്കിൽ അത് യഥാക്രമം ഏകബന്ധനം, ദ്വിബന്ധനം, ത്രിബന്ധനം എന്നിവയെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

ബന്ധനദൈർഘ്യം

ഒരു തന്മാത്രയിലെ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ബന്ധനക്രമം അതിലെ ബന്ധനദൈർഘ്യത്തിന്റെ ഏകദേശമൂല്യം നൽകുന്നു. ബന്ധനക്രമം കൂടുന്നതിനനുസരിച്ച് ബന്ധനദൈർഘ്യം കുറയുന്നു.

കാന്തികസ്വഭാവം

ഒരു തന്മാത്രയിലെ എല്ലാ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിലും ഇലക്ട്രോണുകൾ ജോടിയായി സ്ഥിതി ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ, ആ പദാർഥം പ്രതികാന്തികം (diamagnetic) ആയിരിക്കും. (കാന്തികമണ്ഡലത്തിനാൽ വികർഷിക്കപ്പെടും). എന്നാൽ ഒന്നോ അതിലധികമോ തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളിൽ ഇലക്ട്രോണുകൾ ജോടിയല്ലാതെ സ്ഥിതി ചെയ്യുകയാണെങ്കിൽ അത് അനുകാന്തികം

(paramagnetic) (കാന്തിക മണ്ഡലത്തിനാൽ ആകർഷിക്കപ്പെടും) ആയിരിക്കും.

ഉദാ: ഓക്സിജൻ (O_2) തന്മാത്ര.

4.8. ചില സമന്യൂക്ലീയ ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകളിലെ ബന്ധനം

ചില സമന്യൂക്ലീയ ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകളിലെ ബന്ധനത്തെപ്പറ്റിയാണ് ഈ ഭാഗത്തിൽ നാം ചർച്ച ചെയ്യുന്നത്.

1. ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്ര (H_2) : രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുടെ സംയോജനത്തിലൂടെയാണ് ഇത് രൂപപ്പെടുന്നത്. ഓരോ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിലും 1s ഓർബിറ്റലിൽ ഒരു ഇലക്ട്രോൺ ഉണ്ട്. അതുകൊണ്ട്, ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയിൽ ആകെ 2 ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ട്. ഇവ $\sigma 1s$ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലിലാണ് കാണപ്പെടുന്നത്. അതുകൊണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം:

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

ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയുടെ ബന്ധനക്രമം താഴെ ക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന രീതിയിൽ കണക്കാക്കാം:

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

അതായത്, ഹൈഡ്രജന്റെ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ ഒരു ഏകബന്ധനത്തിലൂടെ പരസ്പരം ബന്ധിച്ചിരിക്കുന്നു. ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയുടെ ബന്ധന വിഘടനഊർജം 438 kJ mol^{-1} ഉം ബന്ധനദൈർഘ്യം 74 pm ഉം ആണെന്ന് കണക്കാക്കിയിട്ടുണ്ട്. ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയിൽ ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ ഇല്ലാത്തതിനാൽ ഇത് പ്രതികാന്തികമാണ് (diamagnetic)

2. ഹീലിയം തന്മാത്ര (He_2):

ഹീലിയം ആറ്റത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $1s^2$ എന്നാണ്. ഓരോ ഹീലിയം ആറ്റത്തിലും 2 ഇലക്ട്രോണുകളാണുള്ളത്. അങ്ങനെ ഹീലിയം തന്മാത്രയിൽ ആകെ 4 ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ട്. ഈ ഇലക്ട്രോണുകൾ $\sigma 1s$, σ^*1s എന്നീ തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളിൽ സ്ഥിതി ചെയ്യുമ്പോൾ താഴെ പ്പറയുന്ന ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം ലഭിക്കുന്നു.

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

He_2 ന്റെ ബന്ധനക്രമം = ½(2 – 2) = 0

ആയതിനാൽ He_2 തന്മാത്ര അസ്ഥിരമാണ്. അതിന് നിലനിൽപ്പില്ല.

ഇതുപോലെ Be_2 തന്മാത്രയ്ക്ക് $(\sigma 1s)^2 (\sigma^*1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^*2s)^2$ നിലനിൽപ്പില്ല എന്നു കാണാം.

3. ലിഥിയം തന്മാത്ര ((Li_2)) :

ലിഥിയത്തിൽ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $1s^2$, $2s^1$ എന്നാണ്. Li_2 വിൽ ആകെ 6 ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ട്. അതുകൊണ്ട്, Li_2 തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

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

മുകളിൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $KK(\sigma 2s)^2$ എന്നും എഴുതാവുന്നതാണ്. ഇവിടെ KK എന്നത് പൂരിത K ഷെൽ ഘടനയായ $(\sigma 1s)^2 (\sigma^*1s)^2$ നെ സൂചിപ്പിക്കുന്നു.

Li_2 തന്മാത്രയിൽ 4 ഇലക്ട്രോണുകൾ ബന്ധന തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളിലും 2 ഇലക്ട്രോണുകൾ പ്രതിബന്ധന തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിലുമാണെന്ന് അതിന്റെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസത്തിൽ നിന്നും വ്യക്തമാണ്. അതുകൊണ്ട് അതിന്റെ ബന്ധനക്രമം = ½ (4 – 2) = 1 ആണ്. അതായത്, Li_2 ഒരു സ്ഥിരതയുള്ള തന്മാത്രയാണ്. ഇതിൽ ജോടിയല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ ഇല്ലാത്തതിനാൽ അത് പ്രതികാന്തികം ആയിരിക്കും. വാസ്തവത്തിൽ, ഡയാമാഗ്നറ്റിക് Li_2 തന്മാത്രകൾ ബാഷ്പാവസ്ഥയിൽ നിലനിൽക്കുന്നതായി മനസിലാക്കുവാൻ കഴിഞ്ഞിട്ടുണ്ട്.

