ईकाई IV

रासायनिक बलगतिकी

अभिक्रिया की दर

अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक

अणुसंख्यता एवं कोटि

वेग नियम ,वेग नियतांक एवं इकाइयां

शून्य एवं प्रथम कोटि की अभिक्रिया

अर्धायु

अभिक्रिया की दर पर ताप का प्रभाव

आरेनियास का सिद्धांत एवं सक्रियण ऊर्जा

संघट्ट सिद्धांत

किसी भी रासायनिक अभिक्रिया के लिए तीन तथ्य प्रमुख भूमिका निभाते हैं :

रासायनिक अभिक्रिया के होने की संभावना जिसे की ऊष्मागतिकी के द्वारा समझाया जा सकता है (ΔG= -ve), दूसरा तथ्य है की अभिक्रिया किस सीमा तक होगी जिसे की रासायनिक साम्य के माध्यम से स्पष्ट किया जा सकता है , तीसरा महत्वपूर्ण बिंदु अभिक्रिया के वेग से सम्बंधित है जिसमे की रासायनिक बल्गातिकी की महत्वपूर्ण भूमिका होती है. अतः रसायन विज्ञानं की वह शाखा जिसमे किसी अभिक्रिया से सम्बंधित ताप,दाब,सांद्रता ,उत्प्रेरक आदि प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन किया जाता है , को रासायनिक बलगतिकी कहा जाता है .

<u>अभिक्रिया की दर:</u> किसी अभिकारक की सांद्रता में इकाई समय में हुए परिवर्तन को उस अभिक्रिया का औसत वेग कहते हैं. इसी प्रकार सांद्रता व् समय के मध्य खींचे गए वक्र में स्पर्श रेखा के ढाल को तात्क्षणिक वेग कहा जाता है.

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

जब $\Delta t \longrightarrow 0$

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

एक काल्पनिक अभिक्रिया पर विचार करते है, जिसमे की अभिकारक R उत्पाद P में परिवर्तित होता है , अभिक्रिया के दौरान आयतन स्तिर रहता है .

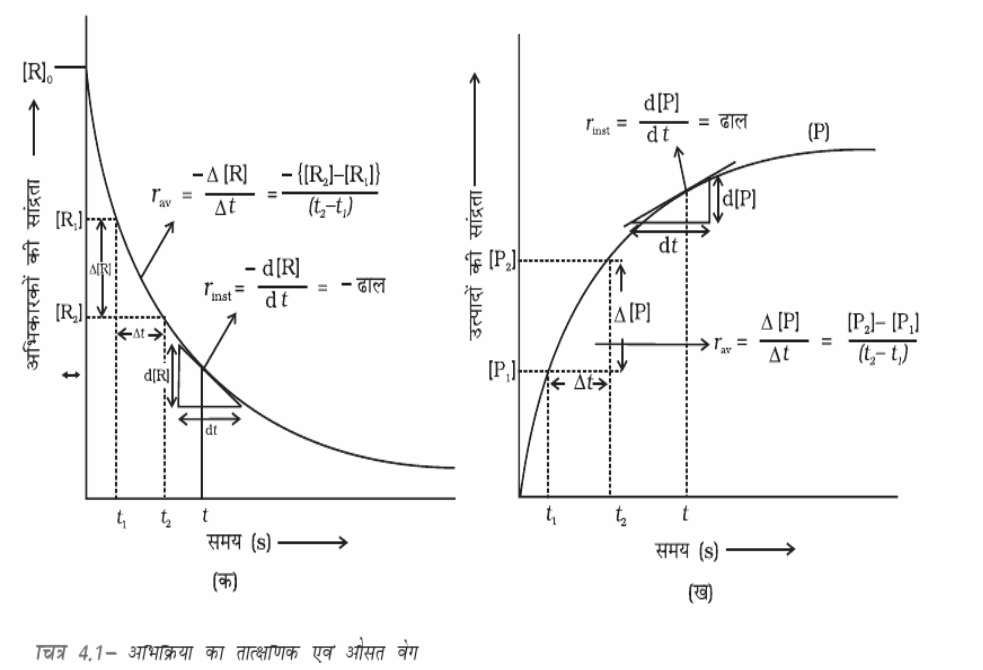
$$R \longrightarrow P$$

$\Delta t = t_2 - t_1$

यदि समय t_1 पर अभिकारक की सांद्रता R_1 व् समय t_2 पर R_2 सांद्रता है, इसी प्रकार उत्पाद की सान्द्रताए P_1 व् P_2 हैं तो

