



टिप्पणियाँ

14

रासायनिक बलगतिकी

आप जानते हैं किसी प्रक्रिया में गिब्स ऊर्जा परिवर्तन के ज्ञान से आप बता सकते हैं कि वह प्रक्रिया होगी अथवा नहीं। लेकिन गिब्स ऊर्जा की कमी अभिक्रिया की गति के बारे में कोई संकेत नहीं देती है। उदाहरण के लिए, हाइड्रोजन और ऑक्सीजन के बीच की अभिक्रिया से जल का बनना बहुत ही संभावित है परन्तु यह अभिक्रिया अत्यन्त धीमी है। यहाँ तक कि हाइड्रोजन और ऑक्सीजन को मिला करके एक ही पात्र में बहुत दिनों तक भी रखा जाए तो भी इसमें जल का बनना दिखाई नहीं देता है। दूसरी ओर, ऐसी अभिक्रियाएँ भी हैं जो तत्काल होती हैं। उदाहरण के लिए, जब HCl को AgNO_3 में मिलाया जाए तो AgCl का अवक्षेप तत्काल बनता है। इस पाठ में हम अभिक्रियाओं की गति अथवा उनके होने की दर के बारे में अध्ययन करेंगे जो न तो बहुत धीमी और न ही बहुत तेज गति से होती हैं। हम उन कारकों का भी अध्ययन करेंगे जो अभिक्रिया की दर को प्रभावित करते हैं।



उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप:

- रासायनिक अभिक्रिया के दर की व्याख्या कर सकेंगे,
- औसत दर और तात्कालिक दर में अंतर कर सकेंगे,
- विभिन्न अभिकारकों और उत्पादों की सांद्रता में परिवर्तन होने के साथ औसत तथा तात्कालिक दरों में संबंध बता सकेंगे,
- अभिक्रिया की दर प्रभावित करने वाले कारकों की व्याख्या कर पायेंगे,
- अभिक्रिया की कोटि और अणुसंख्यता को परिभाषित कर पायेंगे,
- कोटि तथा अणुसंख्यता में भेद कर पायेंगे,
- प्रथम कोटि की अभिक्रिया के नियमों की व्युत्पत्ति कर पायेंगे और प्रथम कोटि की अभिक्रिया की अर्ध आय को परिभाषित कर सकेंगे,



टिप्पणियाँ

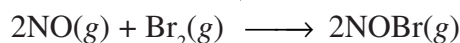
- प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्ध आयु एवं दर स्थिरांक के संबंधों की व्युत्पत्ति कर पायेंगे,
- संबंधों पर गणितीय प्रश्न हल कर सकेंगे,
- अभिक्रिया दर के संघटन सिद्धांत की व्याख्या कर सकेंगे,
- अभिक्रिया की दर पर ताप के प्रभाव की व्याख्या कर पायेंगे, और
- अर्हेनियस समीकरण और सक्रियण ऊर्जा की व्याख्या कर पायेंगे।

14.1 रासायनिक अभिक्रिया की दर

जब अभिकारकों को अभिक्रिया कराने के लिए मिलाया जाता है, प्रारंभ में उत्पाद नहीं होता है, जैसे-जैसे समय बीतता है उत्पादों की सांद्रता बढ़ने लगती है और अभिकारकों की सांद्रता घटने। किसी अभिक्रिया दर को उसमें होने वाले अभिकारकों (या उत्पादों) की सांद्रता में परिवर्तन की दर से प्रकट किया जाता है।

$$\begin{aligned} \text{रासायनिक अभिक्रिया की दर} &= \frac{\text{सांद्रता में परिवर्तन}}{\text{बीता हुआ समय}} = \frac{\text{मोल प्रति लीटर}}{\text{सेकण्ड}} \\ &= \frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \end{aligned}$$

आइए निम्नलिखित रासायनिक अभिक्रिया पर विचार करें



इस अभिक्रिया की दर विभिन्न समय अंतरालों में NOBr की मोलर सांद्रता में वृद्धि का मापन करके ज्ञात की जा सकती है।

आइए देखें, हम इस अभिक्रिया को कैसे प्रकट कर सकते हैं? आप जानते हैं कि किसी पदार्थ की मोलर सांद्रता उस पदार्थ को वर्गाकार कोष्ठक में रखकर प्रकट की जाती है।

उदाहरण के लिए, [NOBr], NOBr की मोलर सांद्रता प्रकट करता है।

मान लीजिए कि [NOBr]₁, t₁ समय पर सांद्रता है और [NOBr]₂, t₂ समय के बाद सांद्रता है

तब, मोलर सांद्रता में परिवर्तन = [NOBr]₂ - [NOBr]₁ = Δ[NOBr]

परिवर्तन के लिए आवश्यक समय = t₂ - t₁ = Δt

यहाँ, Δ का अर्थ है अमुक मात्रा में परिवर्तन

$$\text{इसलिए, NOBr निर्माण की दर} = \frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t}$$

यह व्यंजक NOBr के पदों में अभिक्रिया की दर देता है।

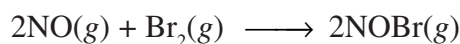
यदि NO या Br₂ की मोलर सांद्रता के घटने का मापन किया जाता है तो अभिक्रिया की दर NO के सापेक्ष में ऐसे लिख सकते हैं

$$\text{दर} = \frac{-\Delta[\text{NO}]}{\Delta t}$$

$$\text{और Br}_2 \text{ के सापेक्ष में ऐसे, दर} = \frac{-\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

इसलिए, अभिक्रिया की दर को या तो अभिकारकों या उत्पादों के पदों में दर्शाया जा सकता है। हमने उपरोक्त अभिक्रिया में पाया कि NO के दो मोल, Br₂ के एक मोल से अभिक्रिया करते हैं। इसलिए NO की सांद्रता एक निश्चित समय में Br₂ की अपेक्षा दोगुनी होगी। इसलिए, विभिन्न अभिकारकों या उत्पादों की दरों को समान करने के लिए दर व्यंजक को संतुलित रासायनिक समीकरण में स्टॉकियोमिति गुणांक से भाग करते हैं।

उदाहरण के लिए, समीकरण में



अभिकारकों और उत्पादों के सापेक्ष अभिक्रिया दर इस प्रकार लिखी जाती है

$$\text{अभिक्रिया की दर} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

14.2 औसत दर और तात्कालिक दर

किसी अभिक्रिया की दर उसके अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर करती है। जैसे-जैसे अभिक्रिया आगे बढ़ती है, अभिकारकों का व्यय होता है और उनकी सांद्रता समय के साथ घटती है। इसलिए, पूरी अभिक्रिया के दौरान अभिक्रिया की दर स्थिर नहीं रहती।