4. കാർബൺ തന്മാത്ര ((C_2)) :

കാർബണിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ എന്നാണ്. C_2 തന്മാത്രയിൽ ആകെ 12 ഇലക്ട്രോണുകളുണ്ട്. ആയതിനാൽ, C_2 തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

$$C_2 : (\sigma 1s)^2 (\sigma^*1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^*2s)^2 (\pi 2p_x^2 = \pi 2p_y^2)$$

അഥവാ $KK(\sigma 2s)^2 (\sigma^*2s)^2 (\pi 2p_x^2 = \pi 2p_y^2)$ എന്നാണ്.

C_2 വിന്റെ ബന്ധനക്രമം = ½ (8 – 4) = 2. C_2 തീർച്ചയായും ഡയാമാഗ്നറ്റിക് ആയിരിക്കും. വാസ്തവത്തിൽ ഡയമാഗ്നറ്റിക് C_2 തന്മാത്രകൾ ബാഷ്പാവസ്ഥയിൽ കണ്ടെത്തിയിട്ടുണ്ട്. C_2 തന്മാത്രയിലെ ദ്വിബന്ധനത്തിൽ രണ്ടും π ബോണ്ടുകളാണ് അടങ്ങിയിരിക്കുന്നത് എന്നത് വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ട ഒരു കാര്യമാണ്. ഇതിന്റെകാരണം, C_2 വിൽ 4 ഇലക്ട്രോണുകൾ രണ്ട് π തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിൽ കാണപ്പെടുന്നു എന്നുള്ളതാണ്. മിക്കവാറുമുള്ള മറ്റു തന്മാത്രകളിൽ ഒരു ദ്വിബന്ധനം ഉണ്ടായിരിക്കുന്നത് ഒരു സിഗ്മാബോണ്ടും ഒരു പൈ ബോണ്ടും ചേർന്നാണ്. ഇതേരീതിയിൽ N_2 തന്മാത്രയിലെ ബന്ധനത്തെപ്പറ്റിയും വിവരിക്കാവുന്നതാണ്.

5. ഓക്സിജൻ തന്മാത്ര (O_2) :

ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിന്റെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം $1s^2 2s^2 2p^4$ എന്നാണ്. ഓരോ ഓക്സിജൻ ആറ്റത്തിനും 8 ഇലക്ട്രോണുകൾ വീതം ഉള്ളതിനാൽ O_2 തന്മാത്രയിൽ 16 ഇലക്ട്രോണുകളുണ്ട്. അതുകൊണ്ട്, O_2 തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസം

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

$$(\pi 2p_x^2 \equiv \pi 2p_y^2)\ (\pi^*2p_x^1 \equiv \pi^*2p_y^1)$$ അഥവാ

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

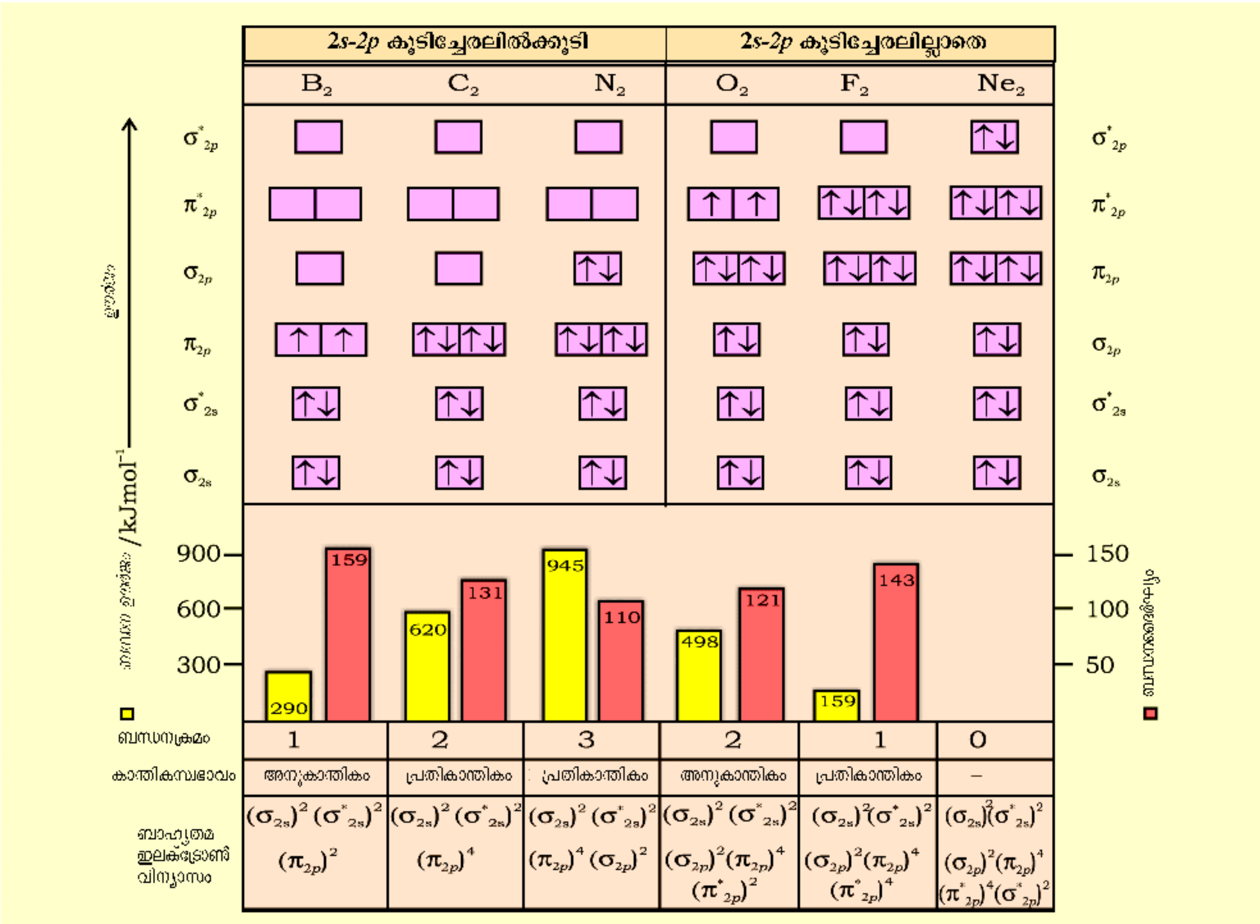
O_2 തന്മാത്രയുടെ ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസത്തിൽ നിന്ന് 10 ഇലക്ട്രോണുകൾ ബന്ധനതന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിലും 6 ഇലക്ട്രോണുകൾ പ്രതിബന്ധനതന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളിലുമാണ് അടങ്ങിയിരിക്കുന്നതെന്ന് വ്യക്തമാണ്. അതുകൊണ്ട്,

