Chapter 03 रासायनिक बल गतिकी (Chemical Kinetic)

CONTENT

- अभिक्रिया का वेग
- दर नियम/वेग नियतांक और अभिक्रिया का क्रम
- आण्विकता और अभिक्रिया की कोटि
- छदम प्रथम कोटि अभिक्रिया
- अवकलन दर नियम
- अभिक्रिया की कोटि ज्ञात करने के तरीके
- प्रथम कोटि की प्रतिक्रिया के लिए दर स्थिरांक का निर्धारण
- संघट्टन सिद्धान्त और आरेनियस समीकरण
- अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक

परिचय (INTRODUCTION)

➢ **रासायनिक बल गतिकी (Chemical kinetics) :** रासायनिक बल गतिकी के अर्न्तगत अभिक्रियाओं के वेग, अभिक्रिया की क्रियाविधी तथा ताप, दाब तथा सान्द्रता का अभिक्रिया के वेग पर प्रभाव का अध्ययन किया जाता है। रासायनिक अभिक्रिया के वेग के आधार पर रासायनिक अभिक्रियाओं को मुख्यतया तीन भागों में विभाजित किया जाता है :–

तीव्र अभिक्रिया

विस्फोट

धीमी अभिक्रिया

लोहे में जंग लगना

अभिक्रिया के प्रकार
(अभिक्रिया दर के आधार पर)

अत्यधिक तीव्र या तात्क्षणिक अभिक्रियाऐं

- सामान्यतया इन अभिक्रियाओं में आयनिक स्पीशीज के मध्य क्रियाऐं होती है तथा इन्हें आयनिक अभिक्रियाऐं कहते हैं।
- ये अभिक्रियाऐं पूर्ण होने में 10^{-14} से 10^{-16} सेकण्ड लेती है।
- अतः ऐसी अभिक्रियाओं का वेग ज्ञात करना लगभग असंभव है।

1. आयनिक अभिक्रिया
   $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$
2. उदासीनीकरण अभिक्रिया
   $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

अत्यधिक धीमी अभिक्रिया या अत्यधिक मन्द वेग की अभिक्रिया

- ये अभिक्रियाऐं अत्यधिक मन्द वेग से सम्पन्न होती है। कमरे के ताप पर इन अभिक्रियाओं के सम्पन्न होने में महीनों लग सकते है।

1. सामान्य ताप पर उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में H_2 तथा O_2 की अभिक्रिया
   $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$
2. अंधेरे में HCl का बनना
3. लोहे पर जंग लगना

मध्यम वेग की अभिक्रियाऐं

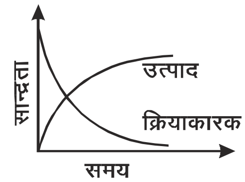
- ये अभिक्रियाऐं सामान्य ताप पर मापन योग्य वेग से सम्पन्न होती है। इस प्रकार की अभिक्रियाओं का वेग आसानी से ज्ञात किया जा सकता है।

1. एस्टर का जल अपघटन
   $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$
2. नाइट्रोजन पेन्टॉक्साइड (N_2O_5) का अपघटन
3. H_2O_2 का विघटन
   $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

अभिक्रिया का वेग (RATE OF REACTION) :

- प्रति इकाई समय में अभिकारक या उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन को अभिक्रिया का वेग कहते है। यह हमेशा एक धनात्मक मात्रा होती है।

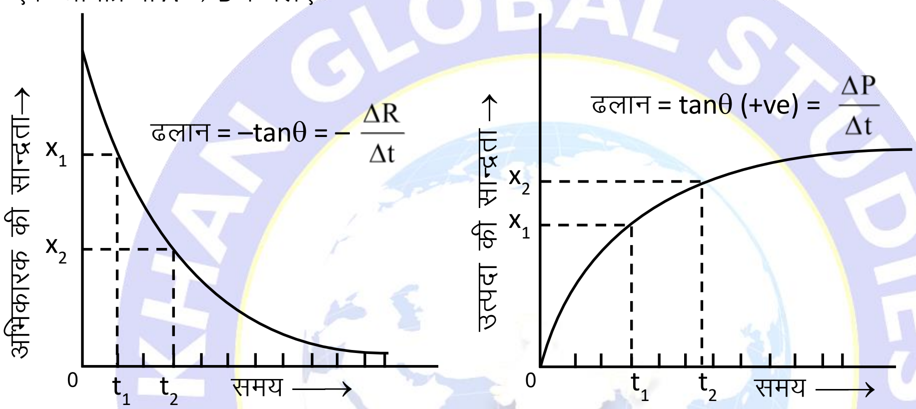
अभिक्रिया का वेग = $\pm \dfrac{\text{क्रियाकारक या उत्पाद की सान्द्रता में कुल परिवर्तन}}{\text{समयान्तराल}}$ $\boxed{r = \pm \dfrac{\Delta c}{\Delta t}}$



जहाँ Δc = सान्द्रता में परिवर्तन, (Δt) = समयान्तराल
[+] चिन्ह का तब उपयोग किया जाता है जब उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन लेते है।
[–] चिन्ह का तब उपयोग किया जाता है जब क्रियाकारक की सान्द्रता में परिवर्तन लेते है।

(A) अभिक्रिया का औसत वेग (Average Rate of Reaction) : एक निश्चित मापने योग्य समयान्तराल पर अभिक्रिया का वेग, अभिक्रिया का औसत वेग कहलाता है।

एक अभिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए



अभिक्रिया का औसत वेग

$$r_{average} = \left(\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}\right) = -\frac{\Delta [A]}{\Delta t}$$

जहाँ $[A]_1 = t_1$ समय पर क्रियाकारक A की सान्द्रता
$[A]_2 = t_2$ समय पर क्रियाकारक A की सान्द्रता

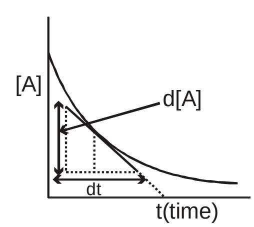
(B) अभिक्रिया का तात्क्षणिक वेग (Instantaneous Rate of Reaction) : अभिक्रिया के दौरान किसी विशेष क्षण पर अभिक्रिया का वेग अभिक्रिया का तात्क्षणिक वेग कहलाता है।

एक अभिक्रिया के लिए $A \longrightarrow B$ $\boxed{r_{inst} = \lim_{\Delta t \to 0} \left(r_{average}\right)}$

गणितीय रूप से ; तात्क्षणिक वेग = $(\text{ओसत वेग})_{\lim_{\Delta t \to 0}}$

$$r_{\text{तात्क्षणिक}} = \left(\frac{\Delta [A]}{\Delta t}\right)_{\lim_{\Delta t \to 0}} = \left(\frac{\Delta [B]}{\Delta t}\right)_{\lim_{\Delta t \to 0}} \quad \text{या} \quad \boxed{r_{\text{तात्क्षणिक}} = (-)\frac{d[A]}{dt} = (+)\frac{d[B]}{dt}}$$

इस प्रकार के वक्र के किसी बिन्दु पर स्पर्श रेखा की प्रवणता अभिक्रिया के तात्क्षणिक वेग को दर्शाती है।



अभिक्रिया का तात्क्षणिक वेग = $\lim_{\Delta t \to 0} \left(\pm \dfrac{\Delta C}{\Delta t}\right) = \pm \dfrac{dC}{dt}$

$$\boxed{r_{\text{तात्क्षणिक}} = \lim_{\Delta t \to 0} \left(r_{\text{औसत}}\right)}$$

KHAN GLOBAL STUDIES Most Trusted Learning Platform KHAN SIR

SPOT LIGHT

Q.1 अभिक्रिया $R \rightarrow P$ के लिए, एक अभिकारक की सांद्रता 25 मिनट में 0.03 M से 0.02 M तक बदल जाती है। मिनट और सेकंड दोनों में समय की इकाइयों का उपयोग करके अभिक्रिया की औसत दर की गणना करें।

Q.2 एक अभिक्रिया में, $2A \rightarrow$ उत्पाद, A की सांद्रता 10 मिनट में 0.5 mol L^{-1} से घटकर 0.4 mol L^{-1} हो जाती है। इस अंतराल के दौरान दर की गणना करें?

रासायनिक अभिक्रिया का रससमीकरणमीतिय पदों में अभिक्रिया का वेग
(Rate of reaction in the form of stoichiometry of a chemical reaction):

एक अभिक्रिया की कल्पना करते है : $m_1A + m_2B \rightarrow n_1P + n_2Q$

जहाँ, A के विलुप्त होने की दर $= -\frac{d[A]}{dt}$

B के विलुप्त होने की दर $= -\frac{d[B]}{dt}$

P के प्रकट होने की दर $= \frac{d[P]}{dt}$

Q के प्रकट होने की दर $= \frac{d[Q]}{dt}$

$$\text{अभिक्रिया का वेग} = \frac{1}{m_1}\left(-\frac{d[A]}{dt}\right) = \frac{1}{m_2}\left(-\frac{d[B]}{dt}\right) = \frac{1}{n_1}\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{n_2}\frac{d[Q]}{dt}$$

- अभिक्रिया की दर हमेशा धनात्मक होती है। ऋणात्मक चिन्ह क्रियाकारक की सान्द्रता में कमी को दर्शाता है।

  अभिक्रिया वेग का मात्रक : दर का मात्रक $= \frac{\text{मोलरता}}{\text{समय}} \frac{\text{सान्द्रता}}{\text{समय}}$

  अभिक्रिया वेग का मात्रक = मोल लीटर$^{-1}$ समय$^{-1}$ अर्थात् (मोल लीटर$^{-1}$सैकण्ड$^{-1}$ या मोल लीटर$^{-1}$ मिनट$^{-1}$ या मोल लीटर$^{-1}$ घण्टा$^{-1}$)

उदाहरण:1 **$2A + B \rightarrow 3C + D$ अभिक्रिया के लिए निम्न में से कौनसा अभिक्रिया दर को व्यक्त नहीं करता है?**

(1) $-\frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt}$ (2) $-\frac{d[B]}{dt}$ (3) $\frac{d[D]}{dt}$ (4) $-\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt}$

हल: **(1)**

$$r = \frac{-1}{2}\frac{d[A]}{dt} = \frac{-d}{dt}[B] = \frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

दर/वेग नियम (RATE LAW) :

- अभिक्रिया वेग का अभिकारकों की सान्द्रता के पदों में प्रायोगिक प्रदर्शन वेग नियम कहलाता है।
- इस व्यंजक में अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की मोलर सान्द्रताओं के गुणनफल के समानुपाती होता है जिसमें प्रत्येक पद प्रयोग द्वारा निर्धारित घातांक के साथ प्रयुक्त करते हैं।

  रासायनिक अभिक्रिया में : $aA + bB \longrightarrow \text{Product}$

  वेग नियम है : $\text{Rate} \propto [A]^x[B]^y$
- घातांक x तथा y के मान प्रयोग द्वारा प्राप्त किए जाते हैं जो रससमीकरणमितिक गुणांक के समान या भिन्न भी हो सकते हैं। उपरोक्त सम्बन्ध को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है -