अभिक्रिया दर को इस प्रकार, $\frac{\Delta[\text{सांद्रता}]}{\Delta t}$ देने पर यह औसत दर प्राप्त होती है।

उदाहरण के लिए, $\frac{\Delta[\text{NOBr}]}{\Delta t}$ अभिक्रिया की औसत दर देती है। किसी विशेष समय पर अभिक्रिया की दर तात्कालिक कहलाती है, तात्कालिक दर को दर्शाने के लिए हम Δt को शून्य के करीब या बहुत ही छोटा दर्शाते हैं।

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[\text{NOBr}]}{\Delta t} = \frac{d[\text{NOBr}]}{dt}$$

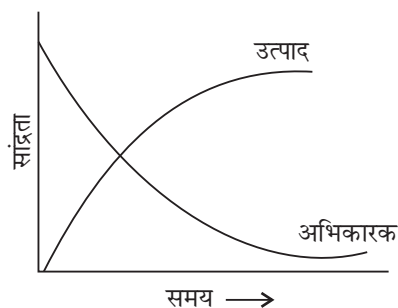
जब, अभिकारकों या उत्पादों की सांद्रता का समय के साथ ग्राफ खींचा जाता है तो वह नीचे दिये चित्र के अनुसार बनता है।



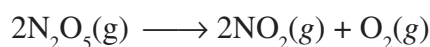
टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ



अभिक्रिया के लिए,



$$\text{औसत अभिक्रिया दर} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{और तात्कालिक दर} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

14.3 अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक

रासायनिक अभिक्रिया की दर निम्नलिखित कारकों द्वारा प्रभावित होती है:

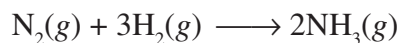
- अभिकारकों की सांद्रता:** साधारणतया अभिक्रिया की दर अभिकारकों की सांद्रता बढ़ने से बढ़ती है।
- ताप:** अभिक्रिया तेजी से होती है जब ताप बढ़ता है।
- उत्प्रेरक की उपस्थिति:** एक उत्प्रेरक स्वयं न खर्च होते हुए अभिक्रिया की दर बढ़ाता है।

उदाहरण

- (i) हाइड्रोजन तथा ऑक्सीजन अभिक्रिया करके पानी बनाते हैं और यह अभिक्रिया अत्यंत धीमी है। किन्तु जब प्लेटिनम को उत्प्रेरक के रूप में प्रयुक्त करते हैं तो अभिक्रिया बहुत तेज होती है।

आप इस पाठ के निम्न अनुच्छेदों में उत्प्रेरक के प्रभाव को विस्तार से पढ़ेंगे।

उदाहरण 14.1: नीचे दी गई अभिक्रिया की औसत और तात्कालिक दर प्रकट कीजिए



- इन पदों में (i) NH_3 के निर्माण की दर (ii) N_2 लोप होने की दर
(iii) H_2 के लोप होने की दर

विभिन्न व्यंजकों को लिखिए।

हल: तीन दरों के लिए व्यंजक इस प्रकार हैं:

$$\text{NH}_3 \text{ की औसत निर्माण दर} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

$$\text{N}_2 \text{ की लोप होने की औसत दर} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{H}_2 \text{ की लोप होने की औसत दर} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{NH}_3 \text{ की तात्कालिक निर्माण दर} = \frac{d[\text{NH}_3]}{dt}$$

$$\text{N}_2 \text{ की तात्कालिक लोप पर} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt}$$

$$\text{H}_2 \text{ की तात्कालिक लोप पर} = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

तीनों दरों को बराबर करने के लिए समीकरण में तत्संबंधी पदार्थों के गुणांकों द्वारा विभाज्य कीजिए

$$\text{औसत दर} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{तात्कालिक दर} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$



पाठगत प्रश्न 14.1

1. मैग्नीशियम और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के बीच की अभिक्रिया की दर को प्रकट करने के लिए निम्नलिखित इकाइयों में से कौन सी इकाई प्रयुक्त की जा सकती है?

- (a) $\text{cm}^{-3} \text{ s}$
- (b) $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- (c) $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- (d) $\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$

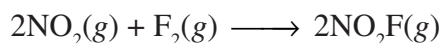


टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

2. निम्नलिखित अभिक्रिया के लिए,



पदों में अभिक्रिया की औसत दर के लिए व्यंजक लिखिए:

- (क) NO_2F की निर्माण दर
 (ख) NO_2 के लोप होने की दर
 (ग) F_2 के लोप होने की दर
 (घ) उत्पाद के निर्माण की तुल्यांक दर और अभिकारकों के लोप होने की तुल्यांक दर।
3. उपरोक्त अभिक्रिया में अभिकारकों के लोप और उत्पादों के निर्माण की तात्कालिक दर को प्रकट कीजिए।
4. जब तंत्र का आयतन बढ़ाया जाता है तो अभिक्रिया $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ बहुत धीरे-धीरे होती है क्यों? समझाइए।

14.4 सांद्रता पर अभिक्रिया दर की निर्भरता

यदि हम किसी रासायनिक अभिक्रिया का अधिक समय तक अवलोकन करें तो हम पाते हैं कि इसकी दर अभिकारकों की खपत के साथ कम होती जाती है। हम कह सकते हैं कि अभिक्रिया की दर अभिकारकों की सांद्रता से संबंधित है। दर अभिकारकों की सांद्रता पर लगाये गये किसी घात के सीधे समानुपाती होती है।

उदाहरण के लिए, अभिक्रिया पर विचार करें



जहाँ a और b संतुलित समीकरण में क्रमशः A और B के गुणांक हैं:

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

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

जहाँ पर k समानुपाती स्थिरांक है।

उपरोक्त समीकरण अभिक्रिया के लिए 'दर नियम' के रूप में जाना जाता है।

अभिक्रिया की दर और अभिकारकों की सांद्रता के बीच के गणितीय संबंध को दर नियम परिभाषित किया जाता है।

यह ध्यान देना आवश्यक है कि x और y कोई जरूरी नहीं है कि वे अभिक्रिया में A और B के इस रससमीकरणमितीय गुणांक के बराबर ही हों। स्थिरांक k दर नियम में स्थिरांक है। आंकिक

दृष्टि से यह अभिक्रिया के दर के बराबर होगा यदि सभी सांद्रताओं का मान एक लिया गया हो।

$$\text{दर} = k [1]^x [1]^y$$

$$\therefore \text{दर} = k$$

इसका अर्थ यह है कि k को बड़ा मान अभिक्रिया के तेज होने और छोटा मान अभिक्रिया के धीमा होने का संकेत करता है। प्रत्येक अभिक्रिया का अपना विशिष्ट दर स्थिरांक होता है, उसका मान ताप पर निर्भर करता है परन्तु अभिकारकों की सांद्रता से स्वतंत्र है।