അതിന്റെ ബന്ധനക്രമം =

$$\frac{1}{2}[N_b - N_a] = \frac{1}{2}[10-6] = 2$$ ആണ്.

അതുകൊണ്ട്, ഓക്സിജൻ തന്മാത്രയിൽ ആറ്റങ്ങളെ തമ്മിൽ ബന്ധിപ്പിച്ചു നിർത്തുന്നത് ഒരു ദ്വിബന്ധനം ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ടാണ്. കൂടാതെ, അതിൽ π^*2p_x, π^*2p_y എന്നീ തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളിൽ രണ്ട് ജോടി അല്ലാത്ത ഇലക്ട്രോണുകൾ ഉണ്ടെന്നത് ശ്രദ്ധേയമാണ്. ആയതിനാൽ O_2 തന്മാത്ര അനുകാന്തികം ആണ്. ഇത് പരീക്ഷണങ്ങളിലൂടെ ശരിയാണെന്നു കണ്ടിട്ടുണ്ട്. ഈ രീതിയിൽ, ഈ സിദ്ധാന്തം ഓക്സിജന്റെ അനുകാന്തിക സ്വഭാവത്തെ വിജയകരമായി വിശദീകരിക്കുന്നു.

ഇതുപോലെ, പീരിയോഡിക് ടേബിളിലെ രണ്ടാം നിരയിലെ മറ്റു സമന്യൂക്ലിയ ദ്വയാറ്റോമികതന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം എഴുതുവാൻ കഴിയും. B_2 മുതൽ Ne_2 വരെയുള്ള തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോൺ ക്രമീകരണവും തന്മാത്രാസ്വഭാവങ്ങളും ചിത്രം 4.21-ൽ കൊടുത്തിരിക്കുന്നു. തന്മാത്രാ



ചിത്രം 4.21 B_2 മുതൽ Ne_2 വരെയുള്ള തന്മാത്രകളുടെ MO സാന്ദ്രതയും തന്മാത്രാസ്വഭാവങ്ങളും.

ഓർബിറ്റലുകളുടെ ക്രമവും ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രതയും അതിൽ കാണിച്ചിരിക്കുന്നു. ഓർബിറ്റൽ ചിത്രങ്ങൾക്ക് താഴെയായി ബന്ധനഊർജം, ബന്ധന ദൈർഘ്യം, ബന്ധനക്രമം, കാന്തിക സ്വഭാവങ്ങൾ, ബാഹ്യതമ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം എന്നിവ സൂചിപ്പിച്ചിരിക്കുന്നു.

4.9 ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം (Hydrogen Bonding)

നൈട്രജൻ, ഓക്സിജൻ, ഫ്ളൂറിൻ തുടങ്ങിയ മൂലകങ്ങൾക്ക് ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി വളരെ കൂടുതലാണ്. ഒരു സഹസംയോജകബന്ധനം രൂപീകരിക്കുന്നതിനായി ഇവ ഒരു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റവുമായി ബന്ധിപ്പിക്കപ്പെടുമ്പോൾ, സഹസംയോജകബന്ധനത്തിലേർപ്പെട്ട ഇലക്ട്രോണുകൾ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കൂടിയ ആറ്റത്തിനടുത്തേക്ക് നീങ്ങുന്നു. ഇങ്ങനെ ഭാഗിക പോസിറ്റീവ് ചാർജുള്ള ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം സമീപത്തുള്ള മറ്റൊരു തന്മാത്രയിലെ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കൂടിയ ആറ്റവുമായി ഒരു ബന്ധനമുണ്ടാക്കുന്നു. ഈ ബന്ധനമാണ് ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം. ഇത് സഹസംയോജക ബന്ധനത്തേക്കാൾ ദുർബലമാണ്. ഉദാഹരണമായി, HF തന്മാത്രയിൽ താഴെ ചിത്രീകരിച്ചിരിക്കുന്നതുപോലെ ഒരു തന്മാത്രയിലെ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം മറ്റൊരു തന്മാത്രയിലെ F ആറ്റവുമായി ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമുണ്ടാക്കുന്നു.

$$---H^{\delta} - F^{\delta} \;---H^{\delta'} - F^{\delta} \;---H^{\delta} - F^{\delta}$$

ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തെ സൂചിപ്പിക്കുവാൻ ഒരു ഇടവിട്ടുള്ള വരയും (– – –) സഹസംയോജക ബന്ധത്തെ സൂചിപ്പിക്കുവാൻ ഒരു കട്ടിയുള്ള വരയും (solid line) ഉപയോഗിക്കുന്നു. ആയതിനാൽ, ഒരു തന്മാത്രയിലെ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തേയും മറ്റൊരു തന്മാത്രയിലെ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റീവ് ആറ്റത്തേയും (F, O അല്ലെങ്കിൽ N) തമ്മിൽ ബന്ധിക്കുന്ന ആകർഷണബലമാണ് ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമെന്ന് നിർവചിക്കാം.

4.9.1. ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനരൂപീകരണത്തിന്റെ കാരണം.

ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം വളരെ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കൂടിയ X എന്ന ഒരു ആറ്റവുമായി ബന്ധനത്തിലേർപ്പെടുമ്പോൾ, രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലുമായി പങ്കുവയ്ക്കപ്പെട്ട ഇലക്ട്രോൺജോടി ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റത്തിൽ നിന്ന് അകന്നുപോകുന്നു. അതിന്റെ ഫലമായി 'X' എന്ന ആറ്റവുമായി താരമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം കൂടുതൽ ഇലക്ട്രോപോസിറ്റീവായിത്തീരുന്നു. ഇലക്ട്രോണുകൾ 'X' എന്ന ആറ്റത്തിനടുത്തേയ്ക്ക് നീങ്ങുന്നതിനാൽ, ഹൈഡ്രജന് ഭാഗികമായ പോസിറ്റീവ് ചാർജും (δ') X ന് ഭാഗിക നെഗറ്റീവ് ചാർജും (δ) ലഭിക്കുന്നു. ഇതിന്റെ ഫലമായി, താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നതരത്തിൽ വൈദ്യുതാകർഷണബലത്തോടു കൂടിയ ഒരു പോളാർതന്മാത്ര ഉണ്ടാകുന്നു.

$$H^{\delta} - X^{\delta} \;---H^{\delta'} - X^{\delta} \;---H^{\delta'} - X^{\delta}$$

ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിന്റെ മൂല്യം സംയുക്തത്തിന്റെ ഭൗതികാവസ്ഥയെ ആശ്രയിച്ചിരിക്കുന്നു. ഇത് ഖരാവസ്ഥയിൽ ഏറ്റവും കൂടുതലും വാതകാവസ്ഥയിൽ ഏറ്റവും കുറവുമാണ്. ആയതിനാൽ, സംയുക്തങ്ങളുടെ ഘടനയിലും സ്വഭാവങ്ങളിലും ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനത്തിന് ശക്തമായ സ്വാധീനമുണ്ട്.

4.9.2 രണ്ടുതരം ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനങ്ങൾ

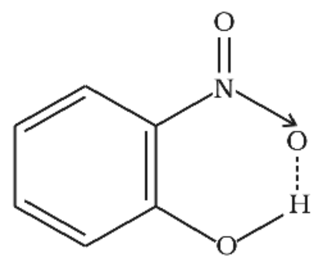
ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനങ്ങൾ രണ്ടുതരത്തിലുണ്ട്.

(i) അന്തർതന്മാത്രാഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം (Intermolecule hydrogen bond)

(ii) ആന്തരതന്മാത്രാഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം (Intra molecular hydrogen bond)

(1) **അന്തർതന്മാത്രികഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം :** ഒരേ സംയുക്തത്തിന്റേയോ വ്യത്യസ്ത സംയുക്തങ്ങളുടെയോ രണ്ട് വ്യത്യസ്ത തന്മാത്രകൾ തമ്മിലുണ്ടാകുന്ന ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമാണ് അന്തർതന്മാത്രികാ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം. HF, ആൽക്കഹോൾ, ജലം തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളിലെ ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനങ്ങൾ ഇതിന് ഉദാഹരണങ്ങളാണ്.

(2) **ആന്തരതന്മാത്രാഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം :** ഒരേ തന്മാത്രയിലെ ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കൂടിയ രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിൽ (F,O,N) ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം സ്ഥിതി ചെയ്യുമ്പോഴാണ് ഇത് ഉണ്ടാകുന്നത്. ഉദാഹരണമായി, O-നൈട്രോഫിനോളിൽ ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം 2 ഓക്സിജൻ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലാണ്.



ചിത്രം 4.22: ഓർത്തോ നൈട്രോഫിനോളിലെ ആന്തരതന്മാത്രാഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം

സംഗ്രഹം

കോസലിന്റെ ദർശനങ്ങൾ ഇലക്ട്രോപോസിറ്റീവും ഇലക്ട്രോനെഗറ്റീവുമായ അയോണുകളുടെ രൂപീകരണത്തെ ഈ അയോണുകൾ ഉൽകൃഷ്ടവാതക ഇലക്ട്രോൺ വിന്യാസങ്ങൾ നേടുന്ന പ്രവർത്തനവുമായി ബന്ധിപ്പിച്ചു. അയോണുകൾ തമ്മിലുണ്ടാകുന്ന സ്ഥിതവൈദ്യുതാകർഷണ ബലമാണ് അവയുടെ സ്ഥിരതയ്ക്ക് കാരണം. ഇതിൽ നിന്നാണ് വൈദ്യുതസംയോജകത എന്ന ആശയമുണ്ടായത്.

സഹസംയോജകബന്ധനത്തെ ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഇലക്ട്രോൺജോടികൾ പങ്കുവയ്ക്കുന്നതിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ ആദ്യമായി വിവരിച്ചത് ലൂയിസ് ആയിരുന്നു. ഇലക്ട്രോൺജോടികൾ പങ്കുവച്ചുകൊണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിലേർപ്പെടുന്നതിനെ അദ്ദേഹം ഉൽകൃഷ്ടവാതക ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം നേടുന്ന പ്രക്രിയയുമായി ബന്ധപ്പെടുത്തി. ലൂയിസ് ഡോട്ട് പ്രതീകങ്ങൾ ഒരു മൂലകത്തിന്റെ ആറ്റത്തിലെ സംയോജകഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം നൽകുന്നു. അതുപോലെ, ഒരു തന്മാത്രയിലെ ബന്ധനത്തിന്റെ ചിത്രീകരണമാണ് ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടനകൾ.

