

रासायनिक बलगतिका (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 हैं, परन्तु इन समीकरणों द्वारा अभिक्रिया के बारे में पूर्ण जानकारी नहीं होती, आमतौर पर अभिक्रियाएँ अति तीव्र होती हैं, तीव्रता के कारण उनका वेग और समय का निर्धारण नहीं होता, कुछ अभिक्रियाएँ अत्यधिक धीमी गति से होती हैं, 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 अभिक्रियाएँ (सम्यक्त अभिक्रियाएँ) होती हैं, जो सामान्य धीमी गति से होती हैं, एवं इस प्रकार की अभिक्रियाओं के वेग निर्धारण और अभिक्रिया होने की समय अवधि का अकलन किया जा सकता है,

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

Teacher's Signature.....

रासायनिक अभिक्रिया की दर (Rate of Reaction)

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

(A) किसी भी एक अभिकारक की सांद्रता की दर में कमी

(B) किसी भी एक उत्पाद की सांद्रता की दर में वृद्धि

माना समीकरण



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

[] मोलर सांद्रता को व्यक्त करता है,

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

(-) चिह्न अभिकारक की सांद्रता में कमी को दर्शाता है।

क्योंकि समय के साथ-साथ अभिकारकों की सांद्रता घटती है, इसलिए सांद्रता में परिवर्तन का मान ऋणात्मक होता है,

$\Delta[A] = [\text{अन्तिम सांद्रता} - \text{प्रारम्भिक सांद्रता}]$, अतः अभिक्रिया की दर एक धनात्मक मात्रा है। धनात्मक दर प्राप्त करने के लिए दर अभिव्यक्ति में (-) चिह्न प्रयुक्त करते हैं,

अभिक्रिया दर की इकाई -

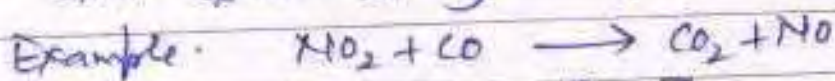
अभिक्रिया दर की इकाई मोल/लीटर/सेकेंड ($\text{mole L}^{-1} \text{s}^{-1}$) या मोल/लीटर/मिनट ($\text{mole L}^{-1} \text{min}^{-1}$) होती है,

गैसीय अभिक्रियाओं के लिए अभिक्रिया दर की इकाई वायुमण्डल/सेकेंड (atm s^{-1}) या वायुमण्डल/मिनट (atm min^{-1}) होता है,

Teacher's Signature _____

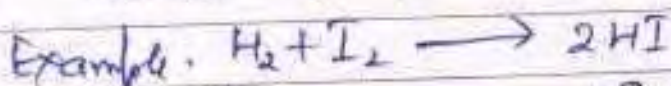
आभिक्रिया दर की गणितीय अभिव्यक्ति

[A] वे रासायनिक आभिक्रियाएँ जिसमें अभिकारक तथा उत्पाद दोनों स्तान्मिगेमिद्री गुणक समान हैं,



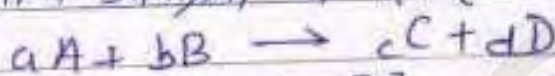
$$\text{आभिक्रिया दर} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{CO}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{CO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}$$

[B] वे रासायनिक आभिक्रियाएँ जिसमें अभिकारकों तथा उत्पादों के स्तान्मिगेमिद्री गुणक असमान हों



$$\text{आभिक्रिया दर} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

सामान्य आभिक्रिया के लिए



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

Teacher's Signature.....

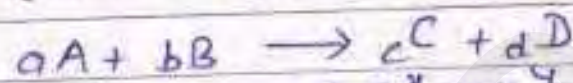
अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले फसक
अभिक्रिया वेग अभिकारकों की सांद्रता (गैसों के सन्तर्भ में दब) ताप तथा उत्प्रेरक पर निर्भर करता है,

अभिक्रिया वेग की सांद्रता पर निर्भरता - किसी दिये गये ताप पर अभिक्रिया एक अभवत अनेक अभिकारकों तथा उत्पादों की सांद्रताओं पर निर्भर हो सकता है,

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

$$\begin{aligned} \text{अभिक्रिया } A+B &\rightarrow \text{उत्पाद} \\ \text{क्रिया की दर} &\propto [A]^x [B]^y \\ &= k [A]^x [B]^y \quad (\text{जहाँ } k = \text{वेग स्थिरांक}) \end{aligned}$$

एक सामान्य अभिक्रिया के लिए



$$\text{क्रिया की दर} \propto [A]^x [B]^y$$

$$\text{क्रिया दर का वेग} = k [A]^x [B]^y$$

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

x तथा y ~~हैं~~ स्टोइकिमेट्री गुणक a व b के समान अवयवा मिल 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 सांद्रता के पद पर कोई घातीयक लगाकर व्यक्त करते हैं,

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

Teacher's Signature.....