टिप्पणियाँ

14.5 अभिक्रिया की कोटि

14.5.1 अभिक्रिया की कोटी

दर व्यंजक में सांद्रता पद पर जिन घातों को उठाया जाता है वह एक विशिष्ट अभिकारक के सापेक्ष उस अभिक्रिया की कोटि बताता है।

दर नियम में,

$$\text{दर} = k [A]^x [B]^y$$

x और y के मान क्रमशः अभिकारकों A और B के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि हैं। घातों का योग $x + y$ अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि को दर्शाता है।

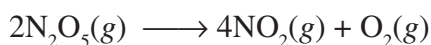
उदाहरण के लिए अभिक्रिया में $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g)$

प्रयोग से दर नियम इस प्रकार पाते हैं:

$$\text{दर} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^1$$

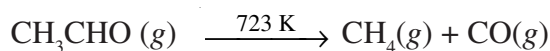
यहाँ पर NO के सापेक्ष अभिक्रिया कोटि 2 और O_2 के सापेक्ष 1 है। घातों के योग को अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि माना जाता है। उपरोक्त उदाहरण में यह $2+1=3$ है।

यह याद रखना चाहिए कि अभिक्रिया की दर प्रयोग द्वारा निकाली जानी चाहिए और केवल संतुलित समीकरण में गुणांकों से इसे नहीं निकाला जा सकता।



सम्पूर्ण कोटि एक है और यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 हो सकती है इन्हें क्रमशः शून्य कोटि, प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि, तृतीय कोटि कहा जाता है। अभिक्रिया की कोटि भिन्न भी हो सकती है, उदाहरण के लिए इथेनाल का मीथेन और कार्बन मोनोऑक्साइड में वियोजन।



प्रयोग से निम्नलिखित दर नियम मिलता है:

$$\text{दर} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$



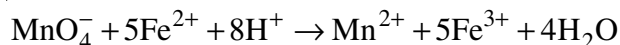
टिप्पणियाँ

14.5.2 अभिक्रिया की दर और दर स्थिरांक के बीच अंतर

अभिक्रिया की दर	दर स्थिरांक
1. यह एक गति है जिस पर अभिकारकों का उत्पादों में परिवर्तन होता है। इसको अभिकारकों की सांद्रता में कमी की गति या उत्पादों की सांद्रता में वृद्धि की गति के रूप में मापा जाता है।	यह दर नियम में समानुपाती स्थिरांक है और यह अभिक्रिया की गति दर के बराबर होता है जब प्रत्येक अभिकारक की सांद्रता 1 है।
2. यह अभिकारकों की प्रारंभिक सांद्रता पर निर्भर करती है।	यह अभिकारकों की प्रारंभिक सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है और स्वतंत्र होता है।

14.5.3 अभिक्रिया की आणविकता

जब अभिकर्मकों को आणविक स्तर पर मिश्रित किया जाता है तो अभिक्रिया होती है। यह मिश्रण आणविक टकराव से होता है। संतुलित रासायनिक समीकरण, आणविक स्तर पर किस प्रकार अभिक्रिया हुई है का, सदैव सही तस्वीर नहीं देती है। निम्नलिखित अभिक्रिया में



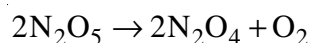
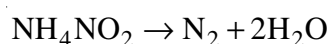
प्रत्यक्ष में 14 आयोनिक स्पशीजो को टकराना चाहिए। लेकिन, प्रयोगिक रूप में 3 कणों से अधिक का टकराना प्रयोगात्मक शून्य होता है। इसलिए यह अभिक्रिया बहुत से चरणों में होती है प्रत्येक में 3 स्पशीज से अधिक में टकराव नहीं होता है। इसी अभिक्रियायें संकुल अभिक्रिया कहलाती है और प्रत्येक चरण प्रारम्भिक अभिक्रिया चरण कहलाता है। कुछ अभिक्रियायें एकल चरण में होती हैं और ऐसी अभिक्रियाओं साधारण अभिक्रियायें कहलाती है।

प्रारम्भिक अभिक्रिया चरण में भाग लेने वाले अणुओं, परमाणुओं या आयनों की संख्या आणविकता होती है।

आणविकता अभिक्रिया की अभिलाक्षणिक गुणधर्म होते हैं और अभिक्रियायों का उनकी आणविकता के अनुसार वर्गीकरण किया जाता है।

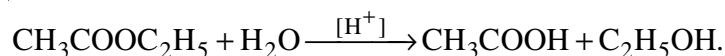
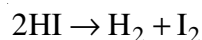
(i) एक आणविक अभिक्रियाएं

ये वो अभिक्रियाएं होती हैं जिनकी आणविकता एक होती है। उदाहरण के लिए



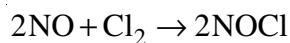
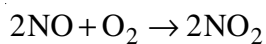
(ii) द्वि आणविक अभिक्रियाएं

ये वे अभिक्रियाएं होती हैं जिनकी आणविकता दो के बराबर होती हैं उदाहरण के लिए



(iii) त्रि आणविक अभिक्रियाएं

ये वे अभिक्रियाएं होती हैं जिनकी आणविकता तीन बराबर होती है। उदाहरण के लिए



आणविक अभिक्रियाएं विरले होती हैं क्योंकि तीन अणुओं के टकराने की सम्भावना बहुत कम होती है। अधिकांश अभिक्रियाएं एक आणविकता पूर्ण संख्या 1, 2 या 3 होती हैं। यह कभी शून्य, अंश या 3 से अधिक नहीं होती है।



टिप्पणियाँ

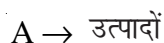
14.5.4 आणविकता एवं कोटि के बीच अंतर

कोटि	आणविकता
1. किसी अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 या 2.5 भी हो सकती है।	1. आणविकता केवल 1, 2 या 3 हो सकती है। यह शून्य या भिन्नात्मक नहीं हो सकता।
2. यह प्रायोगिक मात्रा है।	2. यह सैद्धांतिक मात्रा है जो अभिक्रिया क्रियाविधि पर निर्भर करता है।
3. यह सामान्य एवं जरूरत अभिक्रियाओं के लिए प्रयुक्त होता है।	3. यह केवल सामान्य अभिक्रिया के लिए प्रकृति होता है।

14.5.5 शून्य कोटि अभिक्रियाएं

शून्य कोटि की अभिक्रियाएं वे होती हैं जिनका पर सांद्रता की शून्य घात के अनुपातिक होता है। अर्थात् दर अभिकर्मक की सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है।

