रासायनिक बलगतिकी (Chemical Kinetics)

रासायनिक बलगतिकी शाखा के अन्तर्गत रासायनिक अभिक्रियाओं की दर (वेग) तथा उनकी क्रिया विधि का अध्ययन किया जाता है,

रासायनिक अभिक्रियाओं की अभिव्यक्ति समीकरणों के द्वारा व्यक्त करते है, परन्तु इन समीकरणों द्वारा अभिक्रिया के बारे में पूर्ण जानकारी नहीं होती, आयनिक अभिक्रियायें अति तीव्र होती है, तीव्रता के कारण उनका वेग और समय का निर्धारण नही होता, कुछ अभिक्रियाएँ अत्यधिक धीमी गति से होती है, लगता है अभिक्रिया हो ही नहीं रही, इस प्रकार की अभिक्रियाओं का वेग और समय का निर्धारण नहीं हो पाता,

इन दोनों अभिक्रियाओं के मध्य अधिकांश कुछ ऐसी अभिक्रियायें (सरल अभिक्रियायें) होती है, जो सामान्य धीमी गति से होती हैं, एवं इस प्रकार की अभिक्रियाओं के वेग निर्धारण और अभिक्रिया होने की समय अवधि का आकलन किया जा सकता है,

अतः रासायनिक बलगतिकी भौतिक रसायन की वह शाखा है जिसके अन्तर्गत विभिन्न रासायनिक अभिक्रियाओं के वेग और उनके ऊपर विभिन्न कारकों जैसे अभिकारी पदार्थों का सान्द्रण, ताप, दाब उत्प्रेरक आदि के प्रभाव का विस्तृत वर्णन किया जाता है,

evidyarthi

रासायनिक अभिक्रिया की दर (Rate of Reaction)

रासायनिक अभिक्रिया की दर को दो तरीकों से व्यक्त कर सकते है,

(A) किसी भी एक अभिकारक की सान्द्रता की दर में कमी
(B) किसी भी एक उत्पाद की सान्द्रता की दर में वृद्धि

माना समीकरण $A \longrightarrow B$

$$\text{अभिक्रिया दर} = \frac{\text{A की सान्द्रता में कमी}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

[ ] मोलर सान्द्रता को व्यक्त करता है,

$$= \frac{\text{B की सान्द्रता में वृद्धि}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

(−) चिन्ह अभिकारक की सान्द्रता में कमी को दर्शाता है, क्योंकि समय के साथ-साथ अभिकारकों की सान्द्रता घटती है, इसलिए सान्द्रता में परिवर्तन का मान ऋणात्मक होता है, $\Delta[A]$ = [अन्तिम सान्द्रता − प्रारम्भिक सान्द्रता]। अतः अभिक्रिया की दर एक धनात्मक मात्रा है। धनात्मक दर प्राप्त करने के लिए दर अभिव्यक्ति में (−) चिन्ह प्रयुक्त करते है,

अभिक्रिया दर की ईकाई −

अभिक्रिया दर की ईकाई मोल/लीटर/सेकेण्ड ($mol\,L^{-1}s^{-1}$) या मोल/लीटर/मिनट ($mol\,L^{-1}m^{-1}$) होती है,

गैसीय अभिक्रियाओं के लिए अभिक्रिया दर की ईकाई वायुमण्डल/सेकेण्ड ($atm\,s^{-1}$) या वायुमण्डल/मिनट ($atm\,m^{-1}$) होता है,

Teacher's Signature..........

अभिक्रिया दर की गणितीय अभिव्यक्ति

[A] वे रासायनिक अभिक्रियायें जिसमें अभिकारक तथा उत्पाद दोनों स्टाकियोमिट्री गुणांक समान है,

Example. $NO_2 + CO \longrightarrow CO_2 + NO$

अभिक्रिया की दर $= -\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[CO]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[NO]}{\Delta t}$

[B] वे रासायनिक अभिक्रियायें जिसमें अभिकारकों तथा उत्पादों के स्टाकियोमिट्री गुणांक असमान हो

Example. $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$

अभिक्रिया दर $= -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$

सामान्य अभिक्रिया के लिए

$aA + bB \longrightarrow cC + dD$

अभिक्रिया दर $= -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\cdot\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$

evidyarthi

अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक

अभिक्रिया वेग अभिकारकों की सान्द्रता (गैसों के सन्दर्भ में दाब) ताप तथा उत्प्रेरक पर निर्भर करता है,

