

## 4. रासायनिक बलगतिकी [CHEMICAL KINETICS]

अध्ययन बिन्दु

- ✓ रासायनिक बलगतिकी परिचय
- ✓ रासायनिक अभिक्रिया का वेग
- ✓ वेग नियतांक एवं इकाईयां
- ✓ अभि० वेग को प्रभावित करने वाले कारक
- ✓ अभिक्रिया की कोटि एवं अणुसंख्यता

- ✓ शून्य एवं प्रथम कोटि अभि० के समाकलित वेग समीकरण एवं अर्धायु
- ✓ संघट्ट सिद्धान्त एवं उर्जा अवरोधक
- ✓ अभि० वेग पर ताप की निर्भरता
- ✓ आर्हेनियस सिद्धान्त एवं सक्रियण उर्जा

❖ **रासायनिक बलगतिकी** : भौतिक रसायन की वह शाखा जिसमें अभिक्रिया वेग, क्रियाविधि तथा वेग को प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन किया जाता है, इसे रासायनिक बलगतिकी कहते हैं। Kinesis = गतिकी

- तात्कालिक/आयनिक/अतिद्वीव गति अभि०** : अतिअल्प समय(sec) में पूर्ण होने वाली आयनिक अभिक्रियाएं होती हैं, इनका वेग मापन योग्य नहीं है, उदाहरण : उदासिनीकरण अभि०,  $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$
- मंदगति अभिक्रिया** : सामान्य या मध्यम वेग से(min/ hours) पूर्ण होने वाली आण्विक अभिक्रियाएं होती हैं, इनका वेग मापन योग्य होता है, अतः यह रासायनिक बलगतिकी हेतु महत्वपूर्ण अभिक्रिया होती है जैसे : स्टॉर्च का जल अपघटन, ईक्षु शर्करा का प्रतिलोमन,  $N_2O_5$  का तापीय अपघटन इत्यादि।
- अतिमंद गति अभि०** : दिवस, मास/वर्ष में पूर्ण होने वाली आण्विक अभिक्रियाएं होती हैं, वेग मापन योग्य नहीं है, उदा० : लोहे पर जंग लगाना, जैव ईंधन का बनना, नाभिकीय क्षय, कार्बन का हीरे में रूपान्तरण इत्यादि।

❖ **अभिक्रिया वेग** : इकाई समय में अभिकारकों या उत्पादों की सान्द्रता में होने वाला परिवर्तन, अभिक्रिया वेग कहलाता है।

यदि  $R \rightarrow P$  ; अभिकारकों की सान्द्रता अनुसार : अभिक्रिया वेग =  $\frac{R \text{ की सान्द्रता में कमी}}{\text{कमी में लगा समय}}$   
 उत्पादों की सान्द्रता अनुसार : अभिक्रिया वेग =  $\frac{P \text{ की सान्द्रता में वृद्धि}}{\text{वृद्धि में लगा समय}}$

$$\begin{aligned} [R]_2 - [R]_1 &= -\Delta[R] \\ [P]_2 - [P]_1 &= +\Delta[P] \\ t_2 - t_1 &= \Delta t \end{aligned}$$

अतः अभिकारकों में कमी होने की दर =  $-\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$  ; उत्पादों में वृद्धि की दर =  $+\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$

औसत अभिक्रिया वेग ( $r_{av}$ ) =  $\pm \frac{\Delta[R]/\Delta[P]}{\Delta t}$  ; मात्रक : मोल ली०<sup>-1</sup>सैकण्ड<sup>-1</sup> [ mol L<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup> ]

❖ **तात्क्षणिक अभि० वेग( $r_{inst}$ )** : समय के किसी क्षण/अतिलघु समयांतराल पर व्यक्त औसत अभि० वेग, तात्क्षणिक वेग है। कलन (tane) केलकुलस द्वारा समयांतराल को अन्तत सूक्ष्म परिवर्तन( $\Delta t \rightarrow 0$ ) की ओर अग्रेसित कर तात्क्षणिक वेग प्राप्त होता है।

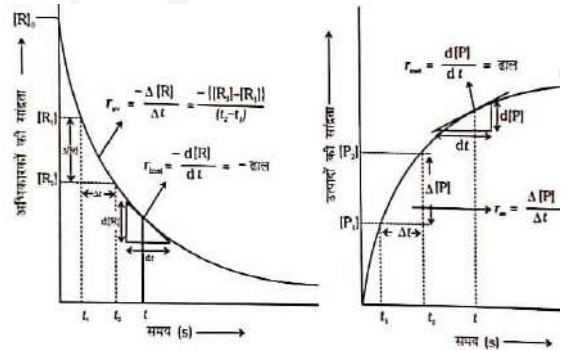
वक्र के बिन्दु P पर तात्क्षणिक वेग ज्ञात करने हेतु इस पर एक स्पर्श रेखा खींचकर इसका ढाल(tane) ज्ञात करते हैं यही तात्क्षणिक वेग होता है जैसे

$$r_{av} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

if limit  $\Delta t \rightarrow 0$  ( $d[R]$ ,  $d[P]$  सान्द्रता व  $dt$  समय का अवकलज है)

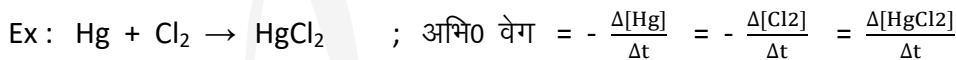
$$r_{inst} = -\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

$$r_{inst} = \frac{-d[R]}{dt} = -\text{ढाल} , \frac{d[P]}{dt} = \text{ढाल(tane)}$$