निम्न अभिक्रिया के सोचे



क्योंकि अभिक्रिया की कोटि शून्य है, इसके अवकलन समीकरण होगा

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

यदि किसी को घात को शून्य तक बढ़ाया जाए वह 1 के बराबर होता है।

$$\text{दर} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \quad (1)$$

चरों को अलग करने के बाद

$$d[\text{A}] = -kdt \text{ हमें प्राप्त होता है}$$



टिप्पणियाँ

दो तरफ समाकलित करने पर

$$\int d[A] = -k \int dt$$

$$[A] = -kt + I \quad (2)$$

यहाँ पर $[A]$ समय t पर A की सांद्रता है और I समाकलित का स्थिरांक है। इसे प्रारम्भिक शर्तों से निकाला जा सकता है। जब $t = 0$, $[A] = [A]_0$, यहाँ पर $[A]_0$ अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता है। समीकरण (2) में प्रतिस्थापित करने पर

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

$$\therefore [A]_0 = I \quad (3)$$

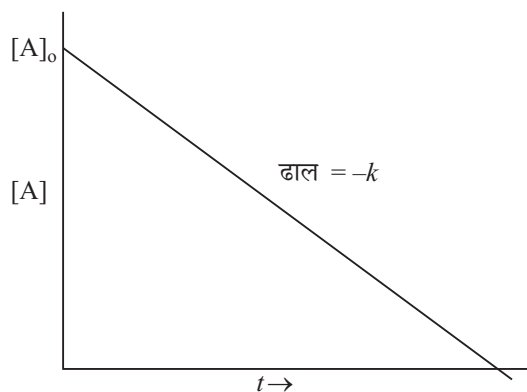
I का मान समीकरण (2) में प्रतिस्थापित करने पर

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad (4)$$

यह समीकरण शून्य अभिक्रिया के लिए समाकलित पर समीकरण है। यह समीकरण एक रेखीय समीकरण के रूप में होती है।

$$y = mx + c$$

यदि $[A]$ को t के फलन के रूप में निरूपित किया जाए तो यह निरूपण एक सरल रेखा आरेख जिसमें समान अंतःखंड $[A]_0$ तथा ढलान $-k$ के बराबर होता है।



चित्र 14.1 शून्य फलन के लिए सांद्रता तथा समय के बीच आरेख

k की इकाई

समीकरण (4) को इस प्रकार पुनः व्यवस्थित करने पर

$$kt = [A]_0 - [A]$$

$$\text{या } k = \frac{[A]_0 - [A]}{t} = \frac{\text{सांद्रता}}{\text{समय}} \quad (5)$$

$$= \text{सांद्रता} \text{ समय}^{-1} = \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

अर्धआयु काल

इस समय के दौरान अभिकर्मक की प्रारम्भिक मात्रा का आधा अभिक्रिया करता है। इसे $t_{1/2}$ या $t_{0.5}$ दर्शाते हैं। यह अर्ध परिवर्तन काल भी कहलाता है। इसे समीकरण (4) के द्वारा प्राप्त किया जा सकता है। इसे पुनः व्यवस्थित करने पर, हमें प्राप्त होता है।

$$kt = [A]_0 - [A]$$

$$t = \frac{[A]_0 - [A]}{k} \quad (6)$$

जब $t = t_{1/2}$, $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$

अर्थात् अर्ध आयु काल के बाद आधा अन्य अभिकर्मक क्षय हो जाता है। आधा अभिकर्मक भी बिना अभिक्रिया के शेष रह जाता है या $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$.

समीकरण (6) में रखने पर

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

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad (7)$$

इस प्रकार शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए अर्ध आयु काल अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता $[A]_0$ पर निर्भर करता है और ऊपर दी गई समीकरण से

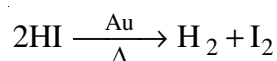
$$t_{1/2} \propto [A]_0$$

अर्ध आयु काल सीधे रूप में अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता के अनुपातिक होता है।

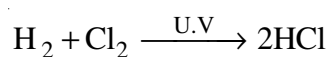
आइए, शून्य कोटि अभिक्रियाओं के उदाहरण द्वारा समझें

कुछ अभिक्रियायें निश्चित शर्तों के साथ शून्य कोटि दर्शाती हैं

(1) उच्च दाब पर स्वर्ण उत्प्रेरक के पृष्ठ पर HI का विघटन



(2) H_2 और Cl_2 के प्रकाशकीय रासायनिक संयोजन से HCl का बनना जब पानी के ऊपर एकत्र किया जाता है।



(3) जब एन्जाइम अभिक्रियाएं की सांद्रता एन्जाइम की सांद्रता की तुलना में उच्च होती है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

उदाहरण 14.2: शून्य कोटि अभिक्रिया का दर स्थिरांक 2.4×10^{-3} मोल $L^{-1}s^{-1}$ है। यदि अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता 1.2×10^{-2} मोल L^{-1} हो तो अभिक्रिया की अर्ध आयु क्या होगी।

हल

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

अभिकर्मक की प्रारम्भिक सांद्रता $[A]_0 = 1.2 \times 10^{-2}$ मोल L^{-1} और $k = 2.4 \times 10^{-3}$ मोल $L^{-1}s^{-1}$ दी हुई है

$$\begin{aligned} \therefore t_{1/2} &= \frac{1.2 \times 10^{-2} \text{ mol } L^{-1}}{2 \times 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol } L^{-1}s^{-1}} \\ &= 2.5 \text{ s.} \end{aligned}$$

14.6 दर स्थिरांक की इकाइयाँ

शून्य कोटि के लिए:

$$\text{दर} = k [A]^0$$

$$\text{दर} = k$$

अभिक्रिया की दर की इकाई $\text{mol } L^{-1} s^{-1}$ है। शून्य कोटि के लिए k की इकाई वही होती है जो k की है।

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए

$$\text{दर} = k [A]^1$$

$$\frac{\text{mol } L^{-1}}{s} = k \text{ mol } L^{-1}$$

$$k = s^{-1}$$

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक की इकाई s^{-1} है।

द्वितीय कोटि अभिक्रिया के लिए

$$\text{दर} = k [A]^2$$

$$\frac{\text{mol } L^{-1}}{s} = k (\text{mol } L^{-1})^2$$

इसलिए

$$k = \text{mol}^{-1} L s^{-1}$$

सामान्यतया किसी n कोटि के लिए दर स्थिरांक, k की इकाई इस प्रकार दी जाती है,

$$k = (\text{mol } L^{-1})^{1-n} s^{-1}$$



टिप्पणियाँ

14.6.1 शून्य कोटि की अभिक्रिया

शून्य कोटि अभिक्रियाएँ वे होती हैं जिनमें $n = 0$ होता है। यहाँ दर, अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर नहीं होती है। ऐसी अभिक्रियाएँ बहुत असामान्य हैं। इसका एक उदाहरण है अमोनिया का प्लेटिनम अथवा टंगस्टन धातु सतह पर विघटन। अमोनिया के उच्च दाब पर अमोनिया जिस दर से विघटित होती है वह उसकी सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है, विघटन दर समान रहती है।

