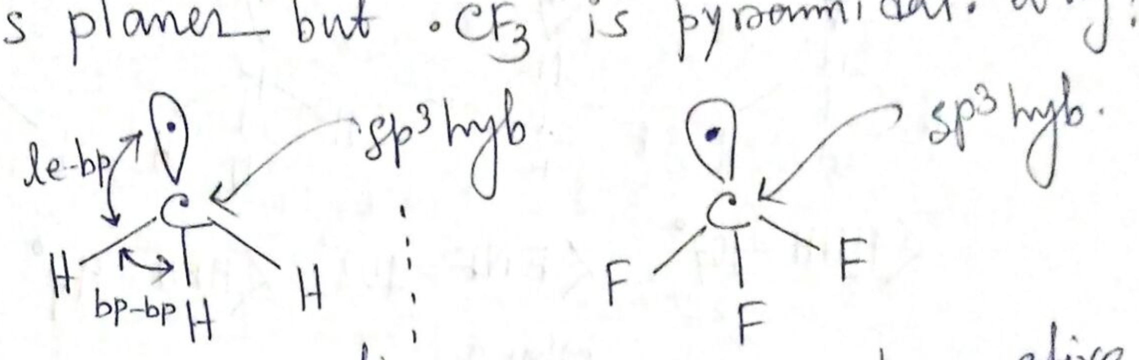
Example-6

• CH_3 is planer but • CF_3 is pyramidal. why?

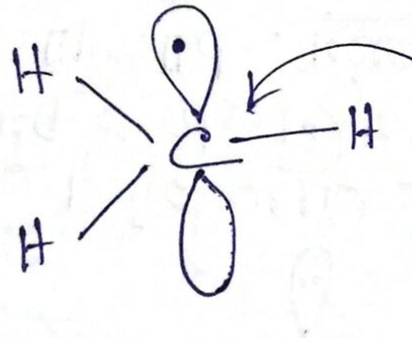
Ans



- H is less electronegative
- bp-bp repulsion more
- le-bp repulsion less
- Not pyramidal str.

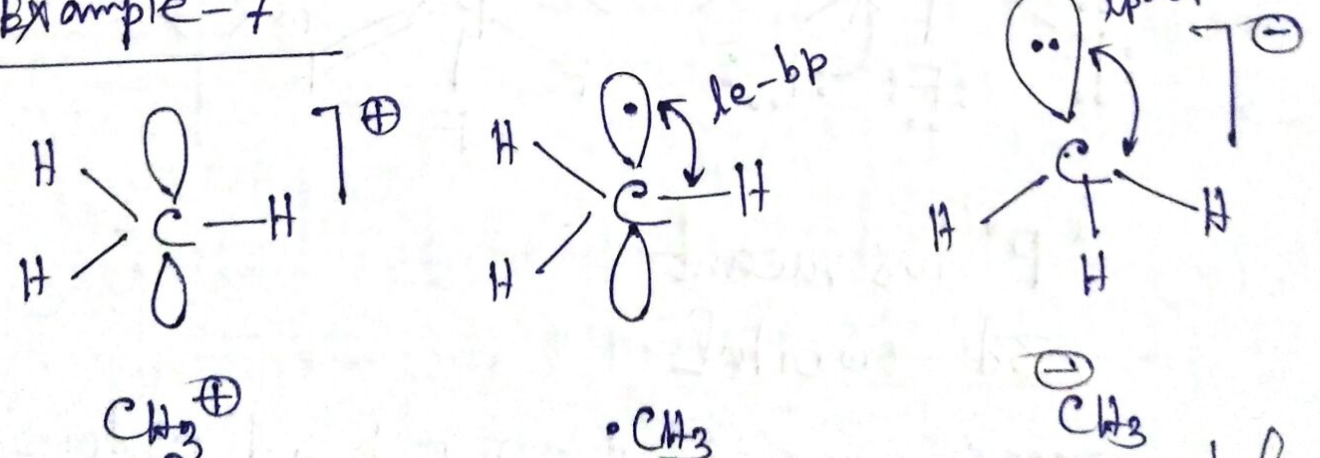
- F is More electronegative
- bp-bp repulsion less
- le-bp repulsion reduce the ∠FCF bond angle.
- pyramidal str.

change in hybridisation & str.