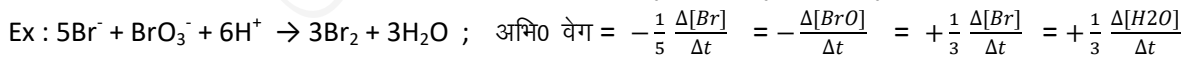
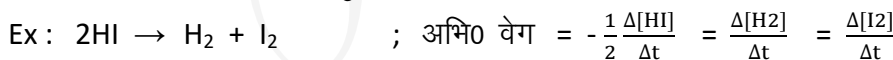
❖ **अभिक्रिया वेग एवं स्टाइकियोमितीय संबन्ध**

- जब अभिकारकों व उत्पादों के स्टाइकियोमीट्री गुणांक समान हो :  $[R]$  में कमी की दर =  $[P]$  में वृद्धि की दर



- जब अभिक्रिया में अभिकारकों व उत्पादों के स्टाइकियोमीट्री गुणांक असमान हो :

$[R]$  में कमी की दर तथा  $[P]$  में वृद्धि की दर को बराबर करने के लिए इनके स्टाइकियोमीट्री गुणांक से भाग देते हैं।



नोट – गैसीय अभि० हेतु सांद्रता, आंशिक दाब के समानुपाती होती है अतः अभि० वेग को आंशिक दाब में परिवर्तन के पदों में भी व्यक्त किया जा सकता है।

- ❖ वेग व्यंजक/वेग नियम /वेग समी० : अभिक्रिया वेग को क्रियाकारकों की मोलर सान्द्रता के पदों में व्यक्त करना ।
  - ✓ अभिक्रिया वेग(दर) तथा क्रियाकारकों की सान्द्रता के मध्य संबन्ध को वेग व्यंजक या वेग नियम कहते हैं।
  - ✓ वेग नियम का निर्धारण प्रायोगिक समीकरण से ही किया जाता है जिसे क्रियाकारकों की मोलर सान्द्रता के पदों पर घातांक लगाकर व्यक्त करते हैं जो स्टॉइकियोमिट्री गुणांक के समान या भिन्न हो सकते हैं।

अभिक्रिया  $aA + bB \rightarrow \text{Product}$

द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम से :

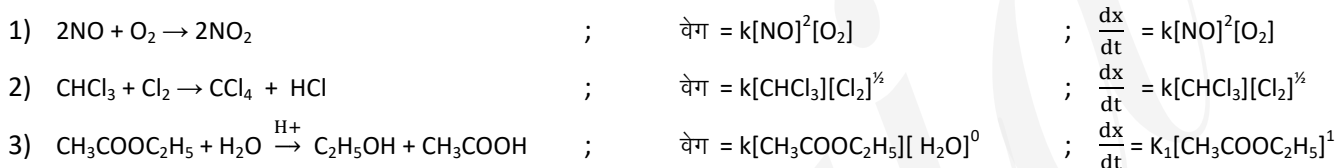
$$\text{वेग} \propto [\text{अभिकारक}]^x [\text{अभिकारक}]^y = \text{अभिकारकों का सक्रीय द्रव्यमान}$$

$$\text{वेग} \propto [A]^x [B]^y ; \quad x, y \text{ \& } a, b \text{ समान या भिन्न हो सकते हैं।}$$

$$\frac{dx}{dt} \propto [A]^x [B]^y ; \quad \frac{dx}{dt} = k[A]^x [B]^y \dots (\text{अवकलित वेग समीकरण}) \quad k = \text{वेग स्थिरांक}$$

(सक्रीय द्रव्यमान : एक लीटर आयतन में उपस्थित मोलों की संख्या)

उदाहरण :



### ❖ विशिष्ट अभिक्रिया वेग या वेग नियतांक या वेग गुणांक –

अभिकारकों की इकाई सांद्रता पर अभि० का वेग स्थिरांक K के बराबर हो जाता है इसे विशिष्ट अभि० वेग कहते हैं।

$$\frac{dx}{dt} = K[A]^a[B]^b \quad \text{यदि } [A]^a = [B]^b = 1M$$

$$\frac{dx}{dt} = K \text{ (विशिष्ट अभिक्रिया वेग)} \quad \text{इसका मात्रक कोटि पर निर्भर करते हैं।}$$

### ❖ वेग स्थिरांक की विमाएं : अभि० वेग $\frac{dx}{dt} = K[A]^x[B]^y$

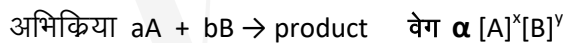
$$\text{सान्द्रता } X \text{ सैकेण्ड}^{-1} = K [\text{सान्द्रता}]^{x+y} \quad x+y = n \text{ (कोटि)}$$

$$K [\text{सान्द्रता}]^n = \text{सान्द्रता } X \text{ सैकेण्ड}^{-1} \quad K = \text{सान्द्रता } X \text{ सैकेण्ड}^{-1} / [\text{सान्द्रता}]^n$$

$$K = [\text{सान्द्रता}]^{1-n} X \text{ सैकेण्ड}^{-1} \quad K = \text{mol}^{1-n} \text{L}^{n-1} \text{sec}^{-1}$$

- |                        |                        |   |   |  |
|------------------------|------------------------|---|---|--|
| 1) शून्य कोटि अभि० :   | $[x+y = 0, n = 0]$     | $K_0 = \text{mol}^{1-0} \text{L}^{0-1} \text{sec}^{-1}$     | ; | $K_0 = \text{mol L}^{-1} \text{sec}^{-1}$                |
| 2) प्रथम कोटि अभि० :   | $[x+y = 1, n = 1]$     | $K_0 = \text{mol}^{1-1} \text{L}^{1-1} \text{sec}^{-1}$     | ; | $K_0 = \text{sec}^{-1}$                                  |
| 3) द्वितीय कोटि अभि० : | $[x+y = 2, n = 2]$     | $K_0 = \text{mol}^{1-2} \text{L}^{2-1} \text{sec}^{-1}$     | ; | $K_0 = \text{mol}^{-1} \text{L sec}^{-1}$                |
| 4) अर्द्ध कोटि अभि० :  | $[x+y = 1/2, n = 1/2]$ | $k_2 = \text{mol}^{1-1/2} \text{L}^{1/2-1} \text{sec}^{-1}$ | ; | $k_2 = \text{mol}^{1/2} \text{L}^{-1/2} \text{sec}^{-1}$ |