ഒരു അയോണികസംയുക്തത്തെ പോസിറ്റീവും നെഗറ്റീവുമായ അയോണുകളുടെ ത്രിമാനതലത്തിലുള്ള ഒരു സമാഹാരമായി ചിത്രീകരിക്കാം. ഈ അയോണുകളുടെ അനുക്രമമായ വിന്യാസത്തേയാണ് പരൽജാലിക അഥവാ ക്രിസ്റ്റൽലാറ്റിസ് എന്നു വിളിക്കുന്നത്. പരലാകൃതിയുള്ള ഒരു ഖരപദാർത്ഥത്തിൽ പോസിറ്റീവും നെഗറ്റീവും അയോണുകളുടെ ചാർജ്ജുകൾ തമ്മിൽ ഒരു സന്തുലനാവസ്ഥ ഉണ്ടായിരിക്കും. ഒരു പരൽജാലിക അതിന്റെ ജാലികാരൂപീകരണ എൻഥാൽപിയിലൂടെ സ്ഥിരത നേടുന്നു.

രണ്ട് ആറ്റങ്ങൾ തമ്മിൽ ഒരു ജോടി ഇലക്ട്രോണിനെ പങ്കുവയ്ക്കുന്നതിലൂടെ ഒരു ഏക ബന്ധനമുണ്ടാകുന്നതുപോലെ, രണ്ടോമൂന്നോ ഇലക്ട്രോൺ ജോടികളെ പങ്കുവയ്ക്കുമ്പോൾ ബഹുബന്ധനങ്ങളുണ്ടാകുന്നു. ബന്ധന ആറ്റങ്ങളിൽ ചിലതിൽ ബന്ധനത്തിൽ പങ്കെടുക്കാത്ത അധിക ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ ഉണ്ടാകാം. ഇവയെ ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ എന്നുവിളിക്കുന്നു. ഒരു തന്മാത്രയിലെ ഓരോ ആറ്റത്തിനും ചുറ്റുമുള്ള ബന്ധന ജോടികളുടേയും ഏകാന്തജോടികളുടേയും ക്രമീകരണം ലൂയിസ് ഡോട്ട് ഘടനയിൽ ചിത്രീകരിക്കുന്നു. രാസബന്ധനങ്ങളുമായി ബന്ധപ്പെട്ട പ്രധാനപ്പെട്ട ബന്ധന സവിശേഷതകളായ ബന്ധനദൈർഘ്യം, ബന്ധനകോൺ, ബന്ധനഎൻഥാൽപി, ബന്ധനക്രമം, ബന്ധനധ്രുവത എന്നിവയ്ക്ക് സംയുക്തങ്ങളുടെ സ്വഭാവസവിശേഷതകളിൽ പ്രധാനപങ്കുണ്ട്.

പല തന്മാത്രകളേയും ബഹുഅറ്റോമിക അയോണുകളേയും കൃത്യമായി വിവരിക്കുവാൻ ഒരൊറ്റ ലൂയിസ് ഘടനകൊണ്ട് സാധ്യമാകാതെ വരും. ഇങ്ങനെയുള്ള സന്ദർഭങ്ങളിൽ ആ തന്മാത്രയെ അല്ലെങ്കിൽ അയോണിനെ സൂചിപ്പിക്കുവാൻ ഒരേ അടിസ്ഥാനഘടനയോടുകൂടിയ അനേകം വിവരണങ്ങൾ (പ്രതിനിധീകരണങ്ങൾ) എഴുതുന്നു. വളരെ പ്രധാനപ്പെട്ടതും ഉപയോഗപ്രദവുമായ ഈ ആശയമാണ് അനുരൂപീകരണം (Resonance). പദാർഥത്തിന്റെ യഥാർഥ ഘടന വിവിധ അനുരൂപീകരണഘടനകളുടെ (Resonating structures) "അനുരൂപീകരണസങ്കരമാണ്" (Resonance hybrid).

ഇലക്ട്രോൺ ജോടികൾ പരസ്പരം വികർഷിക്കുമെന്നും അതിനാൽ അവ കഴിയുന്നത്ര അകന്നു നിൽക്കാൻ ശ്രമിക്കുമെന്നുമുള്ള സങ്കല്പനത്തെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയുള്ളതാണ് തന്മാത്രകളുടെ ജ്യാമിതീയ ഘടനകൾ പ്രവചിക്കുവാൻ ഉപയോഗിക്കുന്ന VSEPR മാതൃക. ഈ മാതൃകയനുസരിച്ച് ഏകാന്തജോടികൾ (lp) തമ്മിലും ബന്ധനജോടികൾ (bp) തമ്മിലും ഏകാന്തജോടിയും ബന്ധനജോടിയും തമ്മിലും ഉള്ള വികർഷണങ്ങളാണ് തന്മാത്രാഘടന നിർണയിക്കുന്നത്. ഈ വികർഷണങ്ങളുടെ ക്രമം lp-lp > lp-bp > bp-bp എന്നിങ്ങനെയാണ്.

ലൂയിസ്, VSEPR മാതൃകകൾ ഊന്നൽ നൽകാതിരുന്ന സഹസംയോജകബന്ധന രൂപീകരണവുമായി ബന്ധപ്പെട്ട ഊർജമാറ്റങ്ങളെപ്പറ്റിയാണ് സംയോജകതാബന്ധന സമീപനം അടിസ്ഥാനപരമായി പരിഗണിച്ചത്. VB സിദ്ധാന്തമനുസരിച്ച്, ഓർബിറ്റലുകളുടെ അതിവ്യാപനത്തിലൂടെയാണ് രാസബന്ധനങ്ങൾ രൂപീകൃതമാകുന്നത്. ഉദാഹരണമായി, ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണത്തിൽ

രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങളുടെ ഓരോ ഇലക്ട്രോൺ വീതമുള്ള 1s ഓർബിറ്റലുകൾ അതിവ്യാപനം ചെയ്യുന്നു. രണ്ട് ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റങ്ങൾ പരസ്പരം അടുത്തേയ്ക്ക് വരുമ്പോൾ വ്യൂഹത്തിന്റെ സ്ഥിതികോർജം കുറഞ്ഞുവരുന്നു. ന്യൂക്ലിയസ്സുകൾ തമ്മിലുള്ള അകലം സംതുലനാവസ്ഥയിൽ (ബന്ധനദൂരത്തിൽ) എത്തുമ്പോൾ ഊർജം ഏറ്റവും കുറയുന്നു. ഈ ന്യൂക്ലിയസുകളെ വീണ്ടും അടുത്തേയ്ക്ക് കൊണ്ടുവരാൻ ശ്രമിച്ചാൽ ഊർജം വളരെപ്പെട്ടെന്ന് കൂടുന്നതുകാണാം. തന്മൂലം തന്മാത്ര അസ്ഥിരമാകും. ഓർബിറ്റൽ അതിവ്യാപനംമൂലം ന്യൂക്ലിയസുകൾക്കിടയിലുള്ള ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രത കൂടുന്നത് അവ പരസ്പരം അടുക്കുന്നതിന് കാരണമാകും. എന്നിരുന്നാലും യഥാർഥ ബന്ധനഎൻഥാൽപിയും ബന്ധനദൈർഘ്യവും അതിവ്യാപനത്തിലൂടെ മാത്രം ലഭ്യമാകുന്നതല്ല, മറ്റു പല ഘടകങ്ങളും ഇതിനായി പരിഗണനയിലെടുക്കേണ്ടതായുണ്ട്.

ബഹുഅറ്റോമിക തന്മാത്രകളുടെ സവിശേഷാകൃതികൾ വിശദീകരിക്കുന്നതിനായി അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുടെ സങ്കരണം എന്ന ആശയം പൗളിങ് അവതരിപ്പിച്ചു. $BeCl_2$, BCl_3, CH_4, NH_3 , H_2O തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളുടെ ആകൃതിയും രൂപീകരണവും വിശദീകരിക്കുന്നതിനായി Be, B, C, N, O എന്നിവയിലെ അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ sp, sp^2, sp^3 സങ്കരണങ്ങൾ ഉപയോഗപ്പെടുത്തി. അതുപോലെ, C_2H_2, C_2H_4 തുടങ്ങിയവയിലെ ബഹുബന്ധനങ്ങളുടെ രൂപീകരണം വിശദീകരി ക്കുന്നതിനും ഇവ ഉപയോഗിച്ചു.

അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ സംയോജനത്തിലൂടെയും ക്രമീകരണത്തിലൂടെയും ഒരു തന്മാത്രയുടെ എല്ലാ സവിശേഷതകളുമായും ബന്ധപ്പെട്ട തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ രൂപീകരിക്കപ്പെടുന്നു എന്നതിനെ അടിസ്ഥാനമാക്കിയാണ് തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തം രാസബന്ധനത്തെ വിശദീകരിക്കുന്നത്. തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളുടെ എണ്ണം അവ രൂപീകൃതമാകാൻ ഉപയോഗിക്കുന്ന അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളുടെ എണ്ണത്തിന് തുല്യമായിരിക്കും. ബന്ധന തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ ന്യൂക്ലിയസുകൾക്കിടയിലുള്ള ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രത വർദ്ധിപ്പിക്കുന്നു. അവയ്ക്ക് സംയോജിക്കുന്ന അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളേക്കാൾ ഊർജം കുറവായിരിക്കും. പ്രതിബന്ധന ഓർബിറ്റലുകളിൽ ന്യൂക്ലിയസുകൾക്കിടയിൽ ഇലക്ട്രോൺ സാന്ദ്രത പൂജ്യമായ ഒരു മേഖലയുണ്ടായിരിക്കും. അവയ്ക്ക് സംയോജിക്കുന്ന അറ്റോമിക ഓർബിറ്റലുകളേക്കാൾ ഊർജം കൂടുതലായിരിക്കും.

തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകളുടെ ഊർജനില കൂടുന്ന ക്രമത്തിൽ ഇലക്ട്രോണുകളെ നിറച്ചുകൊണ്ടാണ് തന്മാത്രകളുടെ ഇലക്ട്രോൺവിന്യാസം എഴുതുന്നത്. ആറ്റങ്ങളുടേതുപോലെ, തന്മാത്രാ ഓർബിറ്റലുകൾ നിറയുന്നതിനും പൗളിയുടെ ഒഴിവാക്കൽ നിയമം, ഹണ്ടിന്റെ നിയമം എന്നിവ ബാധകമാണ്. ബന്ധന തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിലെ ഇലക്ട്രോണുകളുടെ എണ്ണം പ്രതിബന്ധന തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകളിലേതിനേക്കാൾ കൂടുതലാണെങ്കിൽ തന്മാത്രകൾ സ്ഥിരതയുള്ളതാണെന്ന് പറയാം.

ഒരു ഹൈഡ്രജൻ ആറ്റം F,O,N പോലെയുള്ള രണ്ട് ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി കൂടിയ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിൽ വരുമ്പോഴാണ് ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനമുണ്ടാകുന്നത്. ഇത് അന്തർതന്മാത്രികാബന്ധനമോ (രണ്ടോ അതിലധികമോ ഒരേയിനത്തിലുള്ള അല്ലെങ്കിൽ വ്യത്യസ്തയിനത്തിലുള്ള പദാർഥങ്ങൾക്കിടയിൽ നിലനിൽക്കുന്നത്) ആന്തരതന്മാത്രാബന്ധനമോ (ഒരേ തന്മാത്രയിലുള്ളത്) ആകാം. പല സംയുക്തങ്ങളുടേയും ഘടനയിലും, സ്വഭാവസവിശേഷതകളിലും ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനങ്ങൾക്ക് വളരെ ശക്തമായ ഒരു സ്വാധീനമുണ്ട്.

പരിശീലനചോദ്യങ്ങൾ

4.1 ഒരു രാസബന്ധനരൂപീകരണം വിശദമാക്കുക.

4.2 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന മൂലകങ്ങളുടെ ആറ്റങ്ങളുടെ ലൂയിസ് ഡോട്ട് പ്രതീകങ്ങൾ എഴുതുക: Mg, Na, B, O, N, Br.