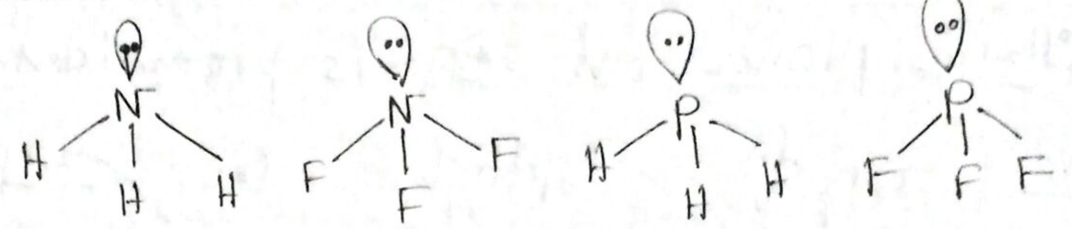
sp^2 hybridized planer structure.

Example-7



$CH_3^{\oplus}$	• CH_3	$\overset{\ominus}{C}H_3$
planer	planer	pyramidal

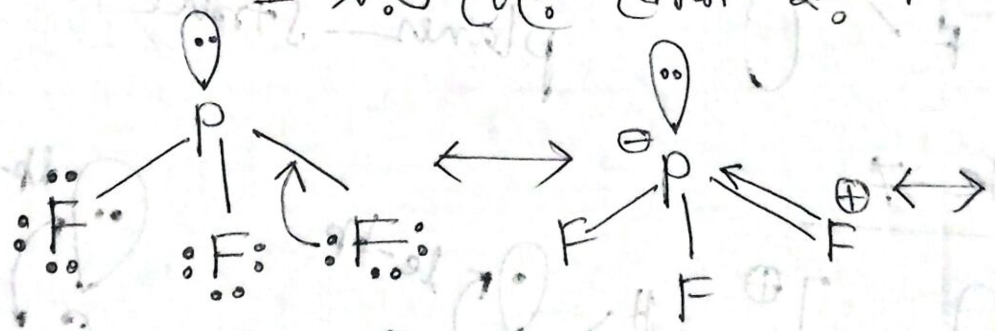
Example-8



$\angle HNH = 107^\circ$ $\angle FNF = 102^\circ$ $\angle HPH = 94^\circ$ $\angle FPF = 98^\circ$

Why?

Ans বেন্টের সূত্র অনুসারে H এর চেয়ে F এর ইলেকট্রোনেগেটিভিটি বেশি হওয়ায় $\angle FNF$ বন্ধন কোণ কম। কিন্তু একই সূত্র অনুসারে PF_3 তে $\angle FPF$ বন্ধন কোণের মান PH_3 তে $\angle HPH$ বন্ধন কোণের চেয়ে কম হওয়া উচিত ছিল। কিন্তু এক্ষেত্রে বেশি হওয়ার কারণ $p\pi - d\pi$ back bonding. এর ফলে P–F bond order 1 এর চেয়ে বেশি হয়।