### ❖ अभिक्रिया की कोटि : किसी अभिक्रिया के प्रायोगिक/वेग निर्धारक पद में प्रयुक्त क्रियाकारकों की सान्द्रताओं के घातांकों का योग, अभिक्रिया कोटि कहलाती है।



वेग व्यंजक  $\frac{dx}{dt} = [A]^x[B]^y$  अतः कोटि (n) = x + y    x & y = अभिकारक A व B के सक्रीय द्रव्यमान

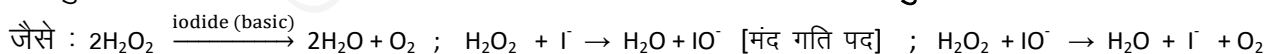
नोट : n = 0, 1, 2, 3 या भिन्नात्मक संभव है, अभि० कोटि के शून्य होने पर अभि० वेग अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर नहीं करता।

प्राथमिक/सरल अभिक्रियाएं : एक ही अभिक्रिया पद में संपन्न या पूर्ण होने वाली अभिक्रियाएं

द्वितीयक/जटिल अभिक्रियाएं : दो या अधिक अभिक्रिया पदों में संपन्न होने वाली अभिक्रियाएं

### ❖ अभि० की अणुसंख्यता/आण्विकता : प्राथमिक/सरल अभि० के संतुलित व स्टॉइकियोमितीय समी० में भाग लेने वाले अणु।

- अणुसंख्यता का निर्धारण सैद्धान्तिक रूप होता है इसका मान अधिकतम 3 परन्तु शून्य या भिन्नात्मक नहीं होता है।
- जटिल अभिक्रियाएं एक से अधिक पदों में सम्पन्न होती हैं अतः इसकी अणुसंख्यता वेग निर्धारक पद (मंदगति पद) में प्रयुक्त अभिकारकों की संख्या द्वारा ज्ञात की जाती है अतः **मंद पद की अणुसंख्यता ही अभिक्रिया कोटि है।**



प्रकार : एकाणुक अभि० :  $\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ; द्विणुक अभि० :  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  ; त्रिणुक अभि० :  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$

❖ कोटि एवं अणुसंख्यता में तुलना –

अभिक्रिया की कोटि	अभिक्रिया की अणुसंख्यता
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ अभिक्रिया की कोटि एक प्रायोगिक मात्रा है।</li> <li>➤ शून्य, पूर्णांक, भिन्नात्मक एवं ऋणात्मक भी संभव है।</li> <li>➤ प्रायोगिक वेग समी०/वेग व्यंजक द्वारा निर्धारित</li> <li>➤ प्राथमिक व जटिल दोनों अभि० के लिए उपयोगी</li> <li>➤ जटिल अभि० की कोटि मंद पद से निर्धारित</li> <li>➤ कोटि अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर</li> <li>➤ अभिक्रिया क्रियाविधि का निर्धारण व अध्ययन संभव</li> <li>➤ यह सम्पूर्ण अभि० की जानकारी देती है।</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ अभिक्रिया की अणुसंख्यता एक सैद्धांतिक मात्रा है।</li> <li>➤ शून्य तथा ऋणात्मक मान संभव नहीं।</li> <li>➤ संतुलित, स्टाइकियोमितीय समीकरण द्वारा निर्धारित</li> <li>➤ केवल प्राथमिक अभिक्रियाओं के लिए ही उपयोगी</li> <li>➤ जटिल अभि० के लिए आविष्कता का महत्व नहीं</li> <li>➤ आविष्कता अभिकारक अणुओं की संख्या पर निर्भर</li> <li>➤ अभिक्रिया क्रियाविधि का निर्धारण व अध्ययन असंभव</li> <li>➤ यह केवल एक पद की जानकारी देती है।</li> </ul>

❖ समाकलित वेग समीकरण :-

1. शून्य कोटि अभि० : अभिक्रिया वेग, अभिकारकों की सांद्रता के शून्य धातांक के समानुपाती हो तो शून्य कोटि अभि० अर्थात् अभि० वेग, अभिकारकों की सांद्रता/सक्रिय द्रव्यमान पर निर्भर नहीं करता है।

अतः अभिक्रिया वेग  $\propto$  [अभिकारक]<sup>0</sup>

वेग नियम से :  $R \rightarrow \text{Product} \quad (n=0)$

$$\text{वेग} \propto [\text{अभिकारक}] \quad \text{if वेग} = -\frac{d[R]}{dt}$$

$$-\frac{d[R]}{dt} \propto [R]^0$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = K[R]^0 \quad \text{if } [R]^0 = 1$$

$$d[R] = -K dt \dots\dots\dots (i) \quad \text{इसे शून्य कोटि का अवकलित वेग समीकरण कहते हैं।}$$