14.6.2 प्रथम कोटि की अभिक्रिया

हम इस पर विचार करेंगे कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक कैसे ज्ञात किया जाता है। प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए यह समीकरण हमें बतलायेगा कि समय के साथ कैसे सांद्रता परिवर्तन होता है। फिर प्रागुक्ति की गई विभिन्नता को प्रायोगिक आंकड़ों से तुलना करके अभिक्रिया की कोटि प्राप्त कर ली जाती है।

आइए इस, अभिक्रिया $A \longrightarrow$ उत्पाद, के लिए

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

$$\text{दर} = \frac{-d[A]}{dt} = k_1[A]$$

यहाँ पर k_1 दर स्थिरांक है,

दर व्यंजक को पुनः व्यवस्थित करने पर, हम पाते हैं

$$\frac{-d[A]}{[A]} = k_1 dt$$

दोनों तरफ का समाकलन करने पर, हम पाते हैं

$$-1 \ln [A] = k_1 t + \text{स्थिरांक}$$

यहाँ प्रारंभिक स्थितियों से स्थिरांक ज्ञात किया जा सकता है मान लीजिए $[A]_0, [A]$ की सांद्रता है जब $t = 0$ या दर = $-1 \ln [A] = -1 \ln [A]_0$

या स्थिरांक = $-1 \ln [A]_0$

स्थिरांक का मान समीकरण में रखने पर

$$-1 \ln [A] = k_1 t - 1 \ln [A]_0$$

या $-1 \ln [A] + 1 \ln [A]_0 = k_1 t$

या $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t$

$$\text{दर स्थिरांक, } k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$



टिप्पणियाँ

हम इसको आधार $\log 10$ में परिवर्तित कर सकते हैं

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$\frac{k_1 t}{2.303} = \log [A]_0 - \log [A]$$

$$-\frac{k_1 t}{2.303} = \log [A] - \log [A]_0$$

$$\log [A] = -\left(\frac{k_1}{2.303}\right)t + \log [A]_0$$

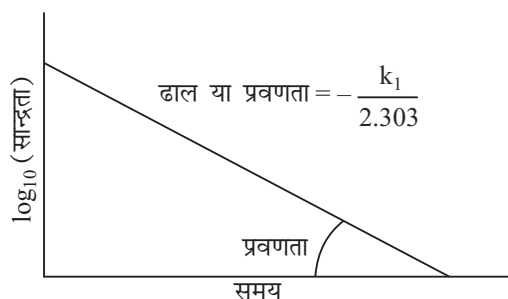
k_1 की इकाई = समय⁻¹

इस समीकरण का वही रूप है जो एक सीधी रेखा के समीकरण का होता है।

$$y = mx + c$$

जहाँ m ढलान है और c अंत खंड है। यदि हम $\log_{10} [A]$ vs t , को आरेखित करें तो यह एक सीधी रेखा देगा जिसका ढलान $-\frac{k_1}{2.303}$ के बराबर होगा। तब स्थिरांक k_1 को ढलान से परिकलित

किया जा सकता है जैसा कि चित्र 14.2 में दर्शाया गया है।



चित्र 14.2: प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए समय के विरुद्ध \log (सांद्रता) का ग्राफ

14.6.3 अर्ध-आयु काल

किसी अभिक्रिया को अर्ध-चरण अवस्था तक पहुंचने में जो समय लगता है यानी जब अभिकारक की प्रारंभिक मात्रा का आधा अभिक्रिया कर चुकता है तो उसको अभिक्रिया का **अर्ध-आयु** काल कहते हैं। इसका $t_{1/2}$ अथवा $t_{0.5}$ से संकेतन किया जाता है। अब आइए देखें कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया की अर्ध-आयु कैसे परिकलित की जाती है।

आप जानते हैं कि

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$$

जहाँ $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$ (अधिकारको की प्रारंभिक सांद्रता आधी हो जाती है)

तब

$$t = t_{1/2} \text{ (अर्ध-आयु काल)}$$

अतः हम पाते हैं:

$$\ln \left\{ \frac{[A]_0}{2} \right\} = \ln[A]_0 - k_1 t_{1/2}$$

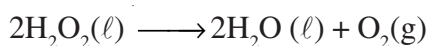
या
$$\ln \left\{ \frac{[A]_0}{2} \right\} - \ln[A]_0 = -k_1 t_{1/2}$$

या
$$\ln \frac{1}{2} = -k_1 t_{1/2}$$

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

आप देखेंगे कि अर्ध-आयु काल सांद्रता से अप्रभावित है।

उदाहरण 14.3: हाइड्रोजन पर ऑक्साइड का पानी और ऑक्सीजन में विघटन



प्रथम कोटि की अभिक्रिया है जिसका दर स्थिरांक 0.0410 प्रति मिनट है यदि हम 0.20 M H_2O_2 के विलयन से प्रारंभ करें तो 10 मिनट बाद इसकी सांद्रता क्या होगी?

हल: प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए हमारे पास यह समीकरण है

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

इसको \log_{10} में परिवर्तन करने पर

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

यदि 10 मिनट के बाद $[A] = x$, हो तो k और t के मानों को प्रतिस्थापित करने पर हम पाते हैं



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

$$0.0410(\text{min}^{-1}) = \frac{2.303}{10(\text{min})} \log \frac{0.20}{x}$$

या

$$\log \frac{0.20}{x} = \frac{10(\text{min})(0.0410 \text{ min}^{-1})}{2.303} = 0.178$$

प्रतिलघुगुणक (Anti log) लेने पर

$$\frac{0.20}{x} = \text{antilog } 0.178 = 1.51$$

हल करने पर

$$x = \frac{0.20}{1.51} = 0.132 \text{ मोल प्रति लीटर}$$

उदाहरण 14.4: उदाहरण 16.2 में यदि हम 0.50 M की प्रारंभिक सांद्रता से प्रारंभ करें तो सांद्रता को गिरकर 0.10 M होने में कितना समय लगेगा?