"p" has vacant 3d-orbital

রেজোনেন্সের ফলে P–F bond order বেড়ে যাওয়ায় ফলে bp–bp repulsion

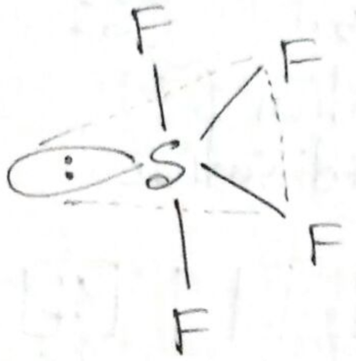
-থাকা হয়, তাহলে বন্ধন কোণ হ্রাস পায়।

আমরা জানি VSEPR সূত্র অনুযায়ী

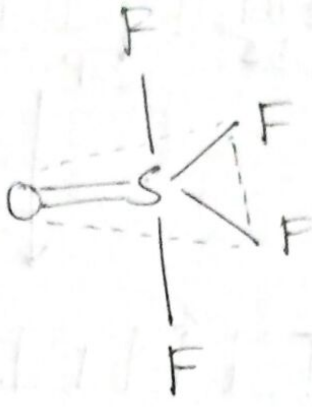
বন্ধযুগল - বন্ধযুগল > বন্ধযুগল - একযুগল >

একযুগল - একযুগল বিকর্ষণ হয়।

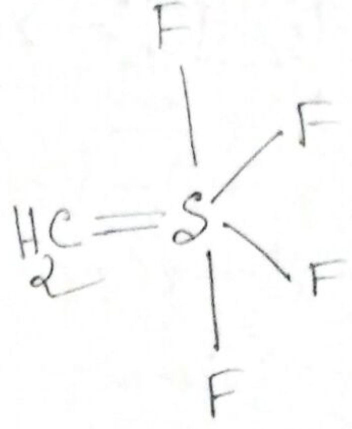
Example-9



SF_4



SOF_4



$CH_2=SF_4$.

— Multiple bond always occupy equatorial position in a TBP Geometry.

Example-10

XeF_6 এর structure distorted octahedral কিন্তু isoelectronic $TeCl_6^{2-}$ এর structure regular octahedral. Why?