समीकरण (i) के दोनो पक्षों का समाकलन करने पर –

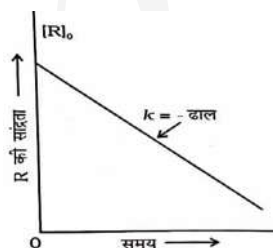
$$\int d[R] = K \int dt \quad \text{if } \int d[R] = [R] \quad \& \quad \int dt = t$$

$$[R] = -Kt + I \dots\dots\dots (ii) \quad I = \text{समाकलन स्थिरांक}$$

यदि प्रारम्भिक स्थिति में  $t=0$ ;  $[R]=[R]_0$  तो  $I=[R]_0$ ;  $I$  का मान समी० (ii) में रखने पर –

$$[R] = -Kt + [R]_0$$

यह समीकरण, सरल रेखा समीकरण  $y = mx + c$  के समतुल्य है  
अतः  $[R]$  व  $t$  के मध्य ग्राफ खींचने पर सीधी रेखा प्राप्त होती है  
जिसका ढाल =  $-k$  तथा अंतःखण्ड  $[R]_0$  के बराबर होता है।



$$Kt = [R]_0 - [R]; \quad K = \frac{[R]_0 - [R]}{t}$$

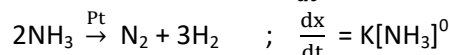
यह शून्य कोटि का समाकलित वेग समीकरण है।

नोट : शून्य कोटि अभि० असामान्य होती है एवं उत्प्रेरक की उपस्थिति में ही संपन्न होती है क्योंकि उत्प्रेरक की सक्रिय सतह उच्च दाब पर क्रियाकारक अणुओं से संतृप्त हो जाती है जिससे अणु निश्चित मात्रा में ही संयोग कर पाते हैं। अतः अभि० वेग क्रियाकारकों की सांद्रता पर निर्भरता से स्वतंत्र रहता है

उदाहरण : स्वर्ण सतह पर HI का उष्मीय वियोजन :



उच्च दाब व तप्त Pt सतह पर  $NH_3(g)$  का वियोजन :



❖ अभिक्रिया की अर्धायु ( $t_{1/2}$ ) : अभिकारकों की प्रारम्भिक सांद्रता की आधी मात्रा के विघटित होने में लगा समय, अर्धायु है।

शून्य कोटि की अर्धायु ( $t_{1/2}$ ) :

$$K = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \quad \text{if } t = t_{1/2} \quad \& \quad [R] = \frac{[R]_0}{2}$$

$$K = \frac{[R]_0}{2t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2K}$$

$$[K = \text{constant}] \quad ; \quad t_{1/2} \propto [R]_0$$

अतः शून्य कोटि की अर्धायु अभिकारकों की प्रारम्भिक सांद्रता के समानुपाती तथा वेग स्थिरांक के व्युत्क्रमानुपाती होती है।

❖ प्रथम कोटि अभिक्रिया समाकलित वेग समीकरण :-

अभिक्रिया वेग जब अभिकारकों की सान्द्रता के प्रथम धातांक के समानुपाती हो तो इसे प्रथम कोटि अभि० कहते हैं।

अतः  $\boxed{\text{अभिक्रिया वेग} \propto [\text{अभिकारक}]^1}$

वेग नियम से :  $A \rightarrow \text{Product} \quad (n=1)$

वेग  $\propto [\text{अभिकारक}]$  if वेग =  $-\frac{d[R]}{dt}$

$$-\frac{d[R]}{dt} \propto [R]$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = K[R]$$

$$\frac{d[R]}{[R]} = -Kdt \quad \dots\dots (i) \quad \text{इसे प्रथम कोटि का अवकलित वेग समीकरण कहते हैं।}$$

समीकरण (i) के दोनो पक्षों का समाकलन करने पर -

$$\int \frac{d[R]}{[R]} = K \int dt \quad \text{if } \int \frac{d[R]}{[R]} = -\ln[R] \quad ; \quad \int dt = t$$

$$-\ln[R] = Kt + I$$

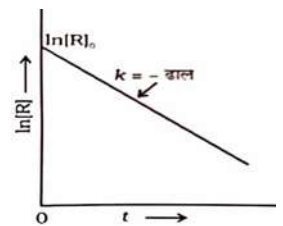
$$\ln[R] = -Kt + I \quad \dots\dots (ii) \quad I = \text{समाकलन स्थिरांक}$$

यदि  $t=0$  ;  $R=[R]_0$  तो  $I = \ln[R]_0$  ;  $I$  का मान समी० (ii) में रखने पर

$$\ln[R] = -Kt + \ln[R]_0$$

$$\ln \frac{[R]}{[R]_0} = -Kt \quad ; \quad \boxed{K = \frac{1}{t} \ln \frac{[R]_0}{[R]}} \quad \dots\dots (iii) \quad \text{इसे प्रथम कोटि का समाकलित वेग समी० कहते हैं।}$$

or  $\boxed{K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}}$



आलेख निरूपण : प्रथम कोटि अभिक्रिया के गतिक समीकरण से :

1.  $\ln[R] = -Kt + \ln[R]_0$

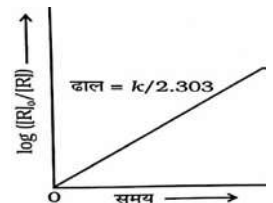
यदि  $\ln[R]$  व  $t$  के मध्य ग्राफ सरल रेखा समी०  $[y = mx + c]$  की भांति होगा।

$K = -\text{ढाल}(\tan \theta)$  तथा  $\ln[R]_0$  अंतः खण्ड को दर्शाता है।

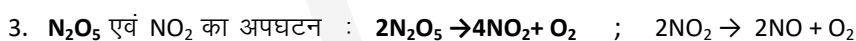
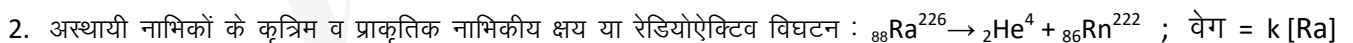
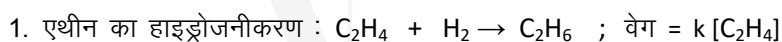
2.  $K = \frac{1}{t} \ln \frac{[R]_0}{[R]}$  ;  $K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$  ;  $\log \frac{[R]_0}{[R]} = \frac{k \times t}{2.303}$