4.3 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ആറ്റങ്ങളുടേയും അയോണുകളുടേയും ലൂയിസ് പ്രതീകങ്ങൾ എഴുതുക: S ഉം S^{2} ഉം; Al ഉം Al^{3} ഉം: H ഉം H ഉം

4.4 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന തന്മാത്രകളുടേയും അയോണുകളുടേയും ലൂയിസ് ഘടനകൾ വരയ്ക്കുക:

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

4.5 അഷ്ടകനിയമം നിർവചിക്കുക. അതിന്റെ പ്രാധാന്യവും പോരായ്മകളും എഴുതുക.

4.6 അയോണിക ബന്ധനരൂപീകരണത്തിന് സഹായമായ ഘടകങ്ങൾ എഴുതുക.

4.7 VSEPR മാതൃക ഉപയോഗിച്ചുകൊണ്ട് താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന തന്മാത്രകളുടെ ഘടന ചർച്ച ചെയ്യുക: $BeCl_2$, BCl_3, $SiCl_4$, AsF_5, H_2S, PH_3

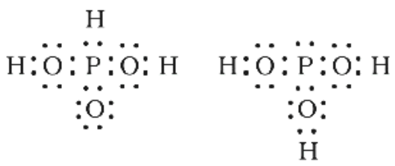
4.8 NH_3 , H_2O തുടങ്ങിയ തന്മാത്രകളുടെ ഘടന വിരൂപചതുർകമാണെങ്കിലും ജലതന്മാത്രയിലെ ബന്ധനകോൺ അമോണിയയിലേതിനേക്കാൾ കുറവാണ്. വിശദീകരിക്കുക.

4.9 ബന്ധനബലം ബന്ധനക്രമത്തിന്റെ അടിസ്ഥാനത്തിൽ എങ്ങനെ പ്രസ്താവിക്കാം?

4.10 ബന്ധനദൈർഘ്യം നിർവചിക്കുക.

4.11 CO_3^{2} അയോണിനെ ആധാരമാക്കി അനുരൂപീകരണത്തിന്റെ പ്രധാനാശയങ്ങൾ വിവരിക്കുക.

4.12 H_3PO_3 യെ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന ഘടനകൾ 1 ഉം 2 ഉം ഉപയോഗിച്ച് പ്രതിനിധീകരിക്കാം. H_3PO_3 യെ സൂചിപ്പിക്കുന്ന അനുരൂപീകരണ സങ്കരത്തിന്റെ കനോണിക്കൽ രൂപങ്ങളായി ഈ രണ്ട് ഘടനകളെ കണക്കാക്കാമോ? ഇല്ലെങ്കിൽ, അതിന്റെ കാരണങ്ങൾ എഴുതുക.



(1) (2)

4.13 SO_3, NO_2 , NO_3 . ഇവയുടെ അനുരൂപീകരണഘടനകൾ എഴുതുക.

4.14 താഴെപ്പറയുന്ന ആറ്റങ്ങൾ ഇലക്ട്രോണുകളെ കൈമാറ്റം ചെയ്തുകൊണ്ട് കാറ്റയോണുകളും ആനയോണുകളും രൂപീകരിക്കുന്നത് ലൂയിസ് പ്രതീകങ്ങളുപയോഗിച്ച് കാണിക്കുക.
(a) K and S (b) Ca and O (C) Al and N

4.15 CO_2 ഉം H_2O ഉം ത്രയാറ്റോമിക തന്മാത്രകളാണെങ്കിലും H_2O തന്മാത്രയുടെ ആകൃതി വക്രവും CO_2 വിന്റേത് രേഖീയവുമാണ്. ഇവയുടെ ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണം വിശദീകരിക്കുക.

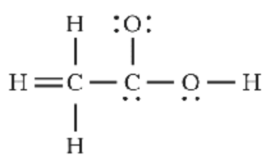
4.16 ദ്വിധ്രുവ ആഘൂർണത്തിന്റെ പ്രാധാന്യം/പ്രയോജനങ്ങൾ എഴുതുക.

4.17 ഇലക്ട്രോനെഗറ്റിവിറ്റി നിർവചിക്കുക. ഇത് ഇലക്ട്രോൺ ആർജിതഎൻഥാൽപിയിൽ നിന്ന് എങ്ങനെ വ്യത്യാസപ്പെട്ടിരിക്കുന്നു?

4.18 അനുയോജ്യമായ ഉദാഹരണത്തിലൂടെ ധ്രുവീയ സഹസംയോജക ബന്ധനം വിശദമാക്കുക.

4.19 അയോണികസ്വഭാവം കൂടുന്ന ക്രമത്തിൽ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന തന്മാത്രകളിലെ ബന്ധനങ്ങൾ ക്രമീകരിക്കുക: LiF, K_2O, N_2, SO_2 , ClF_3.

4.20 CH_3-COOH ന്റെ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന അടിസ്ഥാനഘടന ശരിയാണ്. എന്നാൽ ഇതിലെ ചില ബന്ധനങ്ങൾ തെറ്റായാണ് കാണിച്ചിരിക്കുന്നത്. അസെറ്റിക് ആസിഡിന്റെ യഥാർഥ ലൂയിസ് ഘടന വരയ്ക്കുക.



4.21 CH_4-ന് ചതുർക ഘടന കൂടാതെ, കാർബൺ ആറ്റം കേന്ദ്രത്തിലും നാല് H ആറ്റങ്ങൾ ഒരു സമചതുരത്തിന്റെ നാല് മൂലകളിലുമായി ക്രമീകരിക്കുന്ന ഒരു സമതലീയ ചതുരഘടനകൂടി സാധ്യമാണ്. CH_4 സമതലീയ ചതുരമല്ലാത്തത് എന്തുകൊണ്ടാണെന്ന് വിശദമാക്കുക.