अभिक्रिया वेग की सान्द्रता पर निर्भरता - किसी दिये गये ताप पर अभिक्रिया एक अथवा अनेक अभिकारकों तथा उत्पादों की सान्द्रताओं पर निर्भर हो सकता है,

अभिक्रिया वेग का अभिकारकों की सान्द्रता के पदों में निरूपण वेग नियम कहलाता है,

अभिक्रिया $A + B \rightarrow$ उत्पाद

क्रिया की दर $\propto [A][B]$

$= K[A][B]$ (जहाँ K = वेग स्थिरांक)

एक सामान्य अभिक्रिया के लिए

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

क्रिया की दर $\propto [A]^x [B]^y$

क्रिया दर या वेग $= K[A]^x [B]^y$

$$-\frac{d(R)}{dt} = K[A]^x [B]^y$$

x तथा y स्टाइकियोमिट्री गुणांक a व b के समान अथवा भिन्न हो सकते हैं,

उक्त समीकरण को अवकल वेग समीकरण कहते हैं,

अतः वेग नियम वह व्यंजक होता है जिसमें किसी अभिक्रिया के वेग को अभिकारकों की मोलर सान्द्रता के पद पर कोई घातांक लगाकर व्यक्त करते है,

इसका निर्धारण सैद्धान्तिक रूप से नहीं बल्कि प्रायोगिक रूप से किया जाता है,

Teacher's Signature.............

वेग स्थिरांक (Rate Constant)

अभिक्रिया दर $= K[A]^x[B]^y$

यदि $A = 1$ mole/litre $B = 1$ mole/litre

दर $= K$

अतः किसी अभिक्रिया का वेग स्थिरांक उस समय अभिक्रिया के वेग के बराबर होता है जब अभिकारक का सान्द्रण इकाई हो,

वेग स्थिरांक का मात्रक

अभिक्रिया दर $= K$ [अभिकारकों का सान्द्रण]^n

$$K = \frac{\text{दर}}{(\text{अभिकारकों का सान्द्रण})^n}$$ (जहाँ n = कुल कोटि)

$$= \frac{mole\ L^{-1} s^{-1}}{(mole\ L^{-1})^n}$$

वेग स्थिरांक का मात्रक $= (mole\ L^{-1})^{1-n} s^{-1}$

गैसीय अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक का मात्रक $atm^{1-n} s^{-1}$ होगा,

अभिक्रिया की आणविकता (Molecularity of a Reaction)

अभिक्रिया में भाग लेने वाले कुल अणुओं की संख्या अभिक्रिया की आणविकता कहलाती है,

Example- $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$

की आणविकता 2 है,

अभिक्रिया की कोटि (Order of a Reaction)

किसी अभिक्रिया के वेग नियम व्यंजक में प्रयुक्त सान्द्रताओं के घातांकों का योग उस अभिक्रिया की कोटि कहलाता है,

कोटि 0, 1, 2, 3 अथवा भिन्नात्मक भी हो सकती है, अथवा अभिक्रिया की कोटि अभिकारकों के कुल अणुओं की संख्या होती है

Teacher's Signature..........

eVidyarthi

जो सान्द्रता को प्रभावित करती है।

Example - $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$ की कोटि 1 है। क्योंकि जल (H_2O) सान्द्रता को प्रभावित नहीं करता है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया (Zero order Reaction)

ऐसी अभिक्रिया जिसके लिए अभिक्रिया की कोटि शून्य होती है।

अभिक्रिया $A \longrightarrow$ उत्पाद

वेग या दर $= K[A]^0 = K$

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया के वेग का मान किसी भी अभिकारक के सान्द्रण पर निर्भर नहीं करता।

प्रथम कोटि की अभिक्रिया (First order Reaction)

ऐसी अभिक्रिया जिसके लिए अभिक्रिया की कोटि 1 (एक) होती है।

अभिक्रिया $A \longrightarrow$ उत्पाद

दर $= K[A]^1 = K[A]$

प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग अभिकारकों के सान्द्रण के समानुपाती है।

द्वितीय कोटि की अभिक्रिया (Second order Reaction)