यदि  $\log \frac{[R]_0}{[R]}$  व  $t$  के मध्य ग्राफ सरल रेखा समी०  $[y = mx]$  की भांति होगा।

ढाल  $(\tan \theta) = \frac{K}{2.303}$  के तुल्य होता है।



उदाहरण :



नोट : गैसीय प्रक्रम के लिए प्रथम कोटि वेग नियतांक :  $K = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{P_A}$

गैसीय अभिकारक का प्रारंभिक दाब =  $P_i$

$t$  समय पश्चात अभिकारकों का दाब =  $P_A$

❖ अभिक्रिया की अर्धायु ( $t_{1/2}$ ) : अभिकारकों की प्रारंभिक सान्द्रता की आधी मात्रा के विघटित होने में लगा समय, अर्धायु है।

प्रथम कोटि की अर्धायु ( $t_{1/2}$ ) :  $K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$  ; if  $t = t_{1/2}$  &  $[R] = \frac{[R]_0}{2}$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \log \frac{2[R]_0}{[R]_0} \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \log 2 \quad \text{if } \log 2 = 0.3010$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303 \times 0.3010}{K} \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{0.693}{K}} \quad \text{अतः प्रथम कोटि अर्धायु अभिकारकों की प्रारंभिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती है।}$$

❖ **अन्तराल वेग समीकरण :-**

जब अभिकारकों की प्रारम्भिक सांद्रता ज्ञात न हो तो प्रथम कोटि वेग नियतांक का निर्धारण अन्तराल समी० द्वारा किया जाता है।

यदि  $t_1$  ताप पर सांद्रता =  $[R]_1$

$t_2$  ताप पर सांद्रता =  $[R]_2$

प्रथम कोटि के समाकलित वेग समीकरण से :

$$\ln[R] = -Kt + \ln[R]_0$$

$$\ln[R]_1 = -Kt_1 + \ln[R]_0 \quad \dots\dots\dots (i)$$

$$\ln[R]_2 = -Kt_2 + \ln[R]_0 \quad \dots\dots\dots (ii)$$

समीकरण (i) - (ii) करने पर

$$\ln[R]_1 - \ln[R]_2 = -Kt_1 - (-Kt_2) \quad ; \quad \ln[R]_1 - \ln[R]_2 = Kt_2 - Kt_1$$

$$\ln[R]_1 - \ln[R]_2 = K(t_2 - t_1)$$

$$\ln \frac{[R]_1}{[R]_2} = K(t_2 - t_1) \quad ; \quad (t_2 - t_1) = \frac{2.303}{K} \log \frac{[R]_1}{[R]_2} \quad \dots\dots\dots (iii) \text{ प्रथम कोटि का अन्तराल वेग समीकरण है।}$$

**आलेख निरूपण :**  $\log \frac{[R]_1}{[R]_2}$  व  $(t_2 - t_1)$  के मध्य ग्राफ खींचने पर ढाल  $(\tan \theta) = \frac{K}{2.303}$  के तुल्य होता है।

अभि०	परिभाषा	अवकलित वेग व्यंजक	समाकलित वेग व्यंजक	वेग स्थिरांक (k) की विमा	अर्धआयुकाल	उदाहरण
शून्य कोटि	वेग $\propto$ [अभिकारक] <sup>0</sup>	$d[R] = -Kdt$	$Kt = [R]_0 - [R]$	$\text{mol lit}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2K}$	$2\text{HI} \xrightarrow{\text{Au}} \text{H}_2 + \text{I}_2$ $2\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{N}_2 + 3\text{H}_2$
प्रथम कोटि	वेग $\propto$ [अभिकारक] <sup>1</sup>	$\frac{d[R]}{[R]} = -Kdt$	$Kt = \ln \frac{[R]_0}{[R]}$	$\text{sec}^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ $2\text{NO} \rightarrow 2\text{N} + \text{O}_2$ नाभिकीय क्षय (रेडियोएक्टिव विघटन) ${}_{88}\text{Ra}^{226} \rightarrow {}_2\text{He}^4 + {}_{86}\text{Rn}^{222}$
		अंतराल समीकरण $(t_2 - t_1) = \frac{2.303}{K} \log \frac{[R]_1}{[R]_2}$				

❖ **छद्म एकाणुक/छद्म प्रथम कोटि अभि० :** अणुसंख्यता दो या अधिक परंतु कोटि एक हो तो छद्म प्रथम कोटि अभि० है। अर्थात् ऐसी अभि० प्रथम कोटि वेग नियम का पालन करती है परंतु वे उच्च कोटि की अभिक्रियाएं होती हैं।

उदा० : एस्टर का जलअपघटन :  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$  ; वेग =  $K_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$  ( $m = 2, n = 1$ )

ईक्षु शर्करा(सूक्रोज) का प्रतिलोमन :  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{max})} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ; वेग =  $K[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$  ( $m = 2, n = 1$ )

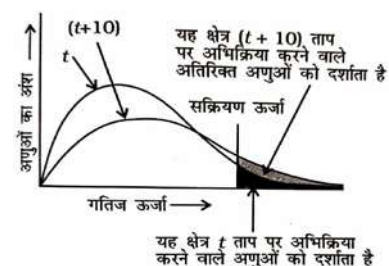
❖ **अभि० वेग की ताप पर निर्भरता :** ताप में 10°C की वृद्धि करने पर वेग नियतांक लगभग 2 से 3 गुणा हो जाता है (कारण : ताप  $\uparrow$ , अभिकारक अणुओं की औसत गतिज उर्जा  $\uparrow$ , संघट्ट आवृत्ति  $\uparrow$ , सक्रिय अणुओं की संख्या  $\uparrow$  अभि० वेग  $\uparrow$ )