$$\Delta [R] = [R]_2 - [R]_1$$

$$\Delta [P] = [P]_2 - [P]_1$$



चित्र 4.1– अभिक्रिया का तात्क्षणिक एवं औसत वेग

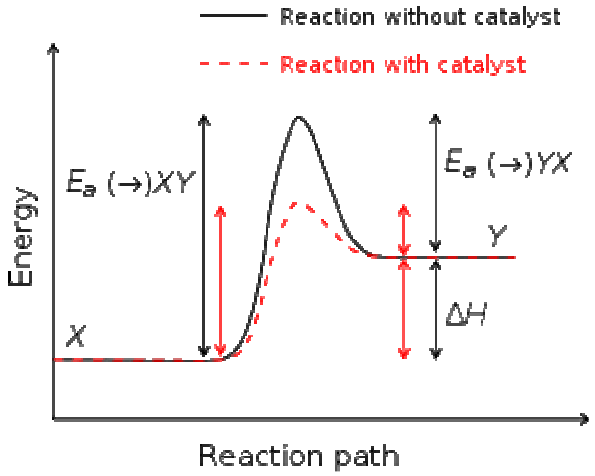
अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक:

अभिकारको की सांद्रता – किसी रासायनिक अभिक्रिया का वेग टक्करों की संख्या द्वारा निर्धारित किया जाता है । अभिकारी अणुओं की सान्द्रता बदलने पर अभिक्रिया दर बदल जाती है। द्रव्य अनुपाती क्रिया के नियमानुसार अभिकारकों की सान्द्रता जितनी अधिक होगी उतना ही अधिक अभिक्रिया का वेग होगा ।

अभिकारक की प्रकृति – किसी भी रासायनिक अभिक्रिया में बांध टूटते एवं बनते हैं अत: वेग अभिकारक में उपस्थित बंध विशेष पर अर्थात अभिकारकों की प्रकृति पर निर्भर करता है।

ताप – ऐसा माना जाता है की ताप बढ़ने पर अभिक्रिया का वेग भी बढ़ जाता है , एक अनुमान के अनुसार अभिक्रिया के रूप में ताप में 10 से. की वृद्धि करने पर वेग लगभग दुगुना या तिगुना हो जाता है।

उत्प्रेरक अथवा संमदक – जो पदार्थ स्वयं तो प्रभावित नहीं होते परन्तु अभिक्रिया की दर को प्रभावित करते हैं उन्हें उत्प्रेरक अथवा समंदक कहते हैं



माध्यम की प्रकृति – आयनिक क्रियाकारक अथवा ध्रुवीय क्रियाकारक ध्रुवीय विलायकों में तेज गति से अभिक्रिया करते हैं, जबकि अध्रुवीय विलायकों में इस प्रकार के क्रियाकारक मन्दगति से अभिक्रिया करते हैं।

विकिरण प्रभाव – कुछ विशेष अभिक्रिया विकिरण से प्रभावित होती हैं एवं उनकी संगत विकरण मिलने पर अर्थात फोटोन का अवशोषण करने पर तेजी से संपन्न होती हैं जैसे पौधों में प्रकाश संश्लेषण अंधेरे में नहीं होता बल्कि सूर्य के प्रकाश में होता है।

दाब – ऐसी अभिक्रिया जिनमे की उत्पाद का आयतन, अभिकारकों के आयतन से कम होता है, ऐसी अभिक्रियाओं का वेग दाब बढ़ाने से बढ़ जाता है।

सतह का क्षेत्रफल – विषमांगी अभिक्रियाओं में अभिक्रिया की गति क्रियाकारक की सतह के सम्पर्क में आने पर निर्भर करती है। ऐसे में अभिक्रिया की गति सतह के क्षेत्रफल में वृदि करने से बढ़ जाती है ।

अभिक्रिया की कोटि , अणु संख्यता

अभिक्रिया की कोटि – किसी अभिक्रिया के लिए वेग का निर्धारण प्रयोग द्वारा किया जाता है , वेग तथा सांद्रता के मध्य समीकरण जिस सम्बन्ध के द्वारा व्यक्त किया जाता है उसे अवकल वेग समीकरण या वेग समीकरण कहते हैं।