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

  जहाँ k एक समानुपाती स्थिरांक हैं जिसे वेग स्थिरांक कहते हैं।

वेग स्थिरांक (RATE CONSTANT) :

- रासायनिक समीकरण में – $n_1A + n_2B \rightarrow m_1C + m_2D$

- द्रव्यानुपाती क्रिया नियम के अनुसार Rate = $k[A]^{n_1}[B]^{n_2}$
- परंतु वेग नियम के अनुसार (प्रायोगिक तथ्य) Rate = $k[A]^x[B]^y$
- यदि [A] = [B] = 1 mol/L
  तो, वेग = k
- अभिकारकों की एकांक सान्द्रता पर अभिक्रिया वेग, वेग स्थिरांक या विशिष्ट अभिक्रिया वेग कहलाता है।
- वेग स्थिरांक अभिकारक की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है परंतु यह ताप तथा उत्प्रेरक पर निर्भर करता है।

अभिक्रिया की कोटि (ORDER OF REACTION) :

- वेग नियम व्यंजक में अभिकारकों की सान्द्रताओं की घातों का योग अभिक्रिया की कोटि कहलाता है।
  अभिक्रिया के लिए $aA + bB \rightarrow$ उत्पाद
  वेग नियम rate = $k[A]^x[B]^y$
  यहाँ x = A के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि
  y = B के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि
  x + y = n (अभिक्रिया की कुल कोटि)
- अभिक्रिया की कोटि शून्य, धनात्मक, ऋणात्मक या भिन्नात्मक हो सकती है।
- अभिक्रिया की कोटि एक प्रायोगिक पद है।

वेग स्थिरांक की इकाइयाँ (Units of rate constant) :

दर = $k[A]^n$

$$k = \frac{r}{[A]^n} = \frac{\text{वेग की इकाई}}{[\text{सान्द्रता की इकाई}]^n} = \frac{\frac{mol}{L} \times time^{-1}}{\left[\frac{mol}{L}\right]^n}$$

- k की इकाई = $\left[\frac{mol}{L}\right]^{1-n} \times time^{-1}$
- गैसीय अभिक्रियाओं के लिए k की इकाई हो सकती है = $(atm)^{1-n} \times time^{-1}$

तालिका: दर स्थिरांक की इकाई

अभिक्रिया	कोटि	दर स्थिरांक की इकाई
शून्य कोटि अभिक्रिया	0	$\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^0} = mol\,L^{-1}s^{-1}$
प्रथम कोटि अभिक्रिया	1	$\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^1} = s^{-1}$
द्वितीय कोटि अभिक्रिया	2	$\frac{mol\,L^{-1}}{s} \times \frac{1}{(mol\,L^{-1})^2} = mol^{-1}\,Ls^{-1}$

एक अभिक्रिया की आण्विकता(MOLECULARITY OF A REACTION)

- आण्विकताएक अन्य कारक अभिक्रिया है, जो इसके क्रियाविधि को समझने में मदद करती है।
- एक प्राथमिक अभिक्रिया में भाग लेने वाली क्रियाशील प्रजातियों (परमाणु, आयन या अणु) की संख्या, जो रासायनिक अभिक्रिया करने के लिए एक साथ टकराती है, अभिक्रिया की आण्विकताकहलाती है। उदा. यदि किसी अभिक्रिया में केवल एक प्रजाति का अपघटन होता है, तो उसकी आण्विकता एक होती है और इसे एक–अणुक अभिक्रिया कहते हैं।
- उदाहरण के लिए NH_4NO_2 और O_2F_2 के अपघटन के मामले में, आण्विकता1 है।
  $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$
  $O_2F_2 \longrightarrow O_2 + F_2$
- HI का अपघटन एक जैव–आणविक अभिक्रिया है क्योंकि इसमें दो अणुओं की टक्कर शामिल है।
  $2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$
- NO और O_2 के बीच की अभिक्रिया त्रिआण्विक अभिक्रिया है क्योंकि तीन अणुओं के टकराने से उत्पाद बनता है।
  $2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$

- तीन से अधिक आण्विकतावाली अभिक्रियाएं (त्रिआण्विक) दुर्लभ हैं क्योंकि तीन से अधिक अणुओं के एक साथ टकराकर उत्पाद बनाने की संभावना बहुत कम है।

  नोट: जटिल अभिक्रियाओं के लिए आण्विकताका कोई अर्थ नहीं है क्योंकि इन अभिक्रियाओं को कई पदों के क्रम में होना चाहिए। यह केवल प्राथमिक अभिक्रियाओं के लिए निर्धारित किया जा सकता है।

  $KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

  यह अभिक्रिया दसवें कोटि की अभिक्रिया प्रतीत होती है लेकिन वास्तव में यह दूसरे कोटि की अभिक्रिया है। "इस कथन ने" संकेत दिया कि अभिक्रिया कई पदों में होती है।

दर निर्धारक पद (Rate determining step)

- जैसा कि ऊपर चर्चा की गई है, एक साधारण दिखने वाली अभिक्रिया भी कई पदों के माध्यम से आगे बढ़ रही होगी।
- इन पदों में से, अभिक्रिया का सबसे धीमा पद रासायनिक अभिक्रिया का दर निर्धारक पद माना जाता है और अभिक्रिया की समग्र दर तय करता है।
- निम्नलिखित अभिक्रिया पर विचार करें,

  $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$
- इस समीकरण के लिए दर नियम पाया जाता है,

  अभिक्रिया की दर $= k[N_2O_5]$
- यदि अभिक्रिया दो N_2O_5 अणुओं के टकराव से होती है जैसा कि संतुलित समीकरण द्वारा दर्शाया गया है, तो यह एक दूसरे कोटि की अभिक्रिया होगी दर $= k[N_2O_5]^2$
- लेकिन दर नियम बताता है कि यह एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है जिसका अर्थ है कि अभिक्रिया एक जटिल अभिक्रिया है।
- तो यह दो पदों में इस तरह से होना चाहिए कि सबसे धीमे पद में N_2O_5 का केवल एक अणु शामिल हो।

  पद I $N_2O_5 \xrightarrow{Slow} NO_2 + NO_3$

  पद II $N_2O_5 + NO_3 \xrightarrow{Fast} 3NO_2 + O_2$
- पहला पद, धीमा होना, दर निर्धारक पद है। चूंकि, दर निर्धारक पद एक–आणविक है, इसलिए इसकी कोटि एक है।
- अभिक्रिया की दर न केवल अभिकारकों पर निर्भर करती है बल्कि उत्प्रेरक के रूप में मौजूद पदार्थों पर भी निर्भर हो सकती है।

  उदा. H_2O_2 का अपघटन, जो एक क्षारीय माध्यम में I^- आयन द्वारा उत्प्रेरित होता है।

  $$2H_2O_2 \xrightarrow[\text{Alkaline medium}]{I^-} 2H_2O + O_2$$

  इस अभिक्रिया के लिए दर समीकरण यदि पायी जाती है,

  $$\text{पद} = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][I^-]$$
- यह अभिक्रिया H_2O_2 और I^- दोनों के संबंध में प्रथम कोटि की है।
- प्रमाण बताते हैं कि यह अभिक्रिया दो पदों में होती है।

  पद I $H_2O_2 + I^- \xrightarrow{Slow} H_2O + IO^-$

  पद II $H_2O_2 + IO^- \xrightarrow{Fast} H_2O + I^- + O_2$
- पहला पद धीमा है, इसलिए यह दर निर्धारक पद है।
- प्रजाति IO^- को एक मध्यवर्ती कहा जाता है, क्योंकि यह अभिक्रिया के दौरान बनता है, लेकिन समग्र संतुलित समीकरण में नहीं।
- इसलिए, मध्यवर्ती के गठन की दर इस अभिक्रिया की दर निर्धारित करेगी। यह निष्कर्ष निकाला गया है कि, जटिल अभिक्रिया का कोटि सबसे धीमे पद से निर्धारित होती है।
- सबसे धीमे पद की आण्विकतासमग्र अभिक्रिया के कोटि के बराबर होती है।

क्रम संख्या	आण्विकता(Molecularity)	कोटि (Order)
1.	रासायनिक अभिक्रिया करने के लिए एक साथ टकराने वाली अभिक्रियाशील स्पीशीज की संख्या को अभिक्रिया की आण्विकताकहा जाता है।	दर नियम अभिव्यक्ति में अभिकारक की सान्द्रता की घातो का योग उस रासायनिक प्रतिक्रिया का कोटि कहलाता है।

2.	आण्विकतासदैव एक पूर्ण संख्या मान ही होता है अर्थात 1, 2, 3____ .	अभिक्रिया की कोटि शून्य हो सकती है, पूर्ण संख्या या भिन्नात्मक मान हो सकते हैं।
3.	आण्विकताएक सैद्धांतिक अवधारणा है।	अभिक्रिया की कोटि प्रयोगात्मक रूप से निर्धारित की जाती है।
4.	आण्विकताप्राथमिक अभिक्रियाओं पर लागू होती है। जटिल अभिक्रियाओं के लिए, इसका कोई अर्थ नहीं है	अभिक्रिया की कोटि प्राथमिक के साथ–साथ जटिल प्रतिक्रियाओं पर भी लागू होती है
5.	सरल अभिक्रियाओं के लिए, समीकरण के रससमीकरणमिति से आण्विकताप्राप्त की जा सकती है।	सरल अभिक्रियाओं के लिए, अभिक्रिया की कोटि अभिकारकों के अणुओं की संख्या के बराबर नहीं हो सकती है, जैसा कि संतुलित समीकरण से देखा जा सकता है।
6.	किसी अभिक्रिया की आण्विकताशून्य नहीं हो सकती।	अभिक्रिया की कोटि शून्य हो सकती है।

अभिक्रिया की क्रियाविधि (MECHANISM OF REACTION) :

(a) प्राथमिक अभिक्रियाएं (Elementary reactions) :

➢ वे अभिक्रियाएं जो एक पद में पूर्ण होती हैं तथा इनके वेग नियम में घातांको के मान अभिकारकों के रससमीकरणमितिक गुणांको के समान होते हैं।

यदि $A + B \rightarrow$ उत्पाद; एक प्राथमिक अभिक्रिया हैं तो वेग नियम होगा –

वेग = $k[A][B]$

- शून्य कोटि अभिक्रियाएं कभी प्राथमिक अभिक्रियाएं नहीं हो सकती हैं।
- प्राथमिक अभिक्रियाओं के लिए भिन्नात्मक कोटि सम्भव नहीं है।

(b) जटिल अभिक्रियाएं (Complex reactions) :

➢ वे अभिक्रियाएं जो दो या अधिक पदों में सम्पन्न होती हैं। इन अभिक्रियाओं के लिए एक क्रियाविधि प्रस्तावित की जाती है।