⇒ According to VSEPR theory →

Te → $S.N = \frac{6-6\times1+2}{2}+6$

$= 1+6 = 7$

$= lp+bp \Rightarrow sp^3d^3$

Xe →

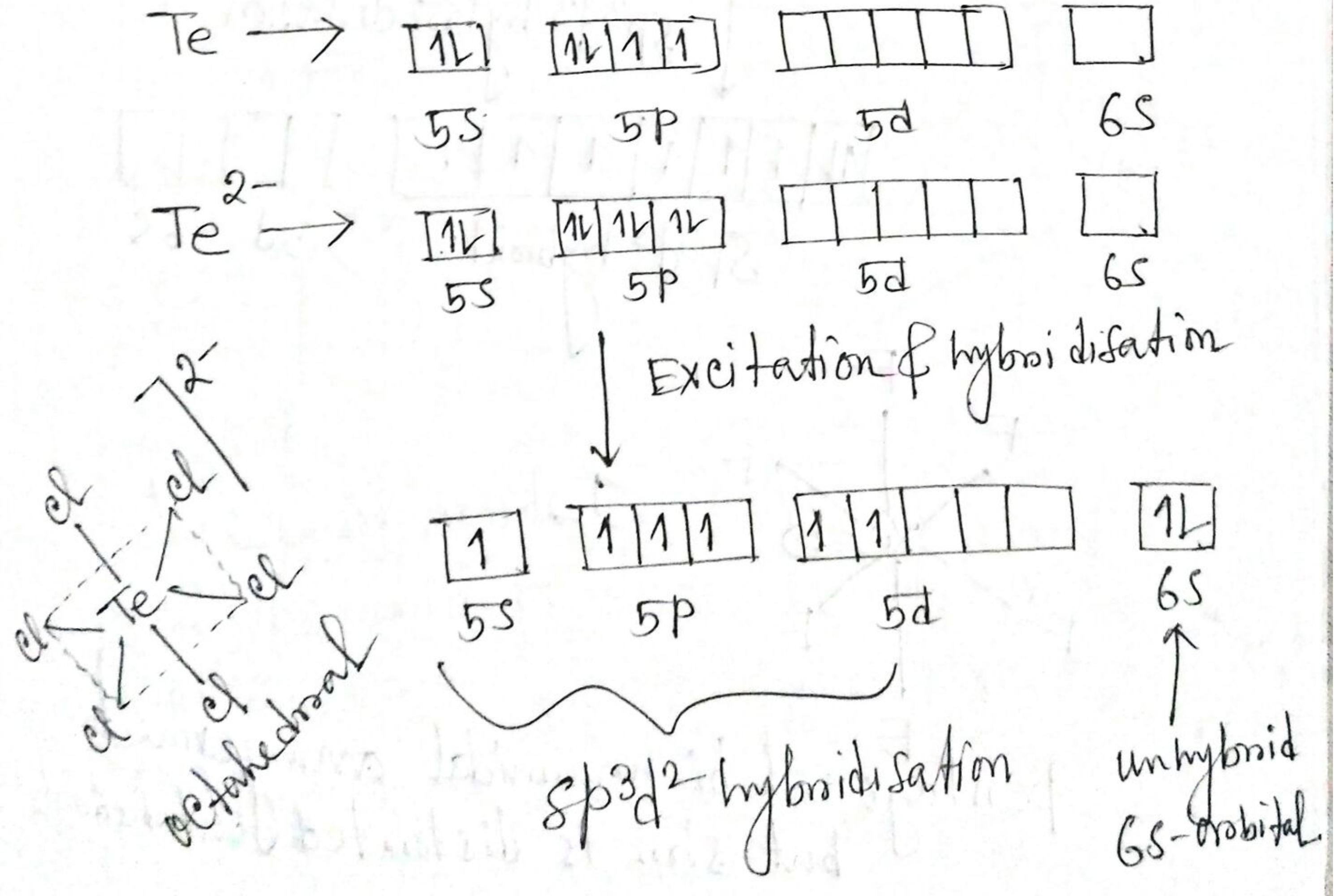
$S.N = \frac{8-6}{2}+6$

$= 1+6$

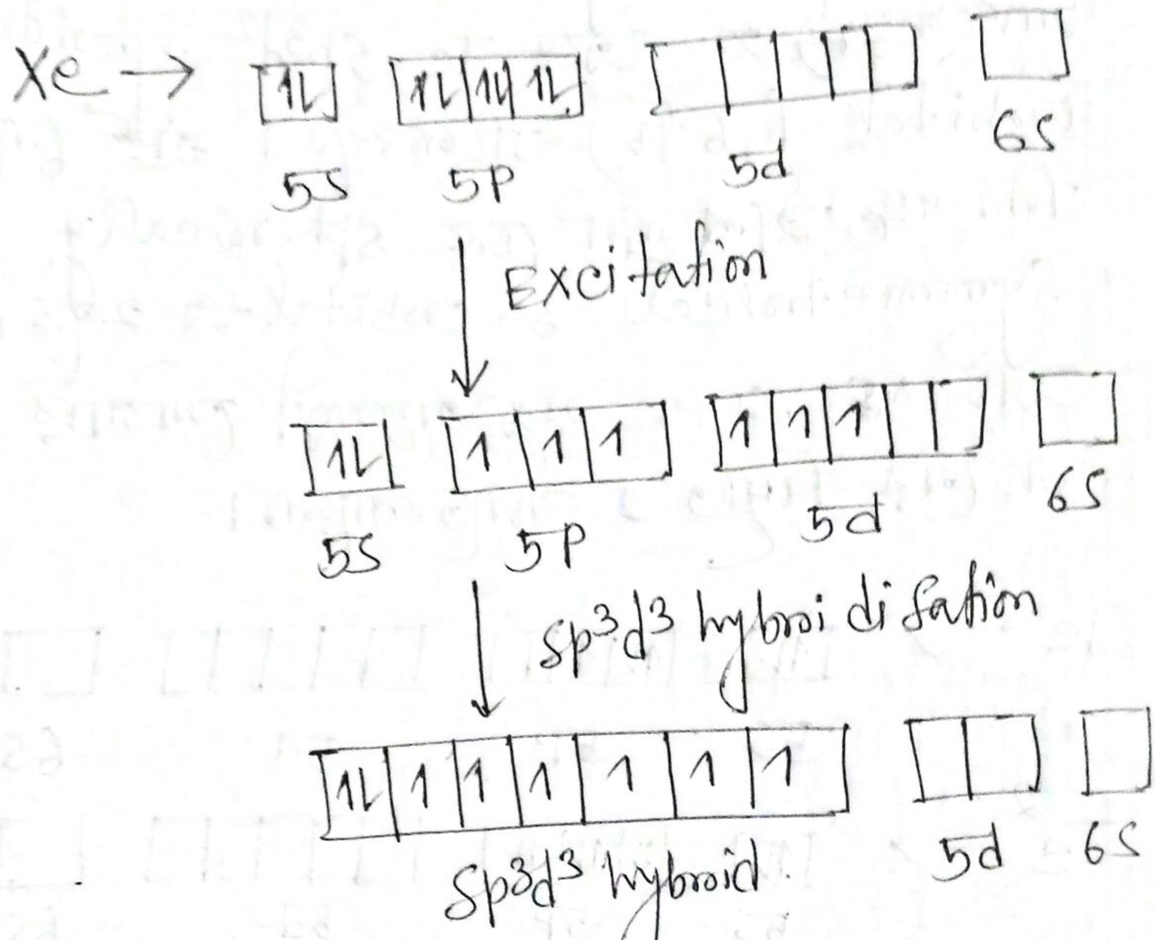
$= lp+bp$

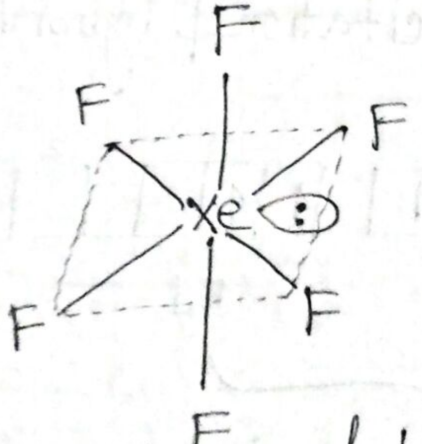
$\Rightarrow sp^3d^3$

VSEPR Theory অনুসারে, $[TeCl_6]^{2-}$ যৌগে Te এর hybridisation state বা হাইব্রিড সংখ্যা হওয়া উচিত sp^3d^3 বা 7. কিন্তু $[TeCl_6]^{2-}$ যৌগটিতে Te এর চারপাশের steric crowding খুব বেশি হওয়ায় ফলে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় পরবর্তী