हल: हमें वह समय निकालना है जिसमें H_2O_2 की सांद्रता को 0.5M से 0.1 M तक आने में लगेगा। हम समीकरण पाते हैं,

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

k , $[A]_0$ और $[A]$ के मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें मिलता है

$$0.0410 \text{ प्रति मिनट} = \frac{2.303}{t} \log \frac{0.50}{0.10}$$

$$t = \log 5 \times \frac{2.303}{0.0410 \text{ मिनट}^{-1}} = \frac{0.699 \times 2.303}{0.041} \text{ मिनट}$$

या

$$t = 39 \text{ मिनट}$$

उदाहरण 14.5: उदाहरण 14.3 में प्रतिदर्श को विघटित होकर 50% होने में कितना समय लगेगा।

हल: जब आधा प्रतिदर्श विघटित होता है तो हमें मिलता है

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

$k = 0.0414 \text{ min}^{-1}$ के मान को रखने पर हमें मिलता है।

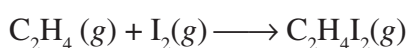
$$t = \frac{0.693}{0.0414} \text{ मिनट} = 16.9 \text{ मिनट}$$



पाठगत प्रश्न 14.2

1. किसी अभिक्रिया, $A \longrightarrow$ उत्पाद की दर 1.0×10^{-3} मोल प्रति लीटर है। यदि A की सांद्रता = $0.020M$ हो तो दर स्थिरांक k क्या है, यदि अभिक्रिया
(क) शून्य कोटि की हो
(ख) प्रथम कोटि की हो

2. नीचे दी हुई अभिक्रिया



के दर समीकरण इस प्रकार हैं

$$\text{दर} = k [C_2H_4(g)] [I_2(g)]^{3/2}$$

- (क) प्रत्येक अभिकारकों के संबंध में अभिक्रिया की कोटि क्या है?
 - (ख) अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि क्या है?
 - (ग) यदि सांद्रता का मापन $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ में किया जाए तो k की क्या इकाई है?
3. C_2H_5Cl के अपघटन के लिए $700K$ पर प्रथम कोटि का दर स्थिरांक 2.5×10^{-3} प्रति मिनट है। यदि प्रारंभिक सांद्रता 0.01 मोल प्रति लीटर हो तो C_2H_5Cl की सांद्रता प्रारंभिक की आधी हो जाने में कितना समय लगता है उसको परिकलित कीजिए।



टिप्पणियाँ

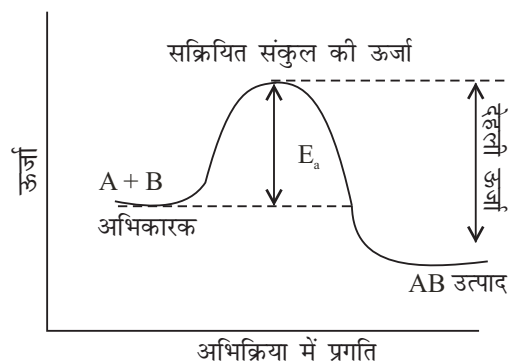
14.7 ताप पर अभिक्रिया दर की निर्भरता

आपने पहले सीखा है कि ताप के बढ़ने से अभिक्रिया की दर बढ़ती है। 10 डिग्री ताप के बढ़ने से बहुत-सी अभिक्रियाओं की दर दोगुनी हो जाती है। इस व्यवहार की हम कैसे व्याख्या कर सकते हैं।

किसी अभिक्रिया के होने के लिए यह जरूरी है कि अभिक्रिया करने वाले अणु आपस में संघट्ट करें। केवल तीव्र गतिमान अणु अर्थात्, जिन अणुओं की उच्च ऊर्जा हो वही अभिक्रिया करने में सक्षम होते हैं। संघट्टन में अभिकारी अणुओं को अभिक्रिया करने के लिए आवश्यक है कि उनकी कुछ न्यूनतम ऊर्जा हो। इसे हम **देहली ऊर्जा** कहते हैं। सभी अणु जिनकी ऊर्जा देहली ऊर्जा से अधिक होती है अभिक्रिया करने में सक्षम होते हैं। क्या होगा यदि हम उच्च ऊर्जा वाले अणुओं की संख्या में वृद्धि कर दें? अधिक अणु अभिक्रिया करेंगे। दूसरे शब्दों में अभिक्रिया की दर बढ़ेगी। इसलिए यदि हम ताप बढ़ाते हैं तो हम अभिक्रिया की दर भी बढ़ाते हैं। आइए देखें कि क्या हम इसे परिमाणात्मक ढंग से प्रकट कर सकते हैं।



टिप्पणियाँ



चित्र 14.3: एक अभिक्रिया के लिए ऊर्जा आरेख

चित्र 14.3 में एक अभिक्रिया के दौरान ऊर्जा परिवर्तन को दर्शाया गया है। क्षैतिज अक्ष अभिक्रिया की प्रगति को दर्शाता है और यह संकेत करता है कि अभिकारक अणुओं A और B के पास काफी ऊर्जा होनी चाहिए। यह सक्रियण ऊर्जा कहलाती है और स्थितिज ऊर्जा हिल पर चढ़ने के लिए सक्रिय संकुल बनाती है। सभी अभिकारी अणुओं की अपनी साधारण अवस्था में ऊर्जा देहली ऊर्जा के बराबर नहीं होती है। इसलिए कुछ निश्चित मात्रा में अतिरिक्त ऊर्जा देने की आवश्यकता होती है ताकि उनकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर हो जाए। सक्रिय संकुल की स्थितिज ऊर्जा अधिकतम होती है। (अर्थात् AB के निर्माण में)। E_a सक्रियण ऊर्जा अग्र अभिक्रिया की है तथा E_a' पश्च अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है।

आप जानते हैं कि अभिक्रिया की दर $= k$ [सांद्रता] है। यदि सांद्रता का मान एक है तब अभिक्रिया की दर स्थिरांक k के बराबर है। दर स्थिरांक, k सक्रियण ऊर्जा E_a , के परिमाण तथा परम ताप (T) पर भी निर्भर करता है, k का मान बहुत कम होता है जब E_a का मान बहुत अधिक या ताप कम होता है।

इस संबंध को हम गणितीय समीकरण से प्रकट कर सकते हैं। इस समीकरण को *अर्हेनियस समीकरण* (खोजकर्ता के नाम पर) कहते हैं। एस. अर्हेनियस समीकरण इस प्रकार है:

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

जिसमें A समानुपाती स्थिरांक है और आवृत्ति कारक के नाम से भी जाना जाता है। R गैस स्थिरांक है। k , E_a और T के बीच हम इस संबंध को कैसे उपयोग में ला सकते हैं? हम सक्रियण ऊर्जा को परिकलित कर सकते हैं, यदि हम दो भिन्न-भिन्न तापों पर दर स्थिरांक को माप सकें।