- जटिल अभिक्रियाओं के लिए सम्पूर्ण अभिक्रिया का वेग सबसे धीमे पद द्वारा नियंत्रित होता है जिसे वेग निर्धारक पद कहते हैं।
- वेग नियम व्यंजक में, अभिक्रिया का वेग सबसे धीमे पद के अभिकारकों की सान्द्रता पर निर्भर करता है, जिसमें मध्यवर्ती उपस्थित नहीं होने चाहिए।

उदाहरण :2 $2NO_2Cl \longrightarrow 2NO_2 + Cl_2$

प्रायोगिक रूप से वेग नियम $r = k[NO_2Cl]$

इस अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार दी जाती है –

(i) $NO_2Cl \rightleftharpoons NO_2 + Cl$ (धीमा पद)

(ii) $NO_2Cl + Cl \longrightarrow NO_2 + Cl_2$ (तीव्र पद)

हल: अतः धीमे पद से वेग नियम वेग = $k[NO_2Cl]$

इस प्रकार द्विपदीय क्रियाविधि द्वारा प्रस्तावित वेग नियम प्रायोगिक वेग नियम के समान है।

उदाहरण : 3 $2NO_{(g)} + 2H_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$

प्रायोगिक वेग नियम है, वेग = $k[NO]^2[H_2]$

इस अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार दी जाती है –

(i) $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ (तीव्र पद)

(ii) $N_2O_2 + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$ (धीमा पद)

(iii) $N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O$ (तीव्र पद)

हल: सबसे धीमे पद से वेग नियम :

वेग = $k[N_2O_2][H_2]$

वेग नियम व्यंजक में मध्यवर्ती N_2O_2 नहीं होना चाहिए

तीव्र उत्क्रमणीय पद से –

$k_f[NO]^2 = K_b[N_2O_2]$

$\therefore \quad [N_2O_2] = \frac{k_f}{k_b}[NO]^2$

तथा वेग नियम में प्रतिस्थापन से

$$\text{वेग} = k\left(\frac{k_f}{k_b}\right)[NO]^2[H_2]$$

अतः वेग = $k'[NO]^2[H_2]$

यह व्युत्पन्न वेग नियम प्रायोगिक वेग नियम के समान है।

➢ **छद्म प्रथम कोटि अभिक्रिया (Pseudo first order reaction) :** यदि किसी अभिकारक को आधिक्य में लिया जाये तो एक द्वितीय कोटि (या उच्च कोटि) की अभिक्रिया को प्रथम कोटि की अभिक्रिया में परिवर्तित किया जा सकता है इस प्रकार प्रथम कोटि की अभिक्रिया को छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया कहते है।

♦ छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया के उदाहरण:

(a) इक्षु शर्करा का जल अपघटन:

$$\underset{\text{सुक्रोस}}{C_{12}H_{12}O_{11}} + \underset{\text{आधिक्य}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{ग्लूकोज}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रक्टोज}}{C_6H_{12}O_6}$$

(b) एस्टर का जल अपघटन:

$$CH_3COOCH_3 + \underset{\text{(आधिक्य)}}{H_2O} \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + CH_3OH$$

DETECTIVE MIND

- आधिक्य में प्रयुक्त अभिकारक अभिक्रिया कोटि को प्रभावित नहीं करता है।
- कुछ निश्चित जटिल अभिक्रियाओं में उत्पाद भी कोटि के परिकलन में प्रयुक्त किया जाता है।
- अभिक्रिया की कोटि प्रायोगिक रूप से निर्धारित की जाती है।

उदाहरण : 4 **जलीय घोल में मिथाइल एसीटेट के जलअपघटन का अध्ययन सोडियम हाइड्रॉक्साइड के साथ एसिटिक एसिड का अनुमापन करके किया गया है। अलग–अलग समय पर एस्टर की सांद्रता नीचे दी गई है :**

t/(min)	0	30	60	90
c/(M)	0.8500	0.8004	0.7538	0.7096.

सिद्ध करें कि यह छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया का अनुसरण करता है क्योंकि अभिक्रिया के दौरान H_2O की सांद्रता लगभग स्थिर (51.2 M) रहती है। समीकरण में k का मान क्या है?

दर = k [CH_3COOCH_3] [H_2O]

हल : छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए, एस्टर के संबंध में अभिक्रिया पहले कोटि की होनी चाहिए जब $[H_2O]$ = स्थिर हो। उपरोक्त डेटा से हम ध्यान दें

T	c	$K[H_2O] = min^{-1}$
0	0.8500	–
30	0.8004	2.004×10^{-3}
60	0.7538	2.002×10^{-3}
90	0.7096	2.005×10^{-3}

यह देखा जा सकता है कि $k[H_2O]$ स्थिर है और 2.004×10^{-3} मिनट$^{-1}$ के बराबर है और इसलिए यह छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। अब हम k का निर्धारण कर सकते हैं

$k[H_2O] = 2.004 \times 10^{-3}\ min^{-1}$

$k[51.2\ M] = 2.004 \times 10^{-3}\ min^{-1}$

$k = 3.914 \times 10^{-5}\ M^{-1}\ min^{-1}$

इसमें दूसरे कोटि की अभिक्रिया की इकाइयाँ हैं

उदाहरण:5 एसिटोन के ब्रोमीनकीकरण से अम्लीय विलयन निम्न अभिक्रिया के अनुसार प्राप्त होता है।

$$CH_3COCH_3(aq) + Br_2(aq) \longrightarrow CH_3COCH_2Br(aq) + H^+(aq) + Br^-(aq)$$

दी गई अभिक्रिया सान्द्रता के लिए गतिक आंकड़ें प्राप्त होते हैं।

$[CH_3COCH_3]$	$[Br_2]$	$[H^+]$	ROD Br_2, Ms^{-1}
0.30	0.05	0.05	5.7×10^{-5}
0.30	0.10	0.05	5.7×10^{-5}
0.30	0.10	0.10	1.2×10^{-4}
0.40	0.05	0.20	3.1×10^{-4}

इन आंकड़ों से दर समीकरण है :

(1) दर = $k[CH_3COCH_3][Br_2]$
(2) दर = $k[CH_3COCH_3]Br_2][H^+]^2$
(3) दर = $k[CH_3COCH_3][Br_2][H^+]$
(4) दर = $k[CH_3COCH_3][H^+]$

हल: (4)

$$r = K[CH_3COCH_3]^a[Br_2]^b[H^+]^c$$

$$5.7\times10^{-5} = K[0.30]^a[0.05]^b[0.05]^c \quad ...(A)$$

$$5.7\times10^{-5} = K[0.30]^a[0.10]^b[0.05]^c \quad ...(B)$$

$$1.2\times10^{-4} = K[0.30]^a[0.10]^b[0.10]^c \quad ...(C)$$

$$3.1\times10^{-4} = K[0.40]^a[0.05]^b[0.20]^c \quad ...(D)$$

By (A) & (B)

$$\left(\frac{5}{10}\right) = 1 \Rightarrow b = 0$$

By (B) & (C)

$$\frac{0.57}{1.2} = \left(\frac{5}{10}\right)^c \Rightarrow c = 1$$

By (C) & (D) $\frac{1.2}{3.1} = \left(\frac{0.3}{0.4}\right)^a \left(\frac{0.1}{0.05}\right)^0 \left(\frac{10}{20}\right)^1$

a=1

Rate = $K[CH_3COCH_3][H^+]$

उदाहरण:6 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, अभिक्रिया के लिए

यदि $\frac{d[NH_3]}{dt} = 2 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1}s^{-1}$ हो, तो $\frac{-d[H_2]}{dt}$ का मान होगा :-

(1) 1×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}
(2) 3×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}
(3) 4×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}
(4) 6×10^{-4} mol L^{-1} s^{-1}

हल: (2)

$$-\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt}; \frac{-d[H_2]}{dt} = \frac{3}{2}\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{3}{2}\times2\times10^{-4} = 3\times10^{-4} molL^{-1}s^{-1}$$

उदाहरण: 7 अभिक्रिया A + B ⟶ उत्पाद, के लिए यह प्रेक्षित किया गया कि :

(a) मात्रा A की प्रारम्भिक सान्द्रता दोगुना करने पर, अभिक्रिया दर भी दोगुनी हो जाती है तथा
(b) A तथा B दोनों की ही प्रारम्भिक सान्द्रता दोगुना कर देने पर, अभिक्रिया की दर में 8 गुना परिवर्तन हो जाता है

इस अभिक्रिया की दर निम्न द्वारा दी जायेगी

(1) दर = $k[A][B]$
(2) दर = $k[A]^2[B]$
(3) दर = $k[A][B]^2$
(4) दर= $k[A]^2[B]^2$

हल: (3)

जब 'A' की सांद्रता दोगुनी हो जाती है, तो दर दोगुनी हो जाती है। इसलिए, 'A' के संबंध में क्रम 1 है। जब 'A' और 'B' दोनों की सांद्रता दोगुनी हो जाती है, तो दर 8 गुना बढ़ जाती है, इसलिए कुल क्रम 3 है।

$\therefore$ दर = $K[A]^1[B]^2$

उदाहरण: 8 अभिक्रिया $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$ की अभिक्रिया दर निम्न समीकरण द्वारा प्रस्तुत की जाती है।

दर = $k[NO]^2[Cl_2]$

इसके दर स्थिरांक को कैसे बढ़ाया जा सकता है :
(1) NO के सांद्रण को बढ़ाकर
(2) Cl_2 के सांद्रण को बढ़ाकर
(3) ताप को बढ़ाकर
(4) ऊपर के सभी प्रकार के करने से

हल: **(3)**

दर स्थिरांक आयतों की प्रारंभिक सांद्रता से स्वतंत्र है। निश्चित तापमान पर इसका मान स्थिर रहता है। अतः तापमान बढ़ाकर दर स्थिरांक का मान बढ़ाया जा सकता है।

उदाहरण:9 **अभिक्रिया $N_2O_5(g) \longrightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ के लिये N_2O_5 के विलुप्त होने के दर का मान $6.25 \times 10^{-3} mol\ L^{-1}s^{-1}$ दिया जाता है। NO_2 और O_2 के निर्माण की दर क्रमशः है :-**
(1) 1.25×10^{-2} mol $L^{-1}s^{-1}$ और 6.25×10^{-3} mol $L^{-1}s^{-1}$
(2) 6.25×10^{-3} mol $L^{-1}s^{-1}$ और 6.25×10^{-3} mol $L^{-1}s^{-1}$
(3) 1.25×10^{-2} mol $L^{-1}s^{-1}$ और 3.125×10^{-3} mol $L^{-1}s^{-1}$
(4) 6.25×10^{-3} mol $L^{-1}s^{-1}$ और 3.125×10^{-3} mol $L^{-1}s^{-1}$

हल: **(3)**

अभिकारक के लुप्त होने की दर = उत्पाद के प्रकट होने की दर

$$-\frac{1}{\text{stoichiometric coefficient of reactant}}\frac{d[\text{reactant}]}{dt}$$

or

$$= +\frac{1}{\text{stoichiometric coefficient of product}}\frac{d[\text{product}]}{dt}$$