খালি unhybridised s-orbital-এ চলে যায় এবং Te sp^3d^2 hybridised orbital (6 টি) গঠন করে। যেহেতু নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় spherically symmetrical s-orbital-এ থাকে, তাই এটি VSEPR সূত্র অনুযায়ী যৌগটির গঠনের বিকৃতি ঘটাতে পারে না।



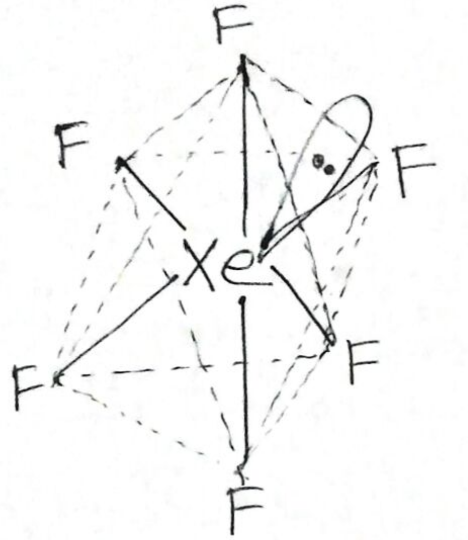
কিন্তু XeF_6-এ F এর আকার Cl এর তুলনায় অনেক ছোট হওয়ার জন্য 6 টি F পরমাণু একত্রে থাকলেও Xe এর চারপাশের steric crowding অত বেশি হয় না। সুতরাং এক্ষেত্রে Xe sp^3d^3 hybridisation এ অংশগ্রহণ করে।