यदि किसी अभिक्रिया में दो या अधिक अभिकारक होते हैं उनकी अलग–अलग अभिक्रिया की कोटि होती है और कुल अभिक्रिया की कोटि व्यक्तिगत अभिक्रिया की कोटियों के योग के बराबर होती है। एक सामान्य अभिक्रिया पर विचार करें –

$$aA+Bb+Cc \longrightarrow P$$

$$\text{वेग} = k\,[A]^a\,[B]^b\,[C]^c$$

किसी अभिक्रिया की कोटि का निर्धारण उस अभिक्रिया के लिए प्रयोग द्वारा निर्धारित वेग समीकरण में, सान्द्रता पदों के घातांकों के योग के बराबर होती है।

किसी भी अभिक्रिया की कोटि उस अभिक्रिया के लिए प्रयोग द्वारा निर्धारित वेग समीकरण में सान्द्रता पदों के घातांकों के योग के बराबर होती है।

यह कोटि एक प्रायोगिक राशि है। अभिक्रिया की कोटि का पूर्णांक होना आवश्यक नहीं है , यह एक भिन्न अथवा शून्य संख्या भी हो सकती है। उदाहरण के लिए पैरा हाइड्रोजन का ऑर्थो हाइड्रोजन में ऊष्मीय परिवर्तन 3/2 कोटि की अभिक्रिया है। इसके लिए वेग व्यंजक –

$$\text{वेग} = k\,[P_{H2}]^{3/2}$$

भिन्नात्मक अभिक्रियाओं की प्रकृति जटिल होती है ।

अभिक्रिया की अणु संख्यता – किसी मूल रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले अणुओं, परमाणुओं या मूलकों की कुल संख्या को अभिक्रिया की अणु संख्यता कहते हैं। यदि अभिक्रिया में भाग लेने वाले अणुओं की संख्या एक है तो एकाणुक, यदि दो है तो द्विअणुक एवं यदि तीन है तो त्रि अणुक अणु संख्यता होती है . चार अणुओ के एक साथ टकराने की संभावना अत्यंत कम होती ,अतः अधिक अणुसंख्यता की मूल अभिक्रिया बहुत ही कम होती है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया

$$A \longrightarrow P$$

$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

$dx = k_0\, dt$, समाकलन करने पर $x = k_0 t + C$

जहाँ C समाकलन नियतांक है , हम जानते हैं की t=0 पर x=0

अतः $\mathbf{x = k_0 t}$

उदा. $\mathbf{NH_3 \xrightarrow{Au} N_2 + H_2}$

Au के तल पर अमोनिया का विघटन , सूर्य के प्रकाश में HI का विघटन

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक की गणना निम्न प्रकार से करते हैं , अभिक्रिया के प्रारंभ में अभिकारक की सांद्रता a है एवं समय पश्चात सांद्रता (a-x) है

	A ⟶	P
t=0	a	0
t	a-x	x

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$-\frac{d(a-x)}{dt} \propto (a-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = (a-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)$$

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt$$

$$-\ln(a-x) = k_1 t + C$$

$$t = 0, x = o$$

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a$$

$$-\ln(a-x) + \ln a = k_1 t$$

$$\ln \frac{a}{(a-x)} = k_1 t$$

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

छदम प्रथम कोटि की अभिक्रिया : ऐसी अभिक्रिया जिसमे अणुसंख्यता तो दो हो परन्तु कोटि एक हो छदम प्रथम कोटि की अभिक्रिया, उदा. के लिए

$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$

t=0	0.01 mol	10mol	0.0 mol	0.0 mol
t=t	0.0 mol	9.9 mol	0.01 mol	0.01 mol

अभिक्रिया के उपरान्त जल की सांद्रता में अधिक परिवर्तन नहीं होता है

अतः वेग समीकरण $= k' [CH_3COOC_2H_5] [H_2O]$

$= k [CH_3COOC_2H_5]$ यहाँ

यह अभिक्रिया प्रथम कोटि की तरह व्यवहार करती है , अतः ऐसी अभिक्रियाओं को छदम प्रथम कोटि की अभिक्रिया कहते हैं