For the reaction,

$$N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = +\frac{2d[O_2]}{dt}$$

$$\therefore \frac{d[NO_2]}{dt} = -\frac{2d[N_2O_5]}{dt}$$

$$= 2 \times 6.25 \times 10^{-3} \text{mol}\,L^{-1}s^{-1}$$

$$= 12.5 \times 10^{-3} \text{mol}\,L^{-1}s^{-1}$$

$$= 1.25 \times 10^{-2} \text{mol}\,L^{-1}s^{-1}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} \times \frac{1}{2}$$

$$= \frac{6.25 \times 10^{-3} \text{mol}\,L^{-1}s^{-1}}{2}$$

$$= 3.125 \times 10^{-3} \text{mol}\,L^{-1}s^{-1}$$

KHAN GLOBAL STUDIES Most Trusted Learning Platform KHAN SIR

विभिन्न कोटि अभिक्रियाओं का अध्ययन/समाकलित वेग नियम
(STUDY OF DIFFERENT ORDER REACTIONS/INTEGRATED RATE LAW:

(A) शून्य कोटि अभिक्रियाएं (ZERO ORDER REACTIONS) :

➢ अभिक्रियाऐं जिनमें अभिक्रिया वेग अभिकारकों की प्रारंभिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है, शून्य कोटि अभिक्रियाएं कहलाती है।

➢ शून्य कोटि अभिक्रियाऐं अपेक्षाकृत असामान्य हैं परंतु विशेष परिस्थितियों में से सम्पन्न होती हैं। कुछ एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाएं तथा धात्विक सतह पर होने वाली अभिक्रियाएं, शून्य कोटि अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण हैं

Ex : **(a)** $H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2HCl(g)$

(b) $2NH_3(g) \xrightarrow{Pt} N_2(g) + 3H_2(g)$

(c) एसिटोन व ब्रोमीन के मध्य अभिक्रिया

(d) सोने के सतह पर HI का वियोजन

(e) धातु सतह पर गैसों का अधिशोषण

अवकलित वेग नियम

	A ⟶	उत्पाद
t = 0	a	0
t = t sec	(a – x)	x

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

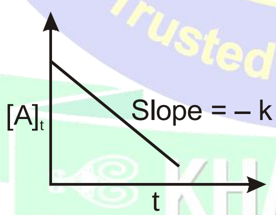
वेग स्थिरांक का गणना (Calculation of rate constant):

आइए अभिक्रिया लेते है

A ⟶ उत्पाद

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

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



$– [A]_t = kt + C$

t = 0 पर $[A]_t = [A]_0$

$– [A]_0 = k \times 0 + C$

$C = – [A]_0$

C का मान रखने पर

$– [A]_t = kt – [A]_0$

$$\boxed{[A]_t = [A]_0 - kt}$$

[समाकलित दर समीकरण]

(B) प्रथम कोटि अभिक्रियाएं (FIRST ORDER REACTION) :

अभिक्रियाएं जिनमें अभिक्रिया का वेग अभिकारक की सान्द्रता के समानुपाती होता है, प्रथम कोटि अभिक्रियाएं कहलाती हैं।

Ex : **(a)** $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$

(b) $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$

(c) $CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$

(d) $2Cl_2O_7 \longrightarrow 2Cl_2 + 7O_2$

(e) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

(f) $2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$

(g) सभी रेडियोएक्टिव क्षय

अवकलित दर समीकरण:

	A ⟶	उत्पाद.
t = 0	a	0
t = t sec	(a – x)	x

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad \boxed{\frac{dx}{dt} = k(a-x)}$$

वेग स्थिरांक का गणना (Calculation of rate constant):

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

$–\ln[A]_t = Kt + c$ .... (i)

t = 0 पर; $[A]_t = [A]_0 \therefore C = – \ln[A]_0$

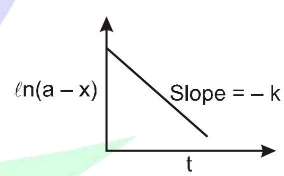
C का मान समीकरण (i) में प्रतिस्थापित करने पर

$–\ln[A]_t = Kt – \ln[A]_0$

$$\boxed{\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt}$$

y = c + mx

$$\ln\frac{[A]_0}{[A]_t} = K \quad ... (ii)$$

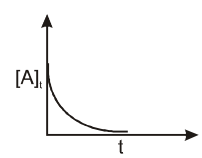


$$\boxed{kt = \ln\left(\frac{a}{a-x}\right)}$$

$$2.303 \log_{10}\frac{[A]_0}{[A]_t} = Kt$$

$$\boxed{K = \frac{2.303}{t}\log\frac{[A]_0}{[A]_t}}$$

विल्हेल्मी समीकरण



समीकरण (ii) से

$$\frac{[A]_0}{[A]_t} = e^{kt}$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt}$$

$$\boxed{[A]_t = [A]_0 e^{-kt}}$$

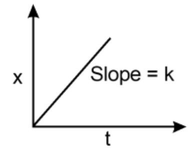
वेग स्थिरांक की इकाई [k = समय$^{-1}$]

KHAN GLOBAL STUDIES Most Trusted Learning Platform KHAN SIR

$y = c + mx$

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

$k = \frac{[A]_0 - [A]_t}{t} = \frac{x}{t}$



$\boxed{x = kt}$

x = अभिकारक की वह मात्रा जो उत्पाद में परिवर्तित होती है।

➢ शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए, अभिक्रिया दर, दर स्थिरांक के बराबर होती है।

वेग स्थिरांक की इकाइयाँ :

$k = mol\ L^{-1}\ s^{-1}$ = अभिक्रिया वेग की इकाई

अर्द्ध आयुकाल : समय जिसमें अभिकारक की प्रारम्भिक मात्रा का आधा भाग परिवर्तित होता है।

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

$\therefore \quad kt_{1/2} = [A]_0 - \frac{[A]_0}{2}$

या $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$

शून्य कोटि अभिक्रिया का अर्द्ध आयुकाल अभिकारकों के प्रारम्भिक सान्द्रण के समानुपाती होता है।

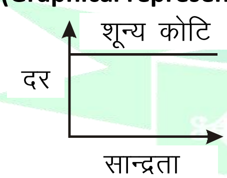
अभिक्रिया की पूर्णता का समय

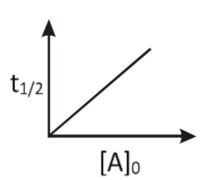
$[A]_t = [A]_0 - kt$

पर्णता पर $[A]_t = 0$

$k = \frac{[A]_0}{t}$ $\boxed{t_{100\%} = \frac{[A]_0}{k}}$

ग्राफीय निरूपण (Graphical representation) :





अर्द्ध आयुकाल : समय जिसमें अभिकारक की प्रारम्भिक मात्रा का आधा भाग परिवर्तित होता है।

$t = t_{1/2}$ पर; $x = a/2$; $a - x = a/2$

$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ \ell n\left(\frac{a}{a/2}\right)$

या $t_{1/2} = \frac{\ell n 2}{k} = \frac{2.303}{k}(\log 2)$

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

प्रथम कोटि अभिक्रिया का अर्द्ध आयुकाल अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है।

अभिक्रिया की $3/4^{th}$ पूर्णता के लिए समय ($t_{3/4}$) : समय जिसमें अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता का $3/4^{th}$ भाग प्रयुक्त होता है।

$t = t_{3/4}$ पर ; $x = 3a/4$; $a - x = a/4$

$t_{3/4} = \frac{2.303}{k}(\log 4) = \frac{2.303}{k} \times 2\log 2 = 2 \times t_{1/2}$

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए $t_{3/4}$ अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है।

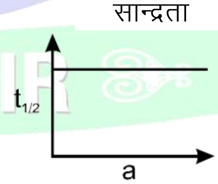
अन्तराल सूत्र (INTERVAL FORMULA) :

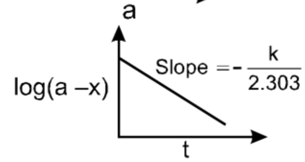
$\boxed{k = \frac{2.303}{t_2 - t_1}\log\frac{a - x_1}{a - x_2}}$

जहाँ x_1 तथा x_2 क्रमशः t_1 तथा t_2 समय तक प्रयुक्त मात्राएं हैं। प्रथमकोटि अभिक्रिया के एक निश्चित भाग के पूर्ण होने के लिए आवश्यक समय अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है।

ग्राफीय रूपान्तरण (GRAPHICAL REPRESENTATION) :

-

- 

- 

KHAN GLOBAL STUDIES
Most Trusted Learning Platform
KHAN SIR

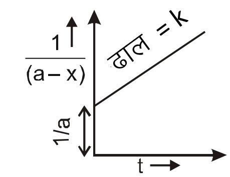
(C) सामान्य समाकलित दर समीकरण (General Integrated Rate Equation)[n^{th} order kinetics] [$n^{वीं}$ कोटि बलगतिकी]

$$kt = \frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] \quad [n \neq 1]$$

यदि $t = t_{1/2}$; $x = \frac{a}{2}$

अतः $$kt_{1/2} = \frac{1}{(n-1)}\left[\left(\frac{2}{a}\right)^{n-1} - \left(\frac{1}{a}\right)^{n-1}\right]$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{(n-1)}\left[\frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}}\right] \ (n \neq 1); \qquad t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$



(i) द्वितीय कोटि अभिक्रियाएं (Second order reactions)

एस्टर का क्षार के द्वारा जल अपघटन (साबुनीकरण)

$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$

$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$

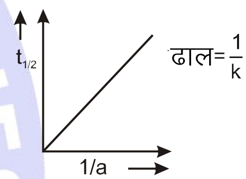
$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$

$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$

$2NO_2 + F_2 \longrightarrow 2NO_2F$

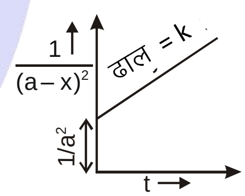
$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$

$2Cl_2O \longrightarrow 2Cl_2 + O_2$



द्वितीय कोटि के लिए : n = 2 $$kt = \frac{1}{(2-1)}\left[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}\right] = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}$$

अर्द्ध आयुकाल $$t_{1/2} = \frac{1}{ak}$$



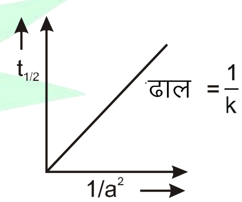
(ii) तृतीय कोटि अभिक्रियाएं (Third order reactions)

$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NO.Cl$

$2NO + H_2 \longrightarrow N_2O + H_2O$

$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_2$



तृतीय कोटि के लिए n = 3 $$kt = \frac{1}{(3-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right]$$

अर्द्ध आयुकाल $$t_{1/2} = \frac{3}{2a^2k}$$

KHAN GLOBAL STUDIES Most Trusted Learning Platform KHAN SIR

LET'S PLAY

भिन्नात्मक कोटि अभिक्रियाओं के उदाहरण

अभिक्रिया	**कोटि**
$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$	1.5
$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$	2.5
$COCl_2 \longrightarrow CO + Cl_2$	1.5
$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$	1.5
$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$	1.5