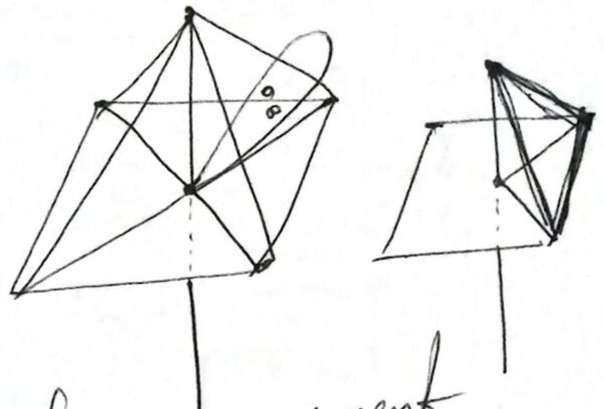




I

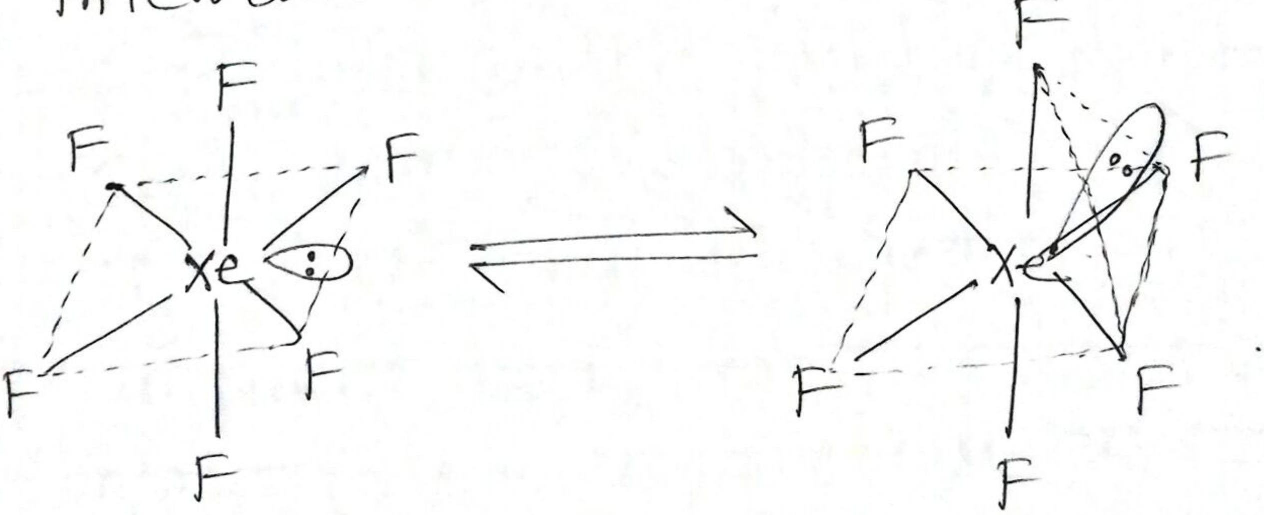
pentagonal bi-pyramidal arrangement but str. is distorted octahedral





Capped octahedral arrangement but str. is distorted octahedral

(এছাড়াও এই Molecule টি vapour phase-এ fluxional behaviour দেখায়. এবং এই দুটি structures ~~inter~~ এর মধ্যে interconversion হয়।



lone pair resides at the mid point of an edge

lone pair resides and projected through the center of a face.