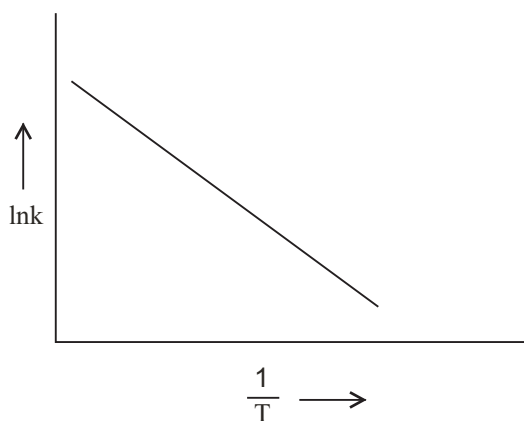
समीकरण का स्वाभाविक लघुगुणक लेने पर हम पाते हैं।

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

इस समीकरण की तुलना हम सीधी रेखा $y = mx + c$ से कर सकते हैं; जैसे

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A$$

इस प्रकार $\ln k$ का $1/T$ के विरुद्ध आलेख एक सीधी रेखा देता है जिसका ढलान बराबर है $-E_a/R$ के जिसका अंतःखंड $\ln A$ है (चित्र 14.4)।



चित्र 14.4: E_a का ग्राफीय ज्ञातन

हम सीधे परिकलन से दो तापों पर k से E_a को ज्ञात कर सकते हैं।
तापमान T_1 , पर समीकरण हो जाता है

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}$$

T_2 , पर हम लिख सकते हैं

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

k_1 को k_2 से भाग देने पर हम पाते हैं

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Ae^{-E_a/RT_1}}{Ae^{-E_a/RT_2}}$$

प्राकृतिक लघुगुणक लेने पर

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

इसे आधार 10 के लघुगुणक में परिवर्तन करने पर

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{-E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

दोनों ओर -1 से गुणा करें और प्रभाज को उलटने पर

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

यदि E_a और k अन्य ताप पर ज्ञात हों तो इस समीकरण को किसी विशिष्ट ताप पर स्थिरांक के परिकलन में प्रयुक्त किया जा सकता है।



टिप्पणियाँ



टिप्पणियाँ

उदाहरण 14.5: किसी अभिक्रिया का ताप 300K से 310 K करने पर इसका दर स्थिरांक दुगुना हो जाता है तो इसके E_a का मान क्या होना चाहिए?

हल: दिया गया है $\frac{k_2}{k_1} = 2$, $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}$

$$T_2 = 310 \text{ K}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$E_a = ?$$

हमें प्राप्त समीकरण है

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

मानों को प्रतिस्थापित करने पर हमें मिलता है

$$\log 2 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.31 \text{ JK}^{-1}} \frac{(310 - 300)\text{K}}{(310\text{K} \times 300\text{K})}$$

हल करने पर हम पाते हैं

$$E_a = 53.5 \text{ kJ}$$

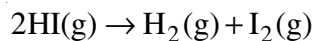
14.8 अभिक्रिया दर संघटन (टकराव) का सिद्धांत

संघटन (टकराने) सिद्धांत को गैस प्रवस्था में होने वाली अभिक्रियाओं की दरों का वर्णन करने के लिए प्रस्तुत किया। यह मुख्यतया गैसों की गणित आणविक सिद्धांत पर आधारित है। इस सिद्धांत के अनुसार

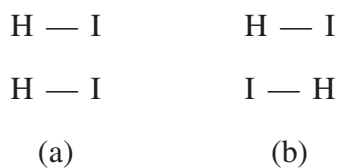
(1) एक अभिक्रिया तभी होती है जब अभिकर्मक अणुयें एक दूसरे से टकराते हैं। इसलिए अभिक्रिया की दर टकराने की आवृत्ति पर Z_{AB} (संघटन आवृत्ति) निर्भर करती है। Z_{AB} संघटन की संख्या है जिसमें दो अभिकर्मकों A और B का प्रत्येक अणु गैसीयस अभिक्रिया मिश्रण के इकाई आयतन और इकाई समय में पाये जाते हैं।

(2) सभी आणविक संघटन के रासायनिक अभिक्रिया में भाग नहीं लेते हैं। केवल प्रभावित संघटन ही रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेते हैं। प्रभावित संघटन वे होते हैं जिनकी आणविक टकराने की संयुक्त गतिज ऊर्जा अभिक्रिया की सक्रीयता ऊर्जा E_a के बराबर या अधिक होती है। एक विशेष तापमान पर अणुओं के अंश की सक्रीयण ऊर्जा E_a सबसे कम होती है उसे इस प्रकार दिया जाता है $e^{-\frac{E_a}{RT}}$

(3) अभिक्रिया के लिए केवल संघटन ही ऊर्जीय प्रभावित नहीं होता है। टकराने वाले अणुओं का दिक्विन्यास भी ऐसा होना चाहिए कि नये आवंधों को बनने में प्रोत्साहन दें। HI की विघटन अभिक्रिया पर विचार करें



उत्पाद तभी बनेगा जब दो हाइड्रोजन परमाणु एक दूसरे के पास होंगे और इसी प्रकार I के परमाणु (चित्र 14.5(a))। यह दो हाइड्रोजन और जो I के बीच नये आवंध बनने में सहायक होंगे। यदि दिक्विन्यास उचित नहीं है (चित्र 14.5(b) तो क्योंकि दो I परमाणु एक दूसरे से काफी दूर है तो नये आवंध नहीं बनेंगे। संघटन के बाद HI आणु वापिस बिना अभिक्रिया के पुनः बंध जायेगे। केवल एक निश्चित अंश ही उचित दिक्विन्यास वाले ऊर्जीय प्रभावित संघटन होंगे जिसके परिमाण स्वरूप रासायनिक अभिक्रिया होगी। इस अंश को प्राथमिकता P से दर्शाया जाता है जिन अणुओं का संघटन के समय उचित दिक्विन्यास होता है, P को प्राथमिकता कारक या त्रिविमविन्यास कारक कहते हैं।



चित्र 14.5

इन तीन कारकों को ध्यान में रखते हुए अभिक्रिया की दर को इस सम्बन्ध के द्वारा दिया जाता है।

$$\text{दर} = Z_{\text{AB}} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot P$$



पाठगत प्रश्न 14.3

1. मोटे तौर पर बहुत सी अभिकारकों की दरें 10°C ताप बढ़ाने से दुगुनी हो जाती है। व्याख्या कीजिए।
2. 288 K पर एक अभिक्रिया का दर स्थिरांक 1.3×10^{-5} लीटर प्रति मोल है जबकि 323 K पर इसका दर स्थिरांक 8.0×10^{-3} लीटर प्रति मोल है। अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा E_a क्या है?
3. जब ताप 293 K से 323 K में परिवर्तित हो जाता है तो अभिक्रिया की दर तीन गुनी हो जाती है। ऐसी अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा को परिकलित कीजिए।
4. $\text{H}_2(\text{g})$ और $\text{O}_2(\text{g})$ संघटित होकर $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ बनाती हैं जो कि ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया है। वे संघटित क्यों नहीं होते? जब किसी भी अवधिकाल के लिए साथ-साथ रखे जाते हैं।
5. प्रभावित संघटन क्या होता है?