वेग स्थिरांक (Rate Constant)

$$\text{अभिक्रिया दर} = k [A]^x [B]^y$$

माना $A = 1 \text{ mole/litre}$ $B = 1 \text{ mole/litre}$

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

वेग स्थिरांक का मात्रक

$$\text{अभिक्रिया दर} = k [\text{अभिकारकों का सांद्रण}]^n$$

$$k = \frac{\text{दर}}{(\text{अभिकारकों का सांद्रण})^n} \quad (\text{जहाँ } n = \text{कुल कोटि})$$

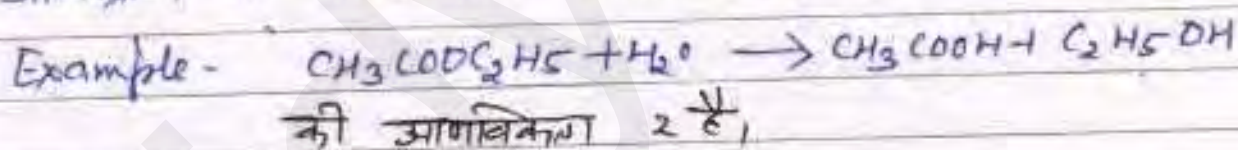
$$= \frac{\text{mole L}^{-1} \text{s}^{-1}}{(\text{mole L}^{-1})^n}$$

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

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

अभिक्रिया की आणविकता (Molecularity of a Reaction)

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



अभिक्रिया की कोटि (Order of a Reaction)

किसी अभिक्रिया के वेग नियम व्यंजक में प्रयुक्त सांद्रताओं के घातकों 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.....

जो सांद्रता को प्रभावित करती है,

Example - $\text{CH}_3\text{COO C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
की कोटि 1 है, क्योंकि जल (H_2O) सांद्रता को प्रभावित नहीं करता है,

शून्य कोटि की अभिक्रिया (Zero order Reaction)

ऐसी अभिक्रिया जिसके लिए अभिक्रिया की कोटि शून्य होती है,

अभिक्रिया $A \rightarrow \text{उत्पाद}$

$$\text{वेग या दर} = k[A]^0 = k$$

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

प्रथम कोटि की अभिक्रिया (First order Reaction)

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

अभिक्रिया $A \rightarrow \text{उत्पाद}$

$$\text{दर} = k[A]^1 = k[A]$$

प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग अभिकारकों के सांद्रण के समानुपाती है,

द्वितीय कोटि की अभिक्रिया (Second order Reaction)

ऐसी अभिक्रिया जिसमें अभिक्रिया की कोटि 2 होती है,

अभिक्रिया $2A \rightarrow \text{उत्पाद}$ या $A+B \rightarrow \text{उत्पाद}$

$$\text{दर} = k[A]^2 \quad \text{या} \quad \text{दर} = k[A][B]$$

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

Teacher's Signature.....

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए समाकलित वेग समीकरण

अभिक्रिया $R \rightarrow P$

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

$$\text{या } \frac{-d[R]}{dt} = k$$

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

दोनों तरफ समाकलन करने पर

$$R = -kt + I \quad \text{--- (i) } \left[\int dx = x \right]$$

जहाँ I समाकलन स्थिरांक है,

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

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

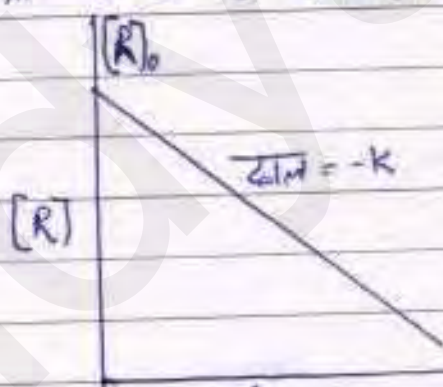
$$[R]_0 = -k \times 0 + I$$

$$[R]_0 = I \quad \text{--- (ii)}$$

समी (i) में I का मान रखने पर

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

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



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

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

Teacher's Signature.....