আণবিক কক্ষক তত্ত্ব (Molecular Orbital Theory)

সমযোজী অণুর রাসায়নিক বন্ধন ব্যাখ্যা করতে গিয়ে বিজ্ঞানী হুন্ড এবং মুলিকেন সর্বপ্রথম এই তত্ত্বের প্রবর্তন করেন এবং পরবর্তীকালে জোন্স এবং হুকেল এই তত্ত্বের পরিবর্ধন করেন। এই তত্ত্ব অনুসারে —

i) একাধিক পরমাণু যখন পরস্পর যুক্ত হয়ে অণুর সৃষ্টি করে, তখন ঐ অণুতে পারমাণবিক কক্ষকের অস্তিত্ব লোপ পায় এবং এক নতুন ধরনের ইলেকট্রনীয় কক্ষকের সৃষ্টি হয়, যাকে আণবিক কক্ষক বলে। অর্থাৎ কোন অণুতে ইলেকট্রন গুলি আণবিক কক্ষকে অবস্থান করে।

ii) আণবিক কক্ষকে একটি ইলেকট্রন একটি নির্দিষ্ট নিউক্লিয়াসের আকর্ষণ বলের দ্বারা সীমাবদ্ধ না থেকে ঐ অণু সৃষ্টিকারী সমস্ত পরমাণুর নিউক্লিয়াসের আকর্ষণী বলের প্রভাবে আবদ্ধ থাকে। অর্থাৎ আণবিক কক্ষক polycentric এবং ইলেকট্রনগুলি সর্বদা delocalized থাকে।

iii) পারমাণবিক কক্ষকগুলির রৈখিক সমন্বয়ের ফলে (Linear combination) আণবিক কক্ষক গঠিত হয়। n সংখ্যক সম বা প্রায় সম শক্তি সম্পন্ন পারমাণবিক কক্ষকের রৈখিক সমন্বয়ের ফলে n- সংখ্যক আণবিক কক্ষক উৎপন্ন হয়। এই n- সংখ্যক আণবিক কক্ষকের

মাত্র $\frac{n}{2}$ সংখ্যক আণবিক কক্ষকের শক্তি সংশ্লিষ্ট পারমাণবিক কক্ষকগুলোর চেয়ে কম এবং অপর $\frac{n}{2}$ সংখ্যকের শক্তি বেশি হয়। কমশক্তি সম্পন্ন বা অধিক স্থায়িত্ব বিশিষ্ট আণবিক কক্ষকগুলি কে বলে বন্ডিং মলিকুলার অরবিটাল (Bonding Molecular Orbital) এবং অধিক শক্তি সম্পন্ন ও কম স্থায়িত্ব বিশিষ্ট আণবিক কক্ষকগুলোকে বলে অ্যান্টি বন্ডিং মলিকুলার অরবিটাল (Anti bonding Molecular Orbital).

iv) আণবিক কক্ষকের আকৃতি, সংশ্লিষ্ট পারমাণবিক কক্ষকগুলোর আকৃতির উপর নির্ভর করে।

v) পারমাণবিক কক্ষকের মত আণবিক কক্ষক অরবিটালে দুটি ইলেকট্রন ধারণ করতে পারে এবং এই দুটি ইলেকট্রনের ঘূর্ণন অবস্থা বিপরীত হয়। (Pauli exclusion principle)

vi) আণবিক কক্ষকগুলোতে আউফবাউ নীতি অনুসারে ইলেকট্রন দ্বারা পূর্ণ হয়। অর্থাৎ ইলেকট্রন প্রথমে কমশক্তি সম্পন্ন আণবিক কক্ষকে প্রবেশ করে এবং ক্রমানুসারে উচ্চ শক্তি সম্পন্ন আণবিক কক্ষকে প্রবেশ করে।

iii) সমশক্তিসম্পন্ন আণবিক ~~অরবিটালে~~ অরবিটালগুলি যতক্ষণ পর্যন্ত খালি থাকে, ততক্ষণ ইলেকট্রন গুলি একে একে ঐ অরবিটাল গুলি দখল করে এবং প্রত্যেকের ঘূর্ণন একই দিকে হয়। (হুন্ডের সূত্র)।