वेग नियतांक के मात्रक

माना की कोई अभिकिया निम्न प्रकार से संपन्न हो रही है

अत: वेग व्यंजक नियम के अनुसार

$aA+Bb+Cc \longrightarrow P$

वेग = $k [A]^a [B]^b [C]^c$

$\frac{\text{(सांद्रता)}}{\text{(समय)}} = k \text{ (सांद्रता)}^{1-(a+b+c)}$

$K= \frac{(mol)^{1-(a+b+c)}}{(lit)^{1-(a+b+c)}}(time)$

अभिक्रिया की अर्धायु : किसी अभिक्रिया में अभिकारक की सांद्रता को आधा होने में लगने वाला समय उस अभिक्रिया के लिए अर्धायु कहलाता है, इसे $t_{½}$ के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए $x= k_0 t_{½}$ अथवा $\frac{x}{k0}= t_{½}$

अर्थात शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्धायु का मान अभिकारक की सांद्रता के समानुपाती होता है

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए : $k_1 = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{(a-x)}$

अर्धायु के लिए $x = a_{1/2}$ अत: $k_1 = \frac{2.303}{t_{1/2}}\log\frac{a}{(a-a_{1/2})}$

$k_1 = \frac{2.303}{t_{1/2}}\log 2$ अथवा $k_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}}$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$$

स्पष्ट है की प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्धायु का मान वेग नियतांक के प्रतिलोमानुपती होता है एवं अभिकारक की सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है

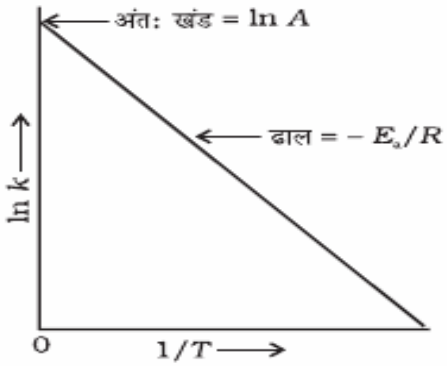
अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता : सामान्यत: यह मन जाता है की ताप में 10°C या 20°C वृदि करने पर अभि क्रिया के वेग में दुगुनी वृदि हो जाती है, यधपि कुछ ऐसी अभिक्रियाएँ भी ज्ञात हैं जहाँ पर ताप बढाने पर वेग में कमी हो जाती है .

आर्रेनिअस का सिद्धान्त – आरेनियास ने वेग नियतांक एवं ताप के मध्य एक सम्बन्ध दिया जिसके अनुसार ताप में वृदि करने से वेग में चरघातांकी वृद्धि होती है। जहाँ k को वेग एवं A को पूर्व घातांकी गुणक कहते हैं एवं E_A को सक्रियण ऊर्जा कहते हैं

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \ln A$$ लघुगणक लेने पर

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R}\left\{\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right\}$$



आरेनियास सिधांत के मुख्य अभिग्रहीत :

1. अणु, सक्रियण ऊर्जा की प्राप्ति आपस में टक्करों से करते हैं।
2. जितनी सक्रियण ऊर्जा कम होगी उतने ही अधिक अणु सक्रिय होंगे एवं अभिक्रिया का वेग उतना ही अधिक होगा ।

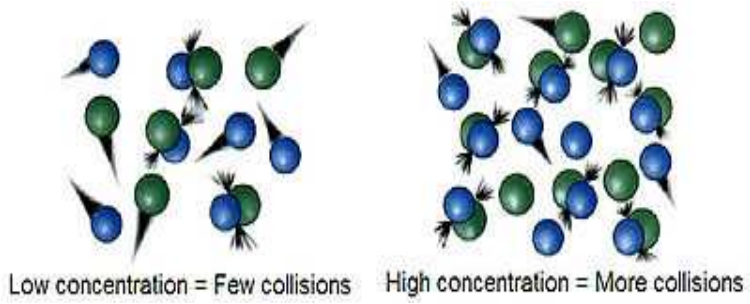
3. ताप बढ़ाने से सक्रिय अणुओं के अनुपात पर प्रभावी असर पड़ता है ।

4. सामान्य अणुओं तथा सक्रिय अणुओं के मध्य एक साम्य स्थापित हो जाता है।

5- जब सक्रिय अणु आपस में टक्कर करके उच्च ऊर्जा युक्त स्पीशीज बनाते हैं जो बाद में उत्पाद में परिवर्तित हो जाती हैं एवं अभिक्रिया का वेग सक्रियत संकर की सांद्रता पर निर्भर करता है