टिप्पणियाँ





टिप्पणियाँ



आपने क्या सीखा

- किसी अभिक्रिया की दर को अभिकारक या उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन की दर से प्रकट किया जा सकता है।
- किसी अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक हैं—सांद्रता, ताप और उत्प्रेरक।
- अभिक्रिया की दर के साथ अभिकारक की सांद्रता के बीच गणितीय संबंध के रूप में दर नियम को परिभाषित किया जाता है।
- दर नियम में स्थिरांक k को दर स्थिरांक कहा जाता है। आंकिक दृष्टि से यदि सांद्रता इकाई एक हो तो यह अभिक्रिया की दर के बराबर होता है।
- दर व्यंजक में सांद्रता पदों को जिन घातों तक उठाया जाता है उनका योग अभिक्रिया की कोटि का वर्णन करता है।
- प्रथम कोटि की अभिक्रिया का दर स्थिरांक k ऐसे प्रकट किया जाता है।

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

- किसी अभिक्रिया के अर्ध-स्थिति तक पहुंचने में जो समय लगता है अर्थात् जितने समय में अभिकारक की आधी मात्रा अभिक्रिया कर जाती है, अभिक्रिया की अर्ध-आयु कहलाती है।
- संघटन सिद्धांत के अनुसार अभिक्रिया अभिक्रमको के अणुओं के टकराव के कारण होती है जब कि इनकी उचित ऊर्जा और उचित दिक्विन्यास हो।
- सक्रियण ऊर्जा E_a परिमाण और परम ताप T पर दर स्थिरांक का निर्भर होना अर्हेनियस समीकरण, $k = Ae^{-E_a/RT}$ द्वारा दिया जाता है।
- एक यौगिक के विघटन के लिए सक्रियण ऊर्जा संबंधित होती है उस अंतर के जो अभिकारकों की ऊर्जा और ऊर्जा वक्र पर अधिकतम ऊर्जा में होता है।



पाठांत प्रश्न

1. अभिक्रिया की प्रगति के विरुद्ध ऊर्जा के आरेख को आलेखित कीजिए। अग्र (E_a) और पश्च (E'_a) दोनों अभिक्रियाओं के लिए सक्रियण ऊर्जा का संकेत कीजिए।
2. अभिक्रिया $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$, के लिए यह पाया जाता है कि N_2O_5 का विघटन 0.02 मोल प्रति लीटर की दर से हो रहा है। अभिक्रिया की दर का परिकलन कीजिए जो Δt सेकेण्डों में के साथ परिभाषित किया जाता है $\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$.



टिप्पणियाँ

- किसी प्रथम कोटि की विघटन अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक 673 K पर 0.23 सेकेन्ड है। इस अभिक्रिया के लिए अर्ध समय परिवर्तन का परिकलन कीजिए।
- एक निश्चित प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए 298 K पर दर स्थिरांक 1.00×10^{-3} प्रति सेकेन्ड है। अभिक्रिया के लिए 323 K पर स्थिरांक 1.4×10^{-2} है। इस अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा का परिकलन कीजिए।
- अभिक्रिया की दर 3.0×10^{-4} मोल प्रति लीटर सेकेन्ड पायी जाती है। दर क्या होगी यदि इसे मोल प्रति लीटर मिनट में प्रकट किया जाता है?
- तीन कारकों को सूचीबद्ध कीजिए जो कि रासायनिक अभिक्रिया को प्रभावित करते हैं।
- एक निश्चित प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सांद्रता 64 मिनट में 2.00 मोल प्रति लीटर से घटकर 1.50 मोल प्रति लीटर हो जाती है। इस अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक का परिकलन कीजिए।
- एक निश्चित प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक 298 K पर 1.0×10^{-3} प्रति मिनट है। यदि सक्रियण ऊर्जा 10.0 k Cal. हो तो 323K पर स्थिरांक क्या है?
- (a) अभिक्रिया $A_2 + B_2 \longrightarrow C + D$
निम्नलिखित चरणों में होती है
(i) $A_2 \longrightarrow 2A$
(ii) $A + B \longrightarrow X$
(iii) $A + X \longrightarrow C + D$
(b) अभिक्रिया की कोटि एक है। इसकी अणुसंख्यता क्या होगी? निम्नलिखित में से अभिक्रिया की दर को पहचान तीन चरणों के लिए सबसे धीमी अभिक्रिया है।



पाठगत प्रश्नों के उत्तर

14.1

1. (d)

2. (क) $\frac{\Delta[\text{NO}_2\text{F}]}{\Delta t}$

(ख) $\frac{-\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$

(ग) $\frac{-\Delta[\text{F}_2]}{\Delta t}$

(घ) $\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2\text{F}]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[\text{F}_2]}{\Delta t}$



टिप्पणियाँ

$$3. \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{F}_2]}{dt}$$

4. आयतन में बढ़ोतरी से दाब कम होगा जिससे कि अभिक्रिया की दर कम होगी।

14.2

1. (क) $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(ख) $5.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

2. (क) C_2H_4 के सापेक्ष प्रथम कोटि और I_2 के सापेक्ष 1.5

(ख) अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि 2.5 है।

(ग) $k = \frac{\text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^{3/2}} = \text{mol}^{-3/2} \text{ dm}^{9/2} \text{ s}^{-1}$.

3. (क) $2.5 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1}) = \frac{2.303}{10 \text{ min}} \log_{10} \frac{0.01 \text{ mol L}^{-1}}{x}$

(ख) जब आधा नमूना विघटित होता है

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{2.5 \times 10^{-3}} \text{ min} = 0.277 \times 10^3 \text{ min} = 2.77 \times 10^2 \text{ min}$$

14.3

1. 10

2. $34.0 \text{ K cal mol}^{-1}$

3. 28.82 kJ

4. अणुओं की ऊर्जा काफी नहीं होती है जो कि देहली ऊर्जा के बराबर हो।