⟹ Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

তরঙ্গ বলবিদ্যায় (Wave Mechanics) পারমাণবিক অরবিটালগুলিকে তাদের তরঙ্গ অপেক্ষক (ψ) দ্বারা প্রকাশ করা হয়। হাইড্রোজেন পরমাণুর মতো এক ইলেকট্রন বিশিষ্ট সিস্টেমের ক্ষেত্রে, সঠিক শ্রোডিঞ্জার সমীকরণ সমাধান এবং সমাধানের সাহায্যে বিভিন্ন তরঙ্গ অপেক্ষক, ψ এর মান বের করা যায়। কিন্তু বহু ইলেকট্রন বিশিষ্ট পরমাণুর ক্ষেত্রে সরাসরি শ্রোডিঞ্জার সমীকরণ সমাধান করা সম্ভব হয়না। এক্ষেত্রে বিভিন্ন তরঙ্গ অপেক্ষকের মান বের করার জন্য corresponding হাইড্রোজেন পরমাণুর তরঙ্গ অপেক্ষক নেওয়া হয় এবং সেই equation এ নিউক্লিয়ার চার্জ "Z" এর পরিবর্তে কার্যকরী নিউক্লিয়ার চার্জ Z^* ~~বসিয়ে~~ বসানো হয়। এক্ষেত্রে ধরে নেওয়া হয় ইলেকট্রনটি নিউক্লিয়াস এবং অন্যান্য ইলেকট্রনের যৌথ (Combined) আকর্ষণী বলের ক্ষেত্রে আবর্তন করে।

কিন্তু অন্যান্য কমপ্লেক্সের ক্ষেত্রে যেহেতু ইলেকট্রন গুলো একাধিক নিউক্লিয়াসের আকর্ষণ বলের ক্ষেত্রে থাকে সেহেতু সরল সমস্যা সমাধান, এক ইলেকট্রন বিশিষ্ট molecular ion $H_2^{\oplus}$ এর ক্ষেত্রেও সঠিক শ্রোডিঙ্গার সমীকরণ গঠন ও সমাধান করা সম্ভব নয়। ফলে অন্যান্য কমপ্লেক্সের ক্ষেত্রে বিভিন্ন তরঙ্গ অপেক্ষক (ψ) বের করার জন্য একটি বিকল্প আনুমানিক পদ্ধতি ব্যবহার করা হয়। একে পারমাণবিক কক্ষকের যৌগিক সমন্বয় পদ্ধতি বলে (LCAO)।

এই আনুমানিক পদ্ধতিতে ধরে নেওয়া হয় যে, যখন একটি ইলেকট্রন কোন আণবিক কমপ্লেক্সের polynuclear framework এর মধ্যে গতিশীল থাকে, তখন কোন একটি নির্দিষ্ট মুহূর্তে, ইলেকট্রনটি যেকোন এক নিউক্লিয়াসের খুব কাছে থাকে এবং অন্যান্য নিউক্লিয়াস থেকে অপেক্ষাকৃত বেশি দূরে থাকে। সেই অবস্থায় ঐ ইলেকট্রনটির গতি প্রকৃতি ঐ কাছাকাছি থাকা নিউক্লিয়াস দ্বারা অধিক মাত্রায় নিয়ন্ত্রিত হবে এবং অন্যান্য নিউক্লিয়াস দ্বারা খুব কম মাত্রায় নিয়ন্ত্রিত