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए समाकलित वेग समीकरण

अभिक्रिया $R \rightarrow P$

$$\text{वेग } \frac{-d[R]}{dt} = k[R]^1$$

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

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

दोनों तरफ समाकलन करने पर

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

I = समाकलन स्थिरांक

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

समी (i) 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 (i) में रखने पर

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

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

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

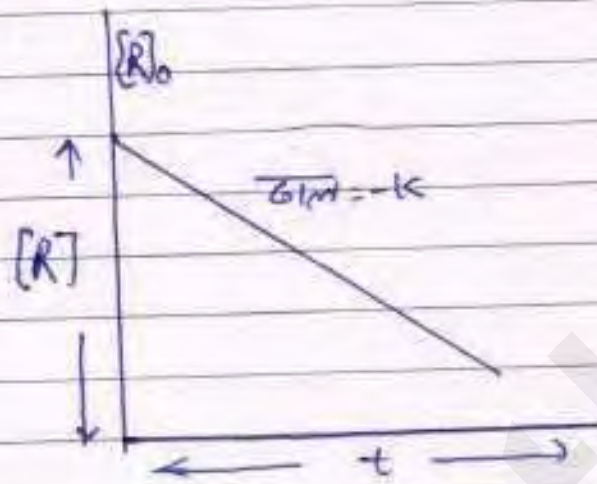
$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]} \quad \text{--- (iv)}$$

(\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.....

समी (iii) रेखा का समीकरण $y = mx + c$ के समतुल्य है।
 यदि $x_n [R]$ 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 सांद्रता a mole/litre तथा
 t समय पश्चात् इसके x मोल उत्पादों में परिवर्तित हो
 जाते हैं, तो

$$[R]_0 = a \text{ mole/litre} \quad [R] = (a-x) \text{ mole/litre}$$

इन मानों को समी. (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 _____

आभिक्रिया की अर्धायु (Half life of Reaction)

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

शून्य कोटि आभिक्रिया के लिए अर्धायु -

शून्य कोटि आभिक्रिया 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 $t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k}$

अर्थात् शून्य कोटि की आभिक्रिया में $t_{1/2}$ अभिकारक की प्रारम्भिक सांद्रता के समानुपाती तथा वेग स्थिरांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

Teacher's Signature.....

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए अर्धायु (Half life of a first order Reaction)

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

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

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

अतः

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

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

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \times 0.3010 \quad (\log 2 = 0.3010)$$

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

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

अभिक्रिया दर की ताप पर निर्भरता

आधिक्यश अभिक्रियाओं में ताप बढ़ाने और पर अभिक्रिया के वेग में वृद्धि होती है, इसे ताप गुणांक के रूप में व्यक्त करते हैं,

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

Teacher's Signature.....

आभिक्रिया दर का संघट्ट सिद्धान्त (Collision Theory of Reaction Rate)

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

इस सिद्धान्त के महत्वपूर्ण बिन्दु निम्नलिखित हैं।

- (1) अभिकारक अणुओं के आपस में टकराने के कारण ही रासायनिक आभिक्रिया होती है।
- (2) रासायनिक परिवर्तन में अभिकारक अणुओं के मध्य होने वाली संघट्ट या टक्करें प्रभावी नहीं होती हैं, टक्करों की कुल संख्या के एक निश्चित अंश द्वारा ही प्रभावी टक्करें होती हैं, 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 दैहलीज 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 परिवर्तित कर देती है, सक्रियण ऊर्जा कहलाती है।

सक्रियण ऊर्जा = दैहलीज 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 स्थिरांक से अभिक्रिया कोटि की पहचान कीजिए

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

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

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

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

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

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

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

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

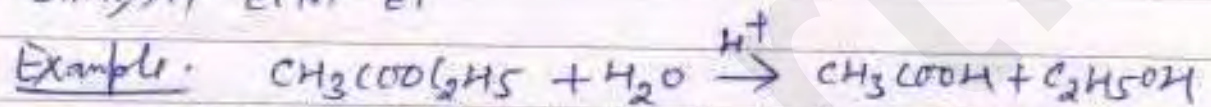
Q.7 दर्शाइये कि प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए अधिसु स्थिरांक होते हैं अर्थात् आधिकारकों की प्रारम्भिक सांद्रता पर निर्भर नहीं होती है,

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. द्वयम प्रथम कोटि अभिक्रिया को उदाहरण सहित समझाइये।

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



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 सांद्रता लेश मात्र ही बदलती है।

$$\text{अभिक्रिया वेग} = k[\text{CH}_3\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)]$$

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

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

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

- (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 जात करें

- (1) अवकाश वेग समीकरण लिखिए ?
- (2) B की सांद्रता तीन गुना करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा ?
- (3) A तथा B दोनों की सांद्रता 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) 200s^{-1}
- (B) 2min^{-1}
- (C) 4yr^{-1}

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

Q.16