चतुर्थ कोटि का उदाहरण $4KClO_3 \longrightarrow 3KClO_4 + KCl$

दर = $K\,(KClO_3)^4$

$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$

दर = $K\,(Br^-)\,(BrO_3^-)\,(H^+)^2$

कोटि = 4

तालिका: A प्रकार के उत्पादों की शून्य, प्रथम, द्वितीय और nवें क्रम की अभिक्रियाओं के लक्षण।

(Table : Characteristics of Zero, First, Second and n^{th} order Reactions of the Type A Products)

	शून्य कोटि	**प्रथम कोटि**	**द्वितीय कोटि**	**n^{th} कोटि**
अवकलित वेग नियम	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^{\circ}$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^n$
समाकलित वेग नियम	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{(A_t)^{n-1}} - \frac{1}{(A_0)^{n-1}}$ $= (n-1)kt$
रेखीय ग्राफ	$[A]_t$ v/s t	$\ln[A]$ v/s t	$\frac{1}{[A]}$ v/s t	$\frac{1}{(A_t)^{n-1}}$ v/s t
अर्द्ध–आयु	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$	$t_{1/2} \propto \frac{1}{(A_0)^{n-1}}$
	($[A]_0$ पर निर्भर)	($[A]_0$ पर निर्भर नहीं करती)	($[A]_0$ पर निर्भर)	
इकाई	mol L^{-1} s^{-1}	s^{-1}	mol^{-1} Ls^{-1}	$\frac{(Conc.)^{1-n}}{t}$

एक अभिक्रिया की कोटि को निर्धारित करने की विधियाँ (METHODS TO DETERMINE ORDER OF A REACTION):

प्रारंभिक दर विधि (Initial rate method):

- किसी एक अभिकारक की सांद्रता में परिवर्तन करके अभिक्रिया की विभिन्न प्रारंभिक दरों की तुलना करके जबकि अन्य को स्थिर रखा जाता है

  $r = k\,[A]^a\,[B]^b\,[C]^c$

  if [B] = नियत

  [C] = नियत

  A के दो अलग–अलग प्रारंभिक सांद्रता के लिए हमारे पास है

  $$r_{0_1} = k[A_0]_1^a \quad r_{0_2} = k[A_0]_2^a \quad \Rightarrow \frac{r_{0_1}}{r_{0_2}} = \left(\frac{[A_0]_1}{[A_0]_2}\right)^a$$

log में $a \Rightarrow \frac{\log(r_{0_1}/r_{0_2})}{\log([A_0]_1/[A_0]_2)}$

उदाहरण : 10 अभिक्रिया A + B ⟶ उत्पादों के लिए निम्नलिखित आंकड़ें प्राप्त किये गयें

प्रारम्भिक दर (mole/liter sec)	**0.030**	**0.059**	**0.060**	**0.090**	**0.089**
[A] (mole/liter)	**0.10**	**0.20**	**0.20**	**0.30**	**0.30**
[B] (mole/liter)	**0.20**	**0.20**	**0.30**	**0.30**	**0.50**

हल : दर = $K[A]^x [B]^y$

I आँकड़े से $0.030 = K [0.10]^x[0.20]^y$ (1)

II आँकड़े से $0.059 = K [0.20]^x[0.20]^y$ (2)

III आँकड़े से $0.060 = K [0.20]^x[0.30]^y$ (3)

समीकरण (1) को समीकरण (2) से विभाजित करने पर

$$\frac{0.030}{0.059} = \frac{K[0.10]^x[0.20]^y}{K[0.20]^x[0.20]^y} \Rightarrow x = 1$$

समीकरण (2) को समीकरण (3) से विभाजित करने पर

$$\frac{0.059}{0.060} = \frac{K[0.10]^x[0.20]^y}{K[0.20]^x[0.30]^y} \Rightarrow y = 0$$

x व y का मान समीकरण (1) में रखने पर

$0.030 = K[0.10]^1[0.20]^0$

$$k = \frac{0.030}{0.10} = 0.3 \text{ sec}^{-1}$$

समाकलित वेग नियम विधि (Integrated rate law method):

- यह हिट एंड ट्रायल का तरीका है। प्रायोगिक डेटा को समाकलित वेग समीकरण में रख कर जाँच करने पर जिस समीकरण में उचित बैठता है उसके अनुसार अभिक्रिया की कोटि निर्धारित करते है

उदाहरण:11 CCl_4 घोल में N_2O_5 के अपघटन की दर का अध्ययन 318 K पर किया गया है और निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए हैं:

t(min)	**0**	**135**	**342**	**683**	**1693**
c(M)	**2.8**	**1.91**	**1.67**	**1.35**	**0.57**

अभिक्रिया की कोटि ज्ञात करें और इसकी दर स्थिरांक की गणना करें। अर्द्ध आयु काल क्या है?

हल : यह दिखाया जा सकता है कि ये डेटा शून्य कोटि के समाकलित वेग नियम को पूरा नहीं करेंगे। अब हम समाकलित प्रथम कोटि समीकरण का प्रयास करते हैं i.e., $k = \frac{\ln(c_o/c)}{t}$

t (min)	**c (M)**	$k = \frac{\ln(c_o/c)}{t}$
0	2.08	6.32×10^{-4}
135	1.91	6.30×10^{-4}
342	1.67	6.32×10^{-4}
683	1.35	6.32×10^{-4}
1693	0.57	6.31×10^{-4}

यह देखा जा सकता है कि सभी प्रायोगिक परिणामों के लिए k का मान लगभग स्थिर है और इसलिए यह के साथ प्रथम कोटि की अभिक्रिया है $k = 6.31 \times 10^{-4}$ min^{-1}

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{6.31 \times 10^{-4}} = 1.094 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$$

ग्राफीय विधि : वैकल्पिक रूप से, यदि हम ln c व t के बीच एक आलेख खींचते हैं, तो हमें ढलान के साथ = – k एक सीधी रेखा प्राप्त होती है

अर्द्ध आयु विधि (Method of half lives):

➢ प्रत्येक कोटि का अर्द्ध आयु अद्वितीय है इसलिए अर्द्ध आयु की तुलना करके हम कोटि निर्धारित कर सकते हैं

n^{th} कोटि की अभिक्रिया के लिए $t_{1/2} \propto \frac{1}{[C_0]^{n-1}}$ $\Rightarrow$ $\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \frac{(C'_0)^{n-1}}{(C_0)^{n-1}}$

उदाहरण:12 **हाइड्रोजन के साथ नाइट्रिक गैस के अपचयन में, अभिक्रिया 210 सेकंड में 50% पूर्ण पाई गई जब मिश्रण का प्रारंभिक दाब 200mm था। एक दूसरे प्रयोग में अर्द्ध अभिक्रिया का समय 140 सेकंड था जब प्रारंभिक दाब 300mm था। अभिक्रिया के कुल कोटि की गणना करें।**

हल : n^{th} कोटि की अभिक्रिया के लिए $(n \neq 1), t_{1/2} \propto \frac{1}{c_0^{n-1}}$ $\Rightarrow$ $\frac{210}{140} = \left(\frac{300}{200}\right)^{n-1}$ $n = 2$

उदाहरण:13 **अभिक्रिया, $2A + B \rightarrow C + D$ के गतिज अध्ययन से निम्न परिणाम प्राप्त हुए है :**

Ex. No.	[A] (mol L^{-1})	[B] (mol L^{-1})	D के प्रारम्भिक निर्माण की दर (mol L^{-1} min^{-1})
I	0.1	0.1	6.0×10^{-3}
II	0.3	0.2	7.2×10^{-2}
III	0.3	0.4	2.88×10^{-1}
IV	0.4	0.1	2.40×10^{-2}

उपरोक्त आँकड़ों के आधार के पर निम्न में से कौन सही है ?

(1) दर = $k[A][B]^2$ **(2) दर = $k[A]^2[B]$** **(3) दर = k[A][B]** **(4) दर = $k[A]^2[B]^2$**

Solution: **(1)** माना A के संबंध में प्रतिक्रिया का क्रम x है और B के संबंध में प्रतिक्रिया का क्रम y है। इस प्रकार, दर = k[A]x[B]y.

दिए गए परीक्षणों के लिए,

(I) rate = $k (0.1)^x (0.1)^y = 6.0 \times 10^{-3}$

(II) rate = $k (0.3)^x (0.2)^y = 7.2 \times 10^{-2}$

(III) rate = $k (0.3)^x (0.40)^y = 2.88 \times 10^{-1}$

(IV) rate = $(0.4)^x (0.1)^y = 2.40 \times 10^{-2}$

समीकरण (I) को (IV), से विभाजित करने पर, हम पाते हैं

$$\left(\frac{0.1}{0.4}\right)^x \left(\frac{0.1}{0.1}\right)^y = \frac{6.0 \times 10^{-3}}{2.4 \times 10^{-2}} \text{ or } \left(\frac{1}{4}\right)^x = \left(\frac{1}{4}\right)^1 ; x = 1$$

समीकरण (II) को (III), से विभाजित करने पर, हम पाते हैं

$$\left(\frac{0.3}{0.3}\right)^x \left(\frac{0.2}{0.4}\right)^y = \frac{7.2 \times 10^{-2}}{2.88 \times 10^{-1}} \quad \text{or} \quad \left(\frac{1}{2}\right)^y = \left(\frac{1}{4}\right) \quad \text{or} \quad \left(\frac{1}{2}\right)^y = \left(\frac{1}{2}\right)^2$$

$\therefore$ y = 2

दर = $k[A]^1[B]^2 = k[A][B]^2$

उदाहरण:14 **एक अभिक्रिया के लिए जिसमें A और B, C बनाते हैं, निम्नलिखित डेटा तीन प्रयोगों से प्राप्त किए गए थे।**

Expt. No.	प्रारम्भिक सान्द्रता (mol L^{-1})		प्रारम्भिक दर
	(A)	(B)	(mol L^{-1} s^{-1})
1	0.03	0.03	0.3×10^{-4}
2	0.06	0.06	1.2×10^{-4}
3	0.06	0.09	2.7×10^{-4}

प्रश्न की अभिक्रिया दर क्या है और दर स्थिरांक का मान क्या है?