ऐसी अभिक्रिया जिसमें अभिक्रिया की कोटि 2 होती है।

अभिक्रिया $2A \longrightarrow$ उत्पाद या $A+B \longrightarrow$ उत्पाद

दर $= K[A]^2$ या दर $= K[A][B]$

इस प्रकार की अभिक्रिया (द्वितीय कोटि की अभिक्रिया) के लिए वेग का मान A के सान्द्रण के वर्ग वर्ग पर निर्भर करता है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए समाकलित वेग समीकरण

अभिक्रिया $R \longrightarrow P$

अभिक्रिया वेग $= \frac{-d[R]}{dt} = k[R]^0$

या $\frac{-d[R]}{dt} = k$

$d[R] = -k\,dt$

दोनों तरफ समाकलन करने पर

$R = -kt + I$ —— (i) $[\int dx = x]$

जहाँ I समाकलन स्थिरांक है,

$t=0$ पर अभिकारक R की प्रारम्भिक सान्द्रता $[R]_0$ है,

समी॰ 1 में $t=0$ तथा $R=[R]_0$ रखने पर

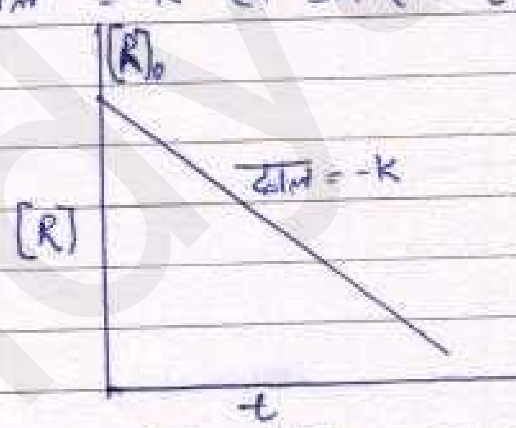
$[R]_0 = -k \times 0 + I$

$[R]_0 = I$ —— (ii)

समी (i) में I का मान रखने पर

$[R] = -kt + [R]_0$ —— (iii)

समी॰(iii) सरल रेखा की समी॰ $y = mx + c$ के समतुल्य है, [R] एवं t के मध्य ग्राफ खींचें तो सीधी रेखा प्राप्त होती है, इस रेखा का ढाल $= -k$ एवं अंतखण्ड $[R]_0$ के बराबर होगा,



समी (iii) से $k = \frac{[R]_0 - [R]}{t}$ —— (iv)

समी॰ (iv) शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए समाकलित वेग समी॰ है,

Teacher's Signature..........

PAGE No. 08

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए समाकलित वेग समीकरण

अभिक्रिया $R \rightarrow P$

वेग $\frac{-d[R]}{dt} = k[R]^1$

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

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

दोनों तरफ समाकलन करने पर

$$\ln[R] = -kt + I \quad \text{——— (1)}$$

$\left[\int \frac{dx}{x} = \ln x \right.$ $\left. \ln \text{ प्राकृतिक लघुगणक} \right]$

I = समाकलन स्थिरांक

$t = 0$ पर अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता $[R]_0$ है,

समी (1) में $t = 0$ तथा $[R] = [R]_0$ रखने पर

$$\ln[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$I = \ln[R]_0 \quad \text{——— (II)}$$

समी (II) से I का मान समी (1) में रखने पर

$$\ln[R] = -kt + \ln[R]_0 \quad \text{——— (III)}$$

$$kt = \ln[R]_0 - \ln[R]$$

$$k = \frac{1}{t} \ln\frac{[R]_0}{[R]}$$

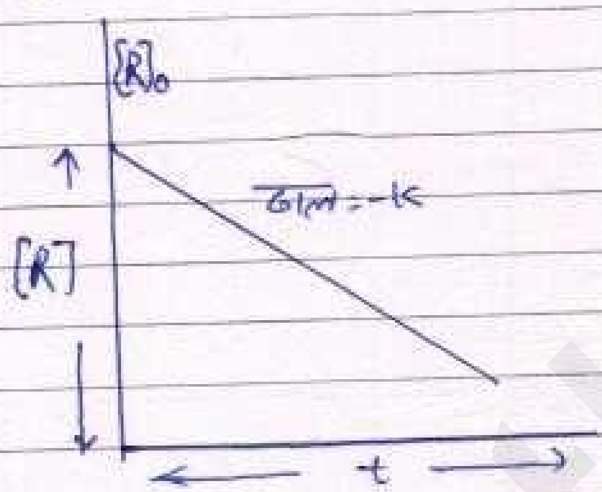
$$k = \frac{2.303}{t} \log\frac{[R]_0}{[R]} \quad \text{——— (IV)}$$

($\ln$ को $\log$ में परिवर्तन करने के लिए 2.303 से गुणा करते हैं)

समी (IV) प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए समाकलित वेग समीकरण है,

Teacher's Signature..................