ताप गुणांक : 10°C तापान्तर पर वेग स्थिरांक का अनुपात, ताप गुणांक कहलाता है।

यदि  $(T + 10)^\circ\text{C}$  पर वेग नियतांक =  $K_{t+10}$

$T^\circ\text{C}$  पर वेग नियतांक =  $K_t$

$$\text{ताप गुणांक} = \frac{K_{t+10}}{K_t} \approx 2-3 \text{ गुणा}$$



चित्र 4.9— अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता दर्शाता हुआ वितरण वक्र

• **मैक्सवेल बोल्ट्जमान उर्जा वितरण वक्र —**

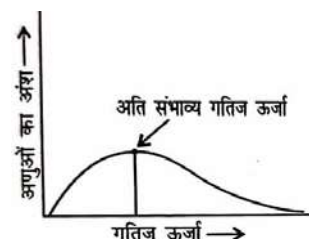
- ✓ सांख्यिकी प्रयोग के अनुसार गतिज उर्जा का वितरण, E उर्जा युक्त अणुओं के
- ✓ मोल अंश ( $N_E/N_T$ ) एवं गतिज उर्जा के मध्य वक्र बनाकर किया जा सकता है।

$N_E$  = उर्जा युक्त अणुओं की संख्या तथा  $N_T$  = कुल अणुओं की संख्या

- ✓ अतिसंभाव्य गतिज उर्जा : अणुओं के अंश व उर्जा के मध्य वक्र में उर्जा के जिस मान पर उच्चिष्ठ/उच्चतम मोल अंश प्रदर्शित हो

- ✓ ताप में वृद्धि से अभि० वेग में वृद्धि का मुख्य कारण

प्रभावी संघट्टों की संख्या में वृद्धि है अतः दो तापों पर मैक्सवेल वक्र



- आर्हेनियस समीकरण : ताप व सक्रियण उर्जा का वेग नियतांक के साथ संबंध, आरेनियस समीकरण कहलाता है।

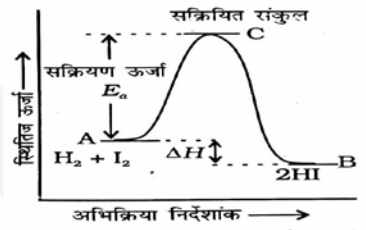
$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

$E_a$  = सक्रियण उर्जा

$R$  = गैस स्थिरांक

$e$  = चर घातांकी

$A$  = आर्हेनियस गुणांक या आवृत्ति गुणांक



चित्र 4.7- स्थितिज ऊर्जा एवं अभिक्रिया निर्देशांक के मध्य आलेख

Ex :  $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$  प्रक्रम के लिए स्थितिज उर्जा व अभिक्रिया निर्देशांक के मध्य आलेख द्वारा सक्रियण उर्जा व सक्रियत संकुल का प्रदर्शन

- सक्रियण उर्जा : अभिकारक अणुओं की वह न्यूनतम अतिरिक्त उर्जा जो मध्यवर्ती सक्रियत संकुल के विरचन में आवश्यक हो

$$\text{सक्रियण उर्जा} = \text{देहली उर्जा} - \text{अभिकारकों की औसत गतिज उर्जा}$$

$$[E_a = E_t - E_r]$$

- ✓ सक्रियत अभिकारक अणुओं की वह न्यूनतम अतिरिक्त उर्जा जो उत्पाद बनाने में सहायक हो, सक्रियण उर्जा कहलाती है।
- ✓ अभिक्रिया वेग सक्रियण उर्जा के व्युत्क्रमानुपाती होता है।
- ✓ संक्रमण अवस्था : जब अभिकारक अणु सक्रियण उर्जा ग्रहण कर उच्चतम उर्जा की अस्थायी अवस्था प्राप्त करते हैं।

- आर्हेनियस समीकरण से सक्रियण उर्जा का निर्धारण :

आलेख विधि से -

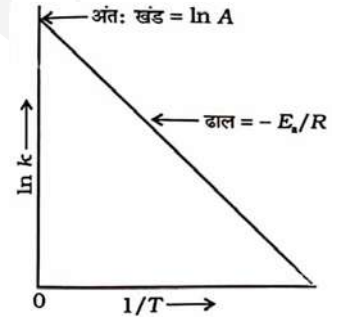
आरेनियस समीकरण से  $K = Ae^{-E_a/RT}$

उक्त समीकरण के दोनो पक्षों का प्राकृतिक लघुगणक लेने पर

$$\ln k = \ln A + \ln e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \ln e \quad \text{if } \ln e = 1$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \dots\dots\dots(i)$$



आलेख निरूपण : समी0 (i)  $y = mx + c$  सरल रेखा समी0 है अतः  $\ln k$  एवं  $\frac{1}{T}$  के मध्य आलेख

अतः ढाल( $\tan \theta$ ) =  $-\frac{E_a}{R}$  ; अन्तःखंड =  $\ln A$

$$\text{सक्रियण उर्जा } (E_a) = -R \times \text{ढाल}(\tan \theta)$$

गणितीय विधि :  $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

यदि  $T_1$  ताप पर वेग नियतांक  $K_1$  :  $\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \dots\dots\dots(i)$

$T_2$  ताप पर वेग नियतांक  $K_2$  :  $\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \dots\dots\dots(ii)$

समीकरण (ii) - (i) करने पर -

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} - \left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) ; \quad \ln k_2 - \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{if } \ln = 2.303 \log$$