हल : माना कि समीकरण दर

दर = $k[A]^x [B]^y$

From Expt. (1), $0.3 \times 10^{-4} = k[0.03]^x [0.03]^y$ ...(i)

From Expt. (2), $1.2 \times 10^{-4} = k[0.06]^x [0.06]^y$ ...(ii)

समीकरण (i) में समीकरण (ii) से विभाजित करने पर

$$\frac{1.2\times10^{-4}}{0.3\times10^{-4}}=\frac{[0.06]^x[0.06]^y}{[0.03]^x[0.03]^y}$$

$4 = 2^x \times 2^y$ ...(iii)

इसी प्रकार Expt. (1) और (3) से

$2^x \times 3^y = 9$ ...(iv)

समीकरण (iii) और समीकरण (iv) को हल करने पर

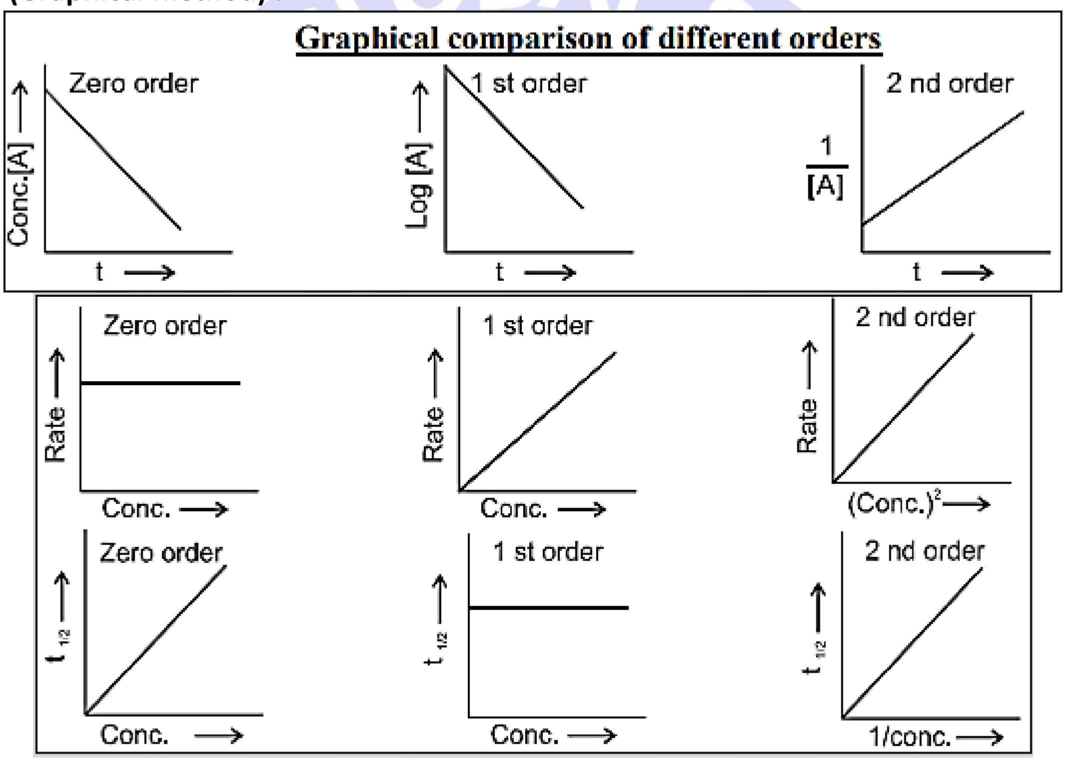
$x = 0, \quad y = 2$

दर समीकरण, दर $= k[B]^2$

दोबारा समीकरण (i) से,

$$k = \frac{0.3\times10^{-4}}{[0.03]^2} = 3.33\times10^{-2}\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$$

ग्राफीय विधि (Graphical method) :



प्रथम दर अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक का निर्धारण (DETERMINATION OF RATE CONSTANT FOR FIRST ORDER REACTION):

दाब मापन (Pressure measurement):

एक निश्चित आयतन और तापमान पर कुल दाब को मापकर गैसीय अभिक्रिया की प्रगति की निगरानी की जा सकती है। यह विधि उन अभिक्रियाओं के लिए भी लागू की जा सकती है जिनमें किसी ठोस या द्रव के अपघटन के कारण गैस उत्पन्न होती है। हम दाब को माप कर किसी विशेष समय पर अभिक्रियाशील प्रजातियों की सान्द्रता के बारे में जान सकते हैं।

➤ दाब डेटा के रूप में दिया जा सकता है

(i) अभिकारक का आंशिक दाब

(ii) अभिक्रिया प्रणाली का कुल दाब

उदाहरण:15 k के लिए P_o, P_t और n के पदों में व्यंजक ज्ञात कीजिए

हल : मान लीजिए कि पहले कोटि की अभिक्रिया है

⇒ **"t = 0"** $A(g) \longrightarrow nB(g)$

प्रारम्भिक दाब P_o 0

किसी समय t पर $P_A = (P_o - x) \qquad nx$

$\therefore P_t$ (कुल दाब समय 't' पर) $= P_o - x + nx = P_o + (n-1)x$

$$\therefore x = \frac{P_t - P_o}{n-1}$$

$$\therefore P_A = P_o - \frac{P_t - P_o}{n-1} = \frac{P_o n - P_t}{n-1} \qquad \therefore a \propto p_o \qquad \& \qquad a - x \propto P_A = \frac{nP_o - P_t}{n-1}$$

$$\therefore k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_o(n-1)}{nP_o - P_t}$$

अभिक्रिया पूरी होने पर अंतिम कुल दाब = P_f = nP_0

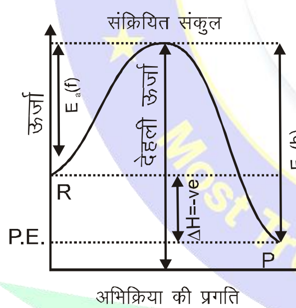
- फॉर्मूला लागू नहीं होता है जब n = 1, n का मान भिन्नात्मक भी हो सकता है।
- सूत्र को याद न रखें बल्कि प्रत्येक प्रश्न के लिए इसे व्युत्पन्न करें।

रासायनिक अभिक्रियाओं का संघट्ट सिद्धान्त (COLLISION THEORY OF CHEMICAL REACTION)

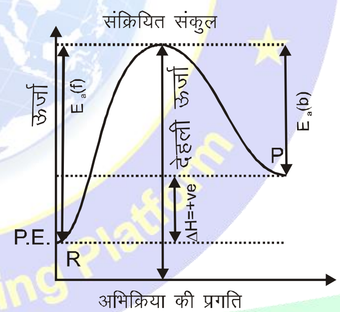
- यह सिद्धान्त Max Trautz तथा William Lewis द्वारा प्रतिपादित किया गया। इसके अनुसार क्रियाकारी अणुओं के मध्य संघट्ट द्वारा अभिक्रिया होती है। इकाई समय में व इकाई आयतन में संघट्ट की संख्या को संघट्ट आवृत्ति (Z) कहते हैं। सामान्यतः गैसीय अभिक्रियाओं के लिए इसका उच्च मान (10^{25} से 10^{28} संघट्ट/सेकण्ड–सेमी^{3}) हो सकता है। लेकिन इन संघट्टनों का केवल एक छोटा भाग ही अभिकारक से उत्पाद में परिवर्तित होता है। ऐसे संघट्टनों को प्रभावी संघट्ट कहते हैं।
- प्रभावी संघट्ट होने के लिए दो शर्तों का एक साथ सन्तुष्ट होना आवश्यक है।
  (A) क्रियाकारी अणु की एक न्यूनतम ऊर्जा होनी चाहिए (ऊर्जा अवरोध)
  (B) संघट्ट का उपयुक्त अभिविन्यास (अभिविन्यास अवरोध).

(A) ऊर्जा अवरोध (ENERGY BARIER)

- **देहली ऊर्जा (Threshold energy) :** रासायनिक अभिक्रिया के सम्पन्न होने के लिए अभिकारक अणुओं के जितनी न्यूनतम ऊर्जा होनी चाहिए।
- **सक्रियण ऊर्जा (Activation energy) :** अभिकारक अणुओं के लिए आवश्यक न्यूनतम अतिरिक्त ऊर्जा जिससे वह उत्पाद में परिवर्तित होते हैं।



ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया



ऊष्माशोषी अभिक्रिया

1. $E_a(f)$ = अग्र अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा
2. $E_a(b)$ = पश्च अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा
   यदि प्रश्न में नहीं बताया गया हो, तो E_a को अग्र अभिक्रिया के लिए प्रयुक्त करते हैं।

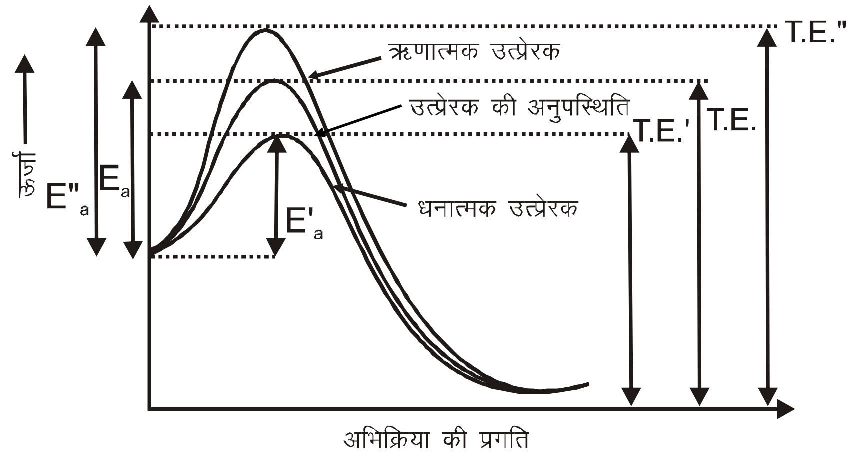
$$\boxed{\Delta H = E_{a(f)} - E_{a(b)}} \; ; \; \boxed{\Delta H = H_p - H_R}$$

सक्रियण ऊर्जा मुख्यतः निम्न पर निर्भर करती है (ACTIVATION ENERGY MAINLY DEPENDS UPON):

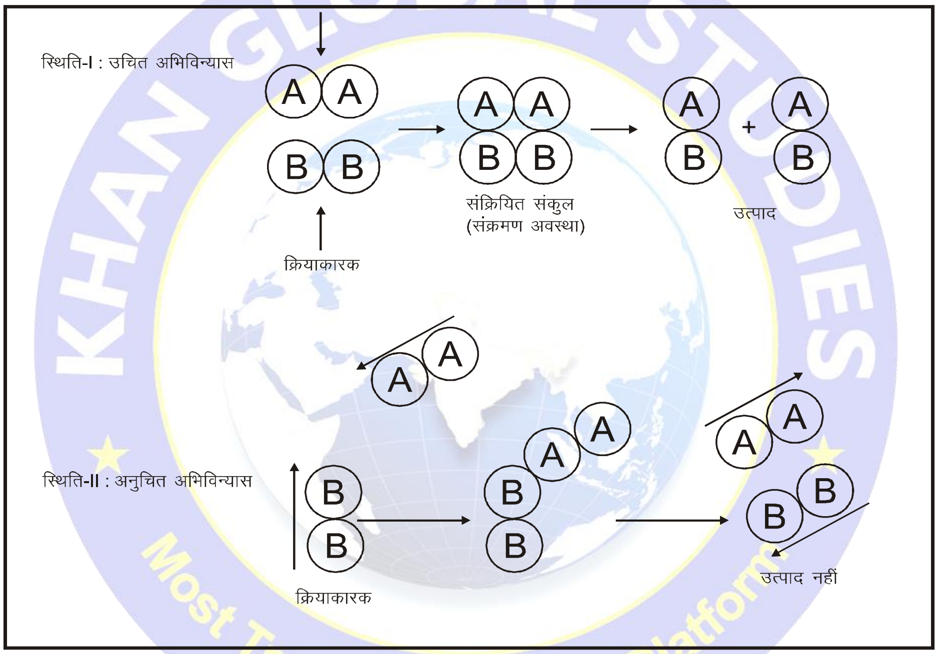
(i) अभिकारकों की प्रकृति (Nature of reactants):
विभिन्न अभिकारकों के लिए बन्धों की संख्या तथा बंध ऊर्जा भिन्न होती है अतः सक्रियण ऊर्जा भी भिन्न होगी। जिन अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जा कम होती है, वे तीव्र वेग से सम्पन्न होती है।