4.22 Be–H ബന്ധനങ്ങൾ ധ്രുവതയുള്ളതാണെങ്കിലും BeH_2 തന്മാത്രയുടെ ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം പൂജ്യമായിരിക്കുന്നത് എന്തുകൊണ്ടാണെന്ന് വിശദമാക്കുക.

4.23 NH_3 , NF_3 ഇവയിൽ ഏതിനാണ് ദ്വിധ്രുവആഘൂർണം കൂടുതൽ? എന്തുകൊണ്ട്?

4.24 അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ സങ്കരണം എന്നതുകൊണ്ട് അർഥമാക്കുന്നതെന്ത്? *sp*, sp^2, sp^3 സങ്കരഓർബിറ്റലുകളുടെ ആകൃതി വിവരിക്കുക.

4.25 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിൽ *Al* ആറ്റത്തിന്റെ സങ്കരണത്തിൽ എന്തെങ്കിലും വ്യത്യാസമുണ്ടാകുന്നെങ്കിൽ വിശദമാക്കുക.

$$AlCl_3 + Cl \rightarrow AlCl_4$$

4.26 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന പ്രതിപ്രവർത്തനത്തിന്റെ ഫലമായി B,N തുടങ്ങിയ ആറ്റങ്ങളുടെ സങ്കരണത്തിൽ എന്തെങ്കിലും മാറ്റമുണ്ടോ?

$$BF_3 + NH_3 \rightarrow F_3B.NH_3$$

4.27 C_2H_4 , C_2H_2 എന്നീ തന്മാത്രകളിൽ കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾക്കിടയിലുള്ള ദ്വിബന്ധനത്തിന്റേയും ത്രിബന്ധനത്തിന്റേയും രൂപീകരണം വ്യക്തമാക്കുന്ന ചിത്രങ്ങൾ വരയ്ക്കുക.

4.28 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന തന്മാത്രകളിലുള്ള സിഗ്മാ ബോണ്ടുകളുടേയും പൈ ബോണ്ടുകളുടേയും എണ്ണമെത്ര?

(a) C_2H_2 (b) C_2H_4

4.29 X- അക്ഷത്തെ അന്തർകേന്ദ്രീയ അക്ഷമായി എടുത്താൽ താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയിൽ ഏതാണ് ഒരു സിഗ്മാബന്ധനം രൂപീകരിക്കാത്ത്? എന്തുകൊണ്ട്?

(a) 1*s* ഉം 1*s* ഉം (b) 1*s* ഉം $2p_x$ ഉം (c) $2p_y$ ഉം $2p_y$ ഉം (d) 1*s* ഉം 2*s* ഉം

4.30 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്ന തന്മാത്രകളിൽ കാർബൺ ആറ്റങ്ങൾ ഏത് സങ്കര ഓർബിറ്റലുകളാണ് ഉപയോഗിക്കുന്നത്.

CH_3–CH_3; (b) CH_3–CH=CH_2; (c) CH_3-CH_2-OH; (d) CH_3-CHO (e) CH_3COOH

4.31 ബന്ധനജോടി, ഏകാന്തജോടി ഇലക്ട്രോണുകൾ എന്നതുകൊണ്ട് നിങ്ങൾ എന്താണ് മനസിലാക്കുന്നത്? ഇവയോരോന്നും ഉദാഹരണസഹിതം വിശദീകരിക്കുക.

4.32 സിഗ്മാബന്ധനവും പൈ ബന്ധനവും തമ്മിൽ വിവേചിക്കുക.

4.33 സംയോജകതാബന്ധനസിദ്ധാന്തം ഉപയോഗിച്ച് ഹൈഡ്രജൻ തന്മാത്രയുടെ രൂപീകരണം വിശദമാക്കുക.

4.34 അറ്റോമികഓർബിറ്റലുകളുടെ രേഖീയസംയോജനത്തിലൂടെ തന്മാത്രാഓർബിറ്റലുകൾ ഉണ്ടാകുന്നതിന് ആവശ്യമായ പ്രധാനപ്പെട്ട നിബന്ധനകൾ എഴുതുക.

4.35 Be_2 തന്മാത്ര സാധ്യതമല്ലാത്തത് എന്തുകൊണ്ടാണെന്ന് തന്മാത്രാഓർബിറ്റൽ സിദ്ധാന്തം ഉപയോഗിച്ച് വിശദീകരിക്കുക.

4.36 താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയുടെ ആപേക്ഷികസ്ഥിരത താരതമ്യം ചെയ്ത് അവയുടെ കാന്തിക ഗുണങ്ങൾ സൂചിപ്പിക്കുക.

O_2, O_2^+, O_2 (സൂപ്പർ ഓക്സൈഡ്), O_2^{2} (പെറോക്സൈഡ്)

4.37 ഓർബിറ്റലുകളെ പ്രതിനിധാനം ചെയ്യുമ്പോൾ അധിക-ന്യൂന ചിഹ്നങ്ങൾ ഉപയോഗിക്കുന്നതിലെ പ്രാധാന്യം എഴുതുക.

4.38 PCl_5-ലെ സങ്കരണം വിശദമാക്കുക. അക്ഷീയബന്ധനങ്ങൾക്ക് നിരക്ഷീയബന്ധനങ്ങളുമായി താരതമ്യം ചെയ്യുമ്പോൾ നീളം കൂടുതലാണ്. എന്തുകൊണ്ട്?

4.39 ഹൈഡ്രജൻ ബന്ധനം നിർവചിക്കുക. അതിന് വാൻഡെർവാൾസ് ബലങ്ങളേക്കാൾ ശക്തി കൂടുതലോ കുറവോ?

4.40 ബന്ധനക്രമം എന്ന പദം കൊണ്ട് എന്താണർഥമാക്കുന്നത്? താഴെക്കൊടുത്തിരിക്കുന്നവയുടെ ബന്ധനക്രമം കണക്കാക്കുക.

N_2, O_2, O_2^+ , O_2^-.