संघट्ट सिद्धांत के अनुसार अभिक्रिया का वेग टक्करों के समानुपाती होता है , अर्थात जितनी अधिक **संघट्ट** की संख्या होगी उतना ही अधिक अभिक्रिया का वेग होगा . परन्तु कुछ समय पश्चात इस **सिद्धांत** में संशोधन किया गया एवं टक्कर के समय अभिविन्यास को भी एक महत्वपूर्ण बिंदु माना गया. किसी अभिक्रिया के वेग निर्धारण में निम्न तथ्य मुख्य भूमिका निभाते हैं :

टक्करों की संख्या ,टक्कर के समय अभिविन्यास ,सक्रियण ऊर्जा



वस्तुनिष्ठ प्रश्न

1. किसी रासायनिक अभिक्रिया मे

(i) वेग, अभिक्रिया के बढ़ने के साथ बढ़ता है

(ii) वेग,अभिक्रिया के बढ़ने के साथ घटता है

(iii) वेग,अभिक्रिया के समय बढता़ या घटता है

(iv) वेग,अभिक्रिया के बढ़ने के साथ स्थिर रहता है

2. अभिक्रिया की दर निर्भर का निधारण किया जा सकता है

(i) दाब (ii) तापमान (iii) उत्प्रेरक (iv) सान्द्रण

3. अभिक्रिया की दर जिस पर पदार्थ क्रिया करता है, निर्भर है

(i) परमाणु भार (ii) सक्रिय द्रव्यमान (iii) अणुभार (iv) तुल्यांकी भार पर

4. अभिक्रिया जब बढ़ती है

(a)अभिक्रिया की दर बढती है

(b)क्रियाफलों की सान्द्रता घटती जाती है

(c)अभिकारकों की सान्द्रता घटती जाती है

(d)अभिक्रिया की दर हमेशा स्थिर रहती है

5. स्थिर ताप पर रासायनिक अभिक्रिया की दर समानुपाती होती है

(i) क्रियाफलों के सान्द्रण के(ii) अभिकारकों के द्रव्यमानों के गुणनफल के (iii) अभिकारकों के मोलर सान्द्रण के गुणनफल के (iv) औसत मुक्त पथ के

6. रासायनिक अभिक्रिया की दर अभिक्रिया के आगे बढ़ने के साथ

(i) बढ़ता है (ii) घटता है (iii) स्थिर रहता है (iv) पहले बढ़ता है फिर घटता है

7. निम्नलिखित किस से अभिक्रिया का वेग प्रभावित नहीं होता है

(i) अभिक्रिया की आणविकता (ii) अभिकारकों का सान्द्रण (iii) अभिक्रिया का तापमान

(iv) अभिकारकों की प्रकृति

8. **किसी अभिक्रिया में उत्प्रेरक की उपस्थिति में**

(i) साम्यावस्था स्थिरांक घटता है(ii) साम्यावस्था सान्द्रतायें अपरिवर्तित रहते हैं

(iii) अग्र अभिक्रिया की गति बढ़ जाती है (iv) अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा घटती है