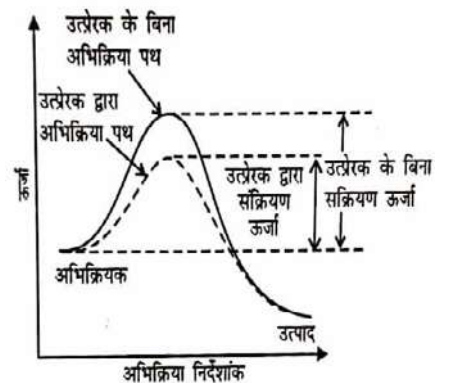
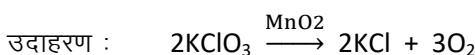
$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2} \right]$$

- ❖ उत्प्रेरक का प्रभाव :

ऐसे रासायनिक कारक जो स्वयं अपरिवर्तित रहते हुए अभि0 वेग को बढ़ाते हैं।

- ✓ उत्प्रेरक अभिक्रिया की सक्रियण उर्जा को कम करके वेग बढ़ाते हैं।
- ✓ सक्रियण उर्जा में कमी होने से उर्जा अवरोध घट जाता है।
- ✓ सक्रियण उर्जा का जितना कम होगा उसी अनुपात में अभि0 वेग बढ़ेगा।

नोट : उत्प्रेरक की लघु मात्रा ही पर्याप्त होती है, अभि0 की गिब्ज उर्जा को नहीं बदलते हैं, स्वतः प्रवर्तित अभि0 को उत्प्रेरित करते हैं अस्वतः अभि0 को नहीं, साम्य स्थापना में सहायक तथा अग्र व प्रतीप अभि0 को समान रूप से उत्प्रेरित करते हैं।



चित्र 4.11- सक्रियण उर्जा पर उत्प्रेरक का प्रभाव

❖ रासायनिक अभिक्रिया का संघट्ट सिद्धान्त –

- ✓ गैस की गतिक परिकल्पना पर आधारित यह सिद्धान्त मैक्स ट्राउटज व विलियम्स लुईस ने प्रस्तुत किया।
- ✓ क्रियाकारक अणु ठोस गोलों के रूप में होते हैं जिनके मध्य संघट्ट/टक्कर द्वारा ही उत्पाद प्राप्त होता है।
- ✓ **संघट्ट की आवृत्ति (Z)**: अभि० मिश्रण के प्रति इकाई आयतन में प्रति सैकेण्ड संघट्ट/टक्करों की कुल संख्या।
- ✓ **प्रभावी संघट्ट**: जब पर्याप्त देहली/गतिज उर्जा युक्त अणु, उचित अभिविन्यास में संघट्ट करते हैं ताकि अभिकारकों से उत्पाद का निर्माण हो सके, प्रभावी संघट्ट कहलाती है सामान्य अभि० के लिए प्रभावी संघट्ट का अंश 0 से 1 तक
- ✓ द्विअणुक अभि० के लिए वेग =  $Z_{AB}e^{-E_a/RT}$  ;  $Z_{AB}$  = अभिकारक A व B की संघट्ट आवृत्ति
- ✓ **संघट्ट सिद्धान्त के अनुसार रासायनिक अभिक्रिया में मुख्यतः दो अवरोध उत्पन्न होते हैं।**

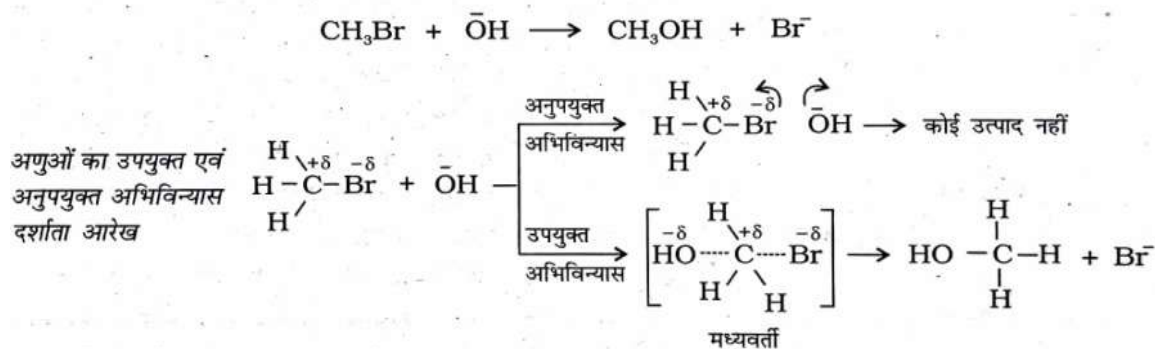
1. उर्जा अवरोधक 2. अभिविन्यास अवरोधक

1. **उर्जा अवरोधक** –

अभि० मिश्रण में टकराने वाले क्रियाशील अणुओं से उत्पाद बनने हेतु देहलीज या उससे अधिक उर्जा की आवश्यकता होती है।  
**देहलीज उर्जा**– क्रियाशील अणुओं के मध्य प्रभावी संघट्ट हेतु पर्याप्त न्यूनतम धारित आवश्यक उर्जा, देहलीज उर्जा कहलाती है।

2. **अभिविन्यास अवरोधक** –

अभिकारक अणुओं के मध्य उचित/उपयुक्त अभिविन्यास – प्रभावी संघट्ट – उत्पाद संभव  
 अभिकारक अणुओं के मध्य अनुचित/अनुपयुक्त अभिविन्यास – अप्रभावी संघट्ट – उत्पाद असंभव  
 उदाहरण : ब्रोमोमेथेन से मेथेनॉल का विरचन अभिकारकों के विन्यास पर निर्भर करता है।



नोट : प्रायिकता या त्रिविम कारक : उपयुक्त अभिविन्यास के साथ प्रभावी संघट्ट द्वारा वेग को दर्शाने वाला कारक  
 वेग =  $PZ_{AB}e^{-E_a/RT}$  P = प्रायिकता या त्रिविम कारक