समी० (iii) रेखा का समीकरण $y = mx + c$ के समतुल्य है, यदि $ln [R]$ एवं t के मध्य ग्राफ खींचें तो सीधी रेखा प्राप्त होती है, इस रेखा का ढाल $-k$ एवं अंतःखण्ड $[R]_0$ के बराबर होगा।



यदि R का प्रारम्भिक सान्द्रता a mole/litre तथा t समय पश्चात इसके x मोल उत्पादों में परिवर्तित हो जाते हैं, तो

$[R]_0 = a$ mole/litre $[R] = (a-x)$ mole/litre

इन मानों को समी० (iv) में रखने पर

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad \text{—— (v)}$$

Note :- समी (iv) व (v) समान तथ्यों को प्रकट करते हैं।

Teacher's Signature..............

evidyarthi

अभिक्रिया की अर्धायु (Half Life of Reaction)

किसी अभिक्रिया में अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के आधा होने में जितना समय लगता है उसे अभिक्रिया की अर्धायु कहते है इसे $t_{1/2}$ से व्यक्त करते है।

शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए अर्धायु –

शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t}$$

$t = t_{1/2}$ पर $R = [R]_0/2$ (अर्धायु)

अतः
$$k = \frac{[R]_0 - \frac{[R]_0}{2}}{t_{1/2}}$$

या
$$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2K}$$

अर्थात शून्य कोटि की अभिक्रिया में $t_{1/2}$ अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के समानुपाती तथा वेग स्थिरांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

Teacher's Signature........................

evidyarthi

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए अर्धायु (Half Life of a First order Reaction)

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

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

$t_{1/2}$ पर $[R] = \frac{[R]_0}{2}$

अतः

$$K = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{[R]_0}{\frac{[R]_0}{2}}$$

$$K = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log 2$$

$$K = \frac{2.303}{t_{1/2}} \times .3010 \qquad (\log 2 = .3010)$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{.693}{K}}$$

अतः स्पष्ट है कि प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्धायु अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती है,

अभिक्रिया दर की ताप पर निर्भरता

अधिकांश अभिक्रियाओं में ताप बढ़ाने पर अभिक्रिया के वेग में वृद्धि होती है। इसे ताप गुणांक के रूप में व्यक्त करते हैं।

किसी रासायनिक अभिक्रिया में 10°C ताप वृद्धि से वेग स्थिरांक में लगभग दो गुना वृद्धि हो जाती है।

Teacher's Signature..................

अभिक्रिया दर का संघट्ट सिद्धान्त (Collision Theory of Reaction Rate):

किसी अभिक्रिया पर ताप के प्रभाव की व्याख्या करने के लिए अभिक्रिया दर के संघट्ट सिद्धान्त को प्रतिपादित किया

इस सिद्धान्त के महत्वपूर्ण बिन्दु निम्नवत है।

(1) अभिकारक अणुओं के आपस में टकराने के कारण ही रासायनिक अभिक्रिया होती है।

(2) रासायनिक परिवर्तन में अभिकारक अणुओं के मध्य होने वाली संघट्ट या टक्करें प्रभावी नही होती है, टक्करों की कुल संख्या के एक निश्चित अंश द्वारा ही प्रभावी टक्करें होती है। इन प्रभावी टक्करों के फलस्वरूप उत्पाद बनता है।

(3) प्रभावी टक्कर के लिए प्रत्येक अणु के पास एक न्यूनतम ऊर्जा का होना आवश्यक है. इस न्यूनतम ऊर्जा को देहलीज ऊर्जा (Threshold Energy) कहते हैं।

सक्रियण ऊर्जा (Activation Energy)

अभिकारकों की औसत ऊर्जा के अतिरिक्त ऊर्जा की वह न्यूनतम मात्रा जो अभिकारक अणुओं के संघट्ट से प्राप्त होती है, और अभिकारक अणुओं को उत्पाद में परिवर्तन कर देती है, सक्रियण ऊर्जा कहलाती है।

सक्रियण ऊर्जा = देहली ऊर्जा − अभिकारकों की औसत ऊर्जा

बोर्ड परीक्षा हेतु महत्वपूर्ण प्रश्न

Q.1 अभिक्रिया दर से क्या तात्पर्य है। अभिक्रिया दर का मात्रक लिखिए?