(ii) उत्प्रेरक की उपस्थिति (Presence of catalyst):
उत्प्रेरक अभिक्रिया के लिए, अभिक्रिया क्रियाविधि का एक वैकल्पिक पथ उपलब्ध कराता है।

- धनात्मक उत्प्रेरक की उपस्थिति में देहली ऊर्जा घटती है अर्थात् सक्रियण ऊर्जा घट जाती है तथा अभिक्रिया वेग बढ़ता है।
- ऋणात्मक उत्प्रेरक की उपस्थिति में देहली ऊर्जा बढ़ती है जिससे सक्रियण ऊर्जा बढ़ती है तथा अभिक्रिया वेग घटता है।



(B) अभिविन्यास अवरोध (ORIENTATION BARIER) :



सीमाएं (Limitations) :

(i) यह सिद्धान्त मुख्यतः गैसीय अभिक्रियाओं के लिए लागू होता है तथा उन विलायनों के लिए भी जिनमें क्रियाकारक स्पीशी अणु होते हैं।

(ii) यह सिद्धान्त मुख्यतः द्विआण्विक अभिक्रियाओं पर लागू होता है परंतु जटिल अभिक्रियाओं पर लागू नहीं होता है।

(iii) इसमें अणुओं को ठोस गोले के रूप में माना गया है तथा अणुओं के संरचनात्मक पहलू को नजरअन्दाज किया गया है।

EXTRA KEY POINTS :

- सक्रियित संकुल, प्रभावी संघट्टसे संक्रमण अवस्था में बना हुआ अस्थायी संकुल होता है।
- तापक्रम बढ़ाने पर अभिक्रिया के लिए E_a के मान में परिवर्तन नहीं होता लेकिन उन सक्रिय अणुओं की संख्या बढ़ जाती है, जो ऊर्जा अवरोध को पार करते हैं। अतः अभिक्रिया वेग बढ़ता है।
- आरेनियस के अनुसार अभिक्रिया दर $\propto e^{-\frac{E_a}{RT}}$

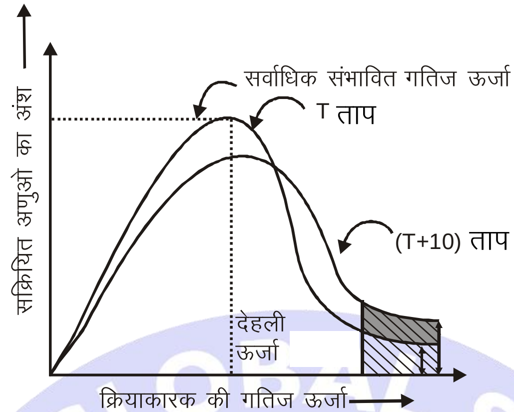
$\boxed{k = Ae^{-E_a/RT}}$ E_a = सक्रियण ऊर्जा

R = गैस स्थिरांक

T = ताप (K में)

SPOT LIGHT

मैक्सवेल तथ बोल्ट्जमान ऊर्जा वितरण वक्र



आरेनियस समीकरण

$$\boxed{k = Ae^{-E_a/RT}} \qquad ...(1)$$

A = आरेनियस स्थिरांक/पूर्ण चरघातांकी गुणांक/आवृत्ति गुणांक

E_a= सक्रियण ऊर्जा

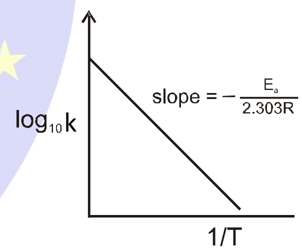
R = गैस स्थिरांक

T = ताप (Kelvin) में

- ताप बढ़ने पर k बढ़ता है
  यदि $T \to \infty$; k = A
- $\frac{k}{A} = e^{-E_a/RT}$ = अणुओं का वह अंश जिसकी ऊर्जा $\geq E_a$
  $e^{-E_a/RT}$ = बोल्टज्मान गुणांक
  समीकरण (1) का logarithm करने पर
  $\ln K = \ln A + \ln e^{-E_a/RT}$

$$2.303 \log_{10} k = 2.303 \log_{10} A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\boxed{\log_{10} K = \log_{10} A - \frac{E_a}{2.303RT}} \quad ....(2)$$



y = C + mx

- दो भिन्न ताप पर K का मान ज्ञात करके अभिक्रिया की E_a का मान ज्ञात किया जा सकता है।
  ताप T_1 पर :

$$\log_{10}K_1 = \log_{10}A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad ...(3)$$

ताप T_2 पर :

$$\log_{10}K_2 = \log_{10}A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \quad ...(4)$$

समीकरण (4) – समीकरण (3) से –

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\boxed{\log_{10}\frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)}$$

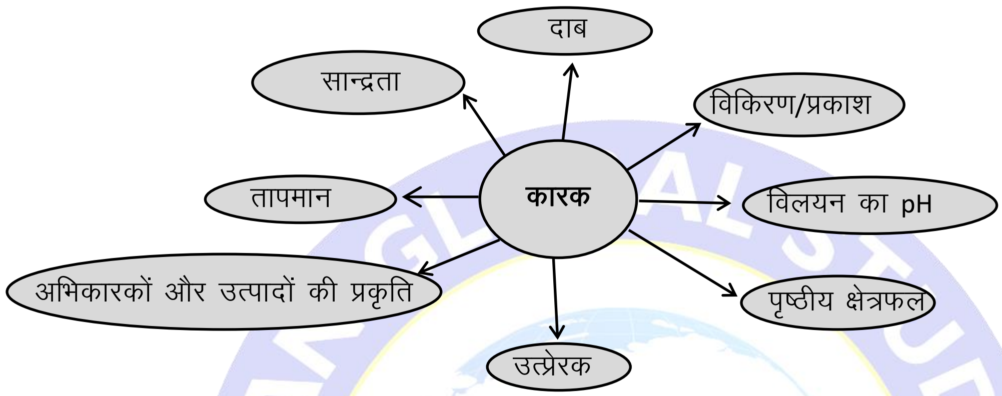
- उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया का E_a कम हो जाता है तथा अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है।
- आरेनियस समीकरण से, $K = Ae^{-E_a/RT}$

$$\ell nK = \ell nA - \frac{Ea}{RT}$$

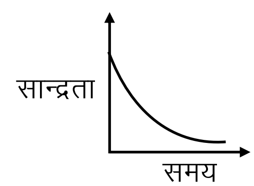
$$\frac{d}{dT}(\ell nk) = \frac{d}{dT}(\ell nA) + \frac{d}{dT}\left(-\frac{Ea}{RT}\right) = 0 - \frac{E_a}{R}\frac{d}{dT}\left(T^{-1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(T^{-2}\right)$$

$$\boxed{\frac{d}{dT}\ell nK = \frac{E_a}{RT^2}}$$ आरेनियस समीकरण का अवकल रूप

अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक (FACTORS AFFECTING RATE OF REACTION):



➢ **सान्द्रता का प्रभाव (Effect of concentration) :** द्रव्यमान अभिक्रिया के नियम से हम जानते हैं कि दर अभिकारकों की सांद्रता के समानुपाती होती है "तो समय बीतने के साथ अभिक्रिया की दर कम हो जाती है, क्योंकि अभिकारकों की सान्द्रता कम हो जाती है।



➢ **तापमान का प्रभाव (Effect of temperature): तापमान बढ़ने पर अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है चाहे अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी हो या ऊष्माशोषी। जब तापमान बढ़ता है** तो अणुओं की KE बढ़ जाती है, सक्रिय अणुओं की संख्या बढ़ जाती है जिससे अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है।

वेग स्थिरांक व ताप के मध्य सम्बन्ध (Relation between rate constant and Temperature):-

सामान्यतः यह पाया गया है कि प्रत्येक 10°C ताप वृद्धि पर अभिक्रिया वेग 2 से 3 गुना हो जाता है।

(a) ताप गुणांक (Temperature coefficient(μ) : यह वेग स्थिरांक के ऐसे दो भिन्न ताप पर मानों के अनुपात के बराबर होता है जिनके मध्य 10°C का अन्तर है।

$$\boxed{\mu = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2 \text{ to } 3} \; ; \; \boxed{\frac{r_2}{r_1} = \frac{K_2}{K_1} = \mu^{\Delta T/10}}$$

यदि अभिक्रिया का ताप नहीं दिया गया हो तो 25°C मानते हैं।

(यदि μ का मान नहीं दिया गया हो तो इसे न्यूनतम 2 मानते हैं।)

उदाहरण:16 यदि किसी अभिक्रिया का तापमान T_1 से T_2 तक बढ़ा दिया जाये तो अभिक्रिया की दर हो जायेगी?

हल: $(\mu)^{t_2 - t_1/10} \Rightarrow (\mu)^{\Delta T/10}$ times ; $r_{new} = r_{old} \times (\mu)^{\Delta T/10}$

उदाहरण:17 यदि किसी अभिक्रिया का तापमान 10°C से बढ़कर 90°C हो जाए तो अभिक्रिया की दर कितनी गुना हो जाएगी?