❖ **संघट्ट सिद्धान्त की कमियां** – अणुओं को ठोस गोलों के रूप में मानना, जटिल अणुओं के मध्य अभि० की उचित व्याख्या नहीं, अणुओं की संरचना को महत्व नहीं दिया जाना।

EXTRA -

**सक्रियण उर्जा के महत्व** – 1. अभि० वेग का तुलनात्मक अध्ययन करने में 2. उष्माक्षेपी व उष्माशोषी अभि० की प्रकृति जानने में 3. आरेनियस अनुसार वेग नियतांक सक्रियण उर्जा के व्युत्क्रमानुपाती होता है अतः इसकी जानकारी प्राप्त होती है। अभि० जिनके लिए सक्रियण उर्जा का मान शून्य हो, अभि० वेग ताप से अप्रभावी रहता है।

❖ आंकिक प्रश्न :-

1. निम्न अभिक्रियाओं की कोटि ज्ञात करो।

(क) वेग =  $K[A]^{3/2}[B]^{1/2}$  ;  $n = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2$  (द्वितीय कोटि अभिक्रिया)

(ख) वेग =  $K[A]^{3/2}[B]^{-1}$  ;  $n = \frac{3}{2} - \frac{1}{1} = \frac{1}{2}$  or 0.5 (अर्ध कोटि अभिक्रिया)

2. प्रथम कोटि अभि० का  $K_1 = 60 \text{ Sec}^{-1}$  है तो इसकी आरम्भिक सान्द्रता के  $\frac{1}{10}$  भाग विघटित होने में लगा समय ज्ञात करो

प्रथम कोटि अभि० के समाकलित वेग समीकरण से  $K_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{(a-x)}$  ;  $K_1 = 60 \text{ Sec}^{-1}$  ;  $a - x = \frac{a}{10}$

$K_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a/10}$  ;  $t = \frac{2.303}{60} \log 10$  ;  $t = \frac{2.303}{60}$  ;  $t = 0.0385 \text{ sec}$  or  $3.8 \times 10^{-2} \text{ sec}$

3. एक प्रथम कोटि अभि० 10 मिनट में 20 प्रतिशत पूर्ण हो जाती है तो 75 प्रतिशत पूर्ण होने में कितना समय लगेगा।

प्रथम कोटि अभि० के लिए वेग नियतांक  $K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$

अभिक्रिया के 10 मिनट में 20 प्रतिशत पूर्ण होने पर वेग नियतांक –

माना कि प्रारम्भिक सान्द्रता = a

$t = 10$  मिनट पर सान्द्रता  $(a - x) = \frac{a}{1} - \frac{20}{100} a = 0.80 a$

$K = \frac{2.303}{10} \log \frac{a}{0.80 a}$  ;  $K = \frac{2.303}{10} \log_{10} 1.25$  ;  $K = \frac{2.303}{10} \times 0.0969$  ;  $K = 0.0223 \text{ min}^{-1}$

अतः अभिक्रिया के 75 प्रतिशत पूर्ण होने में लगा समय –

यदि t समय पर सान्द्रता  $(a - x) = \frac{a}{1} - \frac{75}{100} a = \frac{25 a}{100} = 0.25 a$

$t = \frac{2.303}{K} \log \frac{a}{0.25 a}$  ;  $t = \frac{2.303}{0.0223} \log 4$  ;  $t = 0.6021 \times 103.2$  ;  $t = 62.18 \text{ min}$

4. सिद्ध करो कि प्रथम कोटि अभिक्रिया के 99.9 प्रतिशत पूर्ण होने में लगा समय अर्धायु ( $t_{1/2}$ ) का 10 गुणा होता है।

99.9 प्रतिशत पूर्ण होने पर  $[R] = [R]_0 - 0.999[R]_0$

प्रथम कोटि अभि० के समाकलित वेग समीकरण से  $K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$

$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999[R]_0}$  ;  $K = \frac{2.303}{t} \log \frac{1}{0.001}$  ;  $K = \frac{2.303}{t} \log 10^3$  ;  $K = \frac{2.303 \times 3}{t} \log 10$  [ $\log 10 = 1$ ]

$t = \frac{6.909}{K}$  .....(i) ; प्रथम कोटि अभि० की अर्धायु  $t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$  ..... (ii)

प्रश्नानुसार समी० (i) / (ii) करने पर  $t / t_{1/2} = \frac{6.909}{K} \times \frac{K}{0.693} = 10$  hence proved

5. कार्बन-14 रेडियोएक्टिव क्षय की अर्धायु 5730 वर्ष है तो इसका क्षय स्थिरांक ज्ञात करो।

रेडियोएक्टिव क्षय एक प्रथम कोटि अभिक्रिया है अतः इसकी अर्धायु  $t_{1/2} = \frac{0.693}{K_1}$

$K_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}}$  ;  $K_1 = \frac{0.693}{5730}$  ;  $K_1 = 1.209 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$

**अन्य अभ्यास प्रश्न :**

- ✓ यदि  $K_1 = 5 \times 10^{-14} \text{ Sec}^{-1}$  हो तो अर्धायु  $t_{1/2}$  ज्ञात करो।
- ✓ 100 सैकेण्ड अर्धायु वाली प्रथम कोटि अभिक्रिया के वेग नियतांक की गणना करो।
- ✓ एक प्रथम कोटि अभि० 2 घण्टे में 90 प्रतिशत पूर्ण हो जाती है तो वेग नियतांक व अर्धायु ज्ञात करो।
- ✓ 30 मिनट अर्धायु वाली प्रथम कोटि अभि० के लिए  $K_1$  व 75 प्रतिशत पूर्ण होने में लगा समय ज्ञात करो।
- ✓ यदि अभिकारको की प्रारम्भिक सान्द्रता  $0.4M$  तथा वेग नियतांक  $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  हो तो अर्धायु ज्ञात करो।