Q.2. वेग नियम समझाइये?

Q.3 अभिक्रिया की कोटि तथा आणविकता में अन्तर लिखिए।

Q.4. उन अभिक्रियाओं की कुल कोटि की गणना कीजिए जिनका वेग व्यंजक है।

(A) वेग = $K[A]^{1/2}[B]^{3/2}$

(B) वेग = $K[A]^{3/2}[B]^{-1}$

Q.5 वेग स्थिरांक को परिभाषित कीजिए?

Q.6 निम्नलिखित वेग स्थिरांकों से अभिक्रिया कोटि की पहचान कीजिए

(A) $k = 2.3 \times 10^{-5}\ L\ mol^{-1}\ s^{-1}$

(B) $k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

(C) $k = 2.94 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

Note: वेग स्थिरांक का मात्रक $k = (mole\ L^{-1})^{1-n}\ s^{-1}$

प्रथम कोटि के लिए $(n=1)$ $k = (mole\ L^{-1})^{1-1}\ s^{-1} = s^{-1}$

द्वितीय कोटि के लिए $n=2$ $k = (mole\ L^{-1})^{1-2}\ s^{-1} = mol^{-1}\ L\ s^{-1}$

तृतीय कोटि के लिए $(n=3)$ $k = (mole\ L^{-1})^{1-3}\ s^{-1} = mole^{-2}\ L^{2}\ s^{-1}$

शून्य कोटि के लिए $(n=0)$ $k = (mole\ L^{-1})^{1-0}\ s^{-1} = mole\ L^{-1}\ s^{-1}$

Q.7. दर्शाइये कि प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए अर्धायु स्थिरांक होती है अर्थात अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं होती है।

eVidyarthi

Q.08. दर्शाइये कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99.9% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय अर्धायु $(t_{1/2})$ का 10 गुना होता है,

Q.09 दर्शाइये कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगने वाले समय से दो गुना होता है ?

Q.10 छद्म प्रथम कोटि अभिक्रिया को उदाहरण सहित समझाइये ?

Ans. छद्म कोटि अभिक्रिया. ऐसी अभिक्रियाएँ जिनमें किसी एक अभिकारक की सान्द्रता अधिक मात्रा में होती है तथा इसका अभिक्रिया के वेग पर कोई प्रभाव नहीं होता. छद्म कोटि की अभिक्रिया होती है।

Example. $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$

यह अभिक्रिया द्वितीय कोटि की होनी चाहिए परन्तु वास्तव में यह एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है. क्योंकि जल की मात्रा इतनी अधिक होती है कि उसकी सान्द्रता लेश मात्र ही बदलती है,

आभिक्रिया वेग $= K[CH_3COOC_2H_5]$

(केवल एक भ्रम होता है कि यह द्वितीय कोटि है. जबकि होती प्रथम कोटि की)

Q.11 ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा?

Q.12 किसी अभिकारक के लिए एक अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है अभिक्रिया का वेग कैसे प्रभावित होगा यदि अभिकारक की सान्द्रता

(i) दो गुनी कर दी जाए (ii) आधा कर दी जाए

Q.13 एक अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति द्वितीय कोटि की है ज्ञात करें

(1) अवकल वेग समीकरण लिखिए?

(2) B की सान्द्रता तीन गुना करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

(3) A तथा B दोनों की सान्द्रता दो गुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा।

Q.14 नीचे दी गई प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक से अर्धायु की गणना कीजिए?

(A) $200 s^{-1}$ (B) $2 min^{-1}$ (C) $4 year^{-1}$

Q.15 प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक $60 s^{-1}$ है। अभिकारक को अपनी प्रारम्भिक सान्द्रता से $1/16$ वाँ भाग रह जाने में कितना समय लगेगा।

~~Q.16~~

eVidyarthi