हल: 2^8 समय

➢ **अभिकारकों और उत्पादों की प्रकृति का प्रभाव (Effect of nature of reactants and Products) :**

(a) अभिकारक की भौतिक अवस्था :

अभिक्रिया वेग का बढ़ता हुआ क्रम - ठोस < द्रव < गैस

अन्तरअणुक बल घटते हैं जिससे संघट्ट के लिए अधिक स्वतंत्रता मिलती है।

(b) अभिकारक की रासायनिक प्रकृति (Chemical nature of reactants) :

- यदि अधिक बंधों को तोड़ना है, तो अभिक्रिया की दर धीमी होगी।

$$2NO(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{Fast}} 2NO_2(g)$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \xrightarrow{\text{Slow}} NO_2(g) + 2H_2O$$

- इसी प्रकार बंध सामर्थ्य अधिक है, अभिक्रिया की दर धीमी होगी।

$$2NO + O_2 \xrightarrow{Fast} 2NO_2$$

$$2CO + O_2 \xrightarrow{Slow} 2CO_2$$

- **उत्प्रेरक का प्रभाव (Effect of Catalyst) :**
  - धनात्मक उत्प्रेरक की उपस्थिति सक्रियण ऊर्जा को कम कर देती है इसलिए अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है।
  - ऋणात्मक उत्प्रेरक की उपस्थिति सक्रियण ऊर्जा को बढ़ाती है इसलिए अभिक्रिया की दर कम हो जाती है।
  - उत्क्रमणीय अभिक्रिया के मामले में, एक उत्प्रेरक साम्य की स्थिति को विस्थापित किए बिना जल्दी से साम्य प्राप्त करने में मदद करता है। यह ध्यान दिया जाना चाहिए कि उत्प्रेरक कभी भी अभिक्रिया में बनने वाले उत्पाद की मात्रा को बढ़ाता या घटाता नहीं है।
- **पृष्ठीय क्षेत्रफल का प्रभाव (Effect of Surface area) :**
  - अभिकारक का पृष्ठीय क्षेत्रफल जितना अधिक होगा, अभिक्रिया की दर उतनी ही अधिक होगी।
  - उदाहरण के लिए, लकड़ी का एक टुकडा उसके चिप्स या चूरा की तुलना में धीरे–धीरे जलता है जो सतह के क्षेत्रफल में वृद्धि के कारण तेजी से जलता है।
- **विलयन के pH का प्रभाव (Effect of pH of solution) :** कुछ अभिक्रियाएँ केवल एक विशेष माध्यम में ही होती हैं।

  उदा. $\left[Fe(CN)_6\right]^{-4} \xrightarrow{(Tl^{3+})} \left[Fe(CN)_6\right]^{3-}$

  यह अभिक्रिया अम्लीय माध्यम में पर्याप्त दर से होती है, लेकिन क्षारीय माध्यम में नहीं होती है।
- **विकिरण/प्रकाश का प्रभाव (Effect of radiations/light) :**
  1. प्रकाश की क्वांटम ऊर्जा का अवशोषण अभिकारकों के बंधों को तोड़ने की सुविधा देता है।
  2. (i) एसीटोन का प्रकाश अपघटन

     $$(CH_3)_2C=O \xrightarrow{h\nu} C_2H_6 + CO$$

     (ii) अमोनिया का प्रकाश अपघटन

     $$2NH_3(g) \xrightarrow{hv} N_2(g) + 3H_2(g)$$

     (iii) H_2O_2 का प्रकाश रासायनिक अपघटन

     $$2H_2O_2 \xrightarrow{hv} 2H_2O + O_2$$
  3. एक प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में, तापमान से स्वतंत्र दर लेकिन प्रकाश की तीव्रता पर निर्भर करती है।
- **दाब का प्रभाव (Effect of pressure) :** गैसीय अभिक्रिया के लिए दाब महत्वपूर्ण कारक है। गैस पद की अभिक्रिया में, अभिक्रियाशील गैसों के दाब में वृद्धि से अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है। दाब में वृद्धि के साथ, प्रति इकाई आयतन में अणुओं की संख्या बढ़ जाती है और इसलिए अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है।

उदाहरण:18 **दो भिन्न अभिक्रियाओं के लिए k_1 और k_2 के मान क्रमशः $10^{16}\ e^{-2000/T}$ व $10^{15}\ e^{-1000/T}$ है। यदि $k_1 = k_2$ है तो ताप है :**

(1) $\frac{2000}{2.303}$K **(2) 2000 K** **(3)** $\frac{1000}{2.303}$K **(4) 1000 K**

हल: **(3)**

$$10^{16} e^{-2000/T} = 10^{15} e^{-1000/T}$$

$$10 = e^{1000/T}$$

$$\ln 10 = \frac{1000}{T}$$

$$2.303 \log 10 = \frac{1000}{T}$$

$$T = \frac{1000}{2.303} k$$

KHAN GLOBAL STUDIES
Most Trusted Learning Platform
KHAN SIR

उदाहरण:19 $A_{(gas)} \longrightarrow 2B_{(gas)} + C_{(solid)}$

उपरोक्त प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए दर नियतांक का मान है यदि P_0 क्रियाकारक का प्रारम्भिक दाब व P_t, t समय पर अभिक्रिया मिश्रण का दाब है:

(1) $\frac{1}{t}\ln\left(\frac{P_0}{P_0 - P_t}\right)$ (2) $\frac{1}{t}\ln\left(\frac{P_0}{2P_0 - P_t}\right)$ (3) $\frac{1}{t}\ln\left(\frac{2P_0}{3P_0 - P_t}\right)$ (4) $\frac{1}{t}\ln\left(\frac{P_0}{3P_0 - P_t}\right)$

हल: (2)

$$A_{(g)} \rightarrow 2B_{(g)} + C_{(s)}$$

Initial P_0 – –

At time t, P_0 2P –

$P_t = P_0 - P + 2P = P_0 + P$

$P = P_t - P_0$

$$K = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{P_0 - P} = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{P_0 - (P_t - P_0)}$$

$$K = \frac{1}{t}\ln\frac{P_0}{2P_0 - P_t}$$

उदाहरण:20 किसी अभिक्रिया की कोटि के लिये निम्नलिखित कथनों में से कौनसा गलत है?

(1) अभिक्रिया की कोटि केवल प्रयोग करके ज्ञात की जा सकती है

(2) अभिक्रिया की कोटि अभिकर्मकों के रससमीकरणमिति गुणांक से प्रभावित नहीं होती है

(3) अभिक्रिया की कोटि अभिक्रिया वेग दर्शाने में प्रयुक्त अभिकारकों के सान्द्रण राशियों के घातों का योग होती है

(4) अभिक्रिया की कोटि हमेशा पूर्ण संख्या होती है

हल: (4)

प्रतिक्रिया का क्रम शून्य पूर्ण संख्या या भिन्नात्मक की हो सकता है

उदाहरण: 21 किसी प्रतिक्रिया के लिए, तापमान गुणांक = 2, फिर प्रतिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा (kJ में) की गणना करें।

हल: होने देना $T_1 = 25\ °C$, $T_2 = 35\ °C$

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

दिया गया: तापमान गुणांक = $\frac{k_2}{k_1} = 2$

$T_1 = 25 + 273 = 298$ k, $T_2 = 35 + 273 = 308$ k, R = 8.314

$$\text{Log}2 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \times \left(\frac{10}{298 \times 308}\right)$$

$E_a = 52.897$ kJ

उदाहरण: 22 एक ऊष्माक्षेपी प्रतिक्रिया $A \rightarrow B$ में । की सक्रियण ऊर्जा 17 kJ mol^{-1} है। प्रतिक्रिया की ऊष्मा 40 kJ है। विपरीत प्रतिक्रिया $B \rightarrow A$ के लिए सक्रियण ऊर्जा की गणना करें।

हल: प्रतिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए.

सक्रियण ऊर्जा $E_a = 17$ kJ

DH = – 40 kJ

DH = $E_a(f) - E_a(b)$

$E_a(b) = 17 - (-40) = 57$ kJ

उदाहरण:23 पहले क्रम की गैसीय प्रतिक्रिया के लिए लॉग k को जब 1/T के विरुद्ध प्लॉट किया जाता है, तो –8000 की ढलान के साथ एक सीधी रेखा मिलती है। प्रतिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा की गणना करें.

हल: अरहेनियस समीकरण $k = Ae^{-Ea/RT}$

$$\text{Log k} = \log A - \frac{E_a}{2.303R} \times \frac{1}{T}$$

जब वक्र को सवह k और के बीच आलेखित किया जाता है $\frac{1}{T}$, एक सीधी रेखा प्राप्त होती है. इस रेखा का

ढलान $= -\frac{E_a}{2.303R}$

तब, $\frac{E_a}{2.303R} = 8000$ or $E_a = 8000 \times 2.303 \times 1.987 = 36608$ Cal

SPOT LIGHT

- **प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया (PHOTO CHEMICAL REACTION)**
  जो अभिक्रिया प्रकाश की उपस्थिति में होती है, प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया कहलाती है, अर्थात् अभिक्रियाएं जो अंधेरे में सम्पन्न नहीं होती।
  उदा.
  (i) $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{hv} 2HCl$
  (ii) प्रकाश संश्लेषण
  (iii) दृष्टि
- प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारक पदार्थ का प्रत्येक अणु एक क्वांटम (एक फोटॉन) को अवशोषित करता है तथा सक्रियित होकर उत्पाद का निर्माण करता है।
- प्रत्येक अभिक्रिया के लिए एक निश्चित ऊर्जा की आवश्यकता होती है।
- प्रकाश की तीव्रता जितनी अधिक होगी अभिक्रिया वेग उतना अधिक होगा।
- इन अभिक्रियाओं के लिए ΔG का मान धनात्मक या ऋणात्मक हो सकता है।
- इन पर ताप का कोई प्रभाव नहीं होता है।

क्रियाविधि: $Cl_2 + hv \longrightarrow Cl_2^*$ (सक्रियित अणु)

अभिक्रिया का प्राथमिक पद $Cl_2^* \longrightarrow \dot{Cl} + \dot{Cl}$

अभिक्रिया का द्वितीय पद $H_2 + Cl \longrightarrow HCl + \dot{H}$

$Cl_2 + H \longrightarrow HCl + \dot{Cl}$

अभिक्रिया का अन्तिम पद $Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$

DETECTIVE MIND

- **क्वांटम लब्धि या क्वांटम दक्षता (Quantum yield or quantum efficiency) :**
  किसी प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया की क्वांटम लब्धि/दक्षता (ϕ) इस प्रकार व्यक्त की जा सकती है।

$$\phi = \frac{\text{अभिकृत अणुओं या उत्पन्न अणुओं की संख्या}}{\text{अवशोषित फोटॉनों की संख्या}}$$

- **प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं के अनुप्रयोग (Application of Photochemical Reaction)**

(i) फोटोग्राफी में (ii) फोटो प्रिंटिग में
(iii) प्रकाश संश्लेषण में (iv) दृष्टि में
(v) इलेक्ट्रोनिक उद्योग में (vi) अनेक बहुलकीकरण अभिक्रियाओं में

QUICK FOLLOW UP

रासायनिक बलगतिकी (Chemical Kinetics)

अभिक्रिया की दर

प्रति इकाई समय में अभिकारकों और उत्पादों की सान्द्रता में परिवर्तन

औसत दर = दर लंबे समय के अंतराल के लिए मापा जाता है

तात्कालिक दर = समय के छोटे अन्तराल के लिए मापी गई दर

दर नियतांक:
अभिक्रिया की दर जब प्रत्येक अभिकारकों की सान्द्रता इकाई में होती है।

दर स्थिरांक की इकाइयाँ
शून्य कोटि की अभिक्रिया (n = 0) के लिए, मात्रक $k = mol\ L^{-1}\ s^{-1}$.
प्रथम कोटि की अभिक्रिया (n = 1) के लिए, मात्रक $k = s^{-1}$
द्वितीय कोटि की अभिक्रिया (n = 2) के लिए, मात्रक $k = mol^{-1}\ L\ s^{-1}$

अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक
- अभिकारकों की सान्द्रता
- माध्यम
- उत्प्रेरक
- पृष्ठीय क्षेत्रफल
- तापमान का प्रभाव

अभिक्रिया की कोटि और आणविकता

अभिक्रिया की कोटि
सान्द्रता पद की घातों का योग दर नियम होता