9. **अभिक्रिया की दर का निर्धारण किया जा सकता है**

(i) आयतन (ii) बल (iii) दाब (iv) अभिकारकों के सान्द्रण पर

10. अभिक्रिया का वेग बढ़ाने में उत्प्रेरक **की मुख्य भूमिका है**

(i) अग्र अभिक्रिया की दर में वृद्धि

(ii) अभिक्रिया पथ में परिवर्तन जिससे अभिक्रिया के लिये सक्रियण ऊर्जा घट जाये

(iii) तापमान को **कम करना** जिस पर अभिक्रिया सम्पन्न होती है

(iv) अणुओं की ऊर्जा में वृद्धि

11. अभिक्रिया का वेग **निर्भर करता** है, **अभिकारक के**

(i) सान्द्रण के व्युत्क्रमानुपाती (ii) सान्द्रण के समानुपाती

(iii) आण्विक सान्द्रण के समानुपाती (iv) द्रव्यमान के समानुपाती

12. किसी अभिक्रिया **में सबसे धीमी दर वाले पद को कहते हैं**

(i) अभिक्रिया दर (ii) सक्रियण पद

(iii) निर्धारण पद (iv) इनमें से कोई नहीं

13. यदि अभिकारकों के पृष्ठ क्षेत्रफल में वृद्धि **होने पर अभिक्रिया की कोटि**

(i) बढ़ जाती है (ii) घट जाती है

(iii) अपरिवर्तित रहती है (iv) **इनमे से कोई नहीं**

14. उत्प्रेरित अभिक्रिया की दर **की निर्भरता होती है**

(i) उत्प्रेरक की सान्द्रता पर निर्भर करती है (ii) अभिकारक की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती (iii) अभिकारक की सान्द्रता पर निर्भर हो सकती है (iv) उत्प्रेरक की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती

15. निम्न में से कौनसा **वाक्य ठीक** है

(i) एन्जाइम जीवों में पाये जाने वाले उत्प्रेरक हैं (ii) एन्जाइम प्रोटीन हैं

(iii) **कोई भी अभिक्रिया एंजाइम के द्वारा उत्प्रेरित हो सकती है** (iv) उत्प्रेरक की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती

16. एन्जाइम, जैवरासायनिक अभिक्रियाओं में उत्प्रेरक का कार्य,**निम्न कारण से करते हैं**

(i) सुदृढ़ एन्जाइम – अभिकारक संकर बनाने के कारण

(ii) अभिकारक अणु की बन्धन ऊर्जा कम **होने** के कारण

(iii) अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जा कम **होने** के कारण (iv) अभिकारक अणु का आकार बदलने के कारण

17. कार्बनिक उत्प्रेरक **एवं** अकार्बनिक उत्प्रेरक **में निम्न कारण से अंतर होता है,क्योकि**

(i) बहुत निम्न ताप पर कार्यरत होते हैं

(ii) ये प्रोटीन प्रकृति के होते हैं

(iii) प्रयोग हो जाते हैं (iv) बहुत उच्च ताप पर कार्यरत होते हैं

18. **उत्प्रेरक की भूमिका है**

(i) अग्र अभिक्रिया की गति को बढ़ा देना

(ii) अग्र तथा पश्च अभिक्रियाओं को समान स्तर तक प्रभावित करना

(iii) साम्यावस्था तक पहुँचने का समय कम करना

(iv) अभिक्रिया की गति परिवर्तित कर देना

19. **धीमी गति से होने वाली अभिक्रिया के लिए**

(i) अभिक्रिया के दौरान अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रतायें परिवर्तित नहीं होती

(ii) एन्ट्रॉपी परिवर्तन ऋणात्मक है

(iii) सक्रियण की मुक्त ऊर्जा कम है

(iv) सक्रियण ऊर्जा अधिक है

20. **उत्प्रेरक का कार्य है**

(i) अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक को परिवर्तित करता है

(ii) उत्पाद की साम्य पर सान्द्रता बढ़ाता है (iii) साम्यावस्था प्राप्ति के समय को कम कर देता है (iv) अभिक्रिया को ऊर्जा देता है

21. उत्प्रेरक अभिक्रिया की दर को **परिवर्तित करता है**

(i) सक्रियण ऊर्जा बढ़ा कर (ii) सक्रियण ऊर्जा घटा कर

(iii) अभिकारक से क्रिया करके (iv) उत्पाद से क्रिया करके

22. अभिक्रिया की दर **में परिवर्तन होता है**

(i) ताप बढ़ाने के साथ बढ़ती है (ii) ताप बढ़ाने के साथ घटती है

(iii) ताप पर निर्भर नहीं करती (iv) सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती

23. अभिकारकों की सान्द्रता में वृद्धि से अभिक्रिया की दर **पर निम्न प्रभाव पड़ता है**

(i) अप्रभावित रहती है (ii) बढ़ती है (iii) घटती है (iv) घटती अथवा बढ़ती है

24. **उत्प्रेरक अभिक्रिया की दर को प्रभावित करता है क्योंकि यह**

(a) सक्रियण ऊर्जा को बढ़ा देता है (b) अभिक्रिया के ऊर्जा अवरोधक को घटा देता है

(c) संघट्ट व्यास को **कम कर** देता है (d) **तापमान गुणांक में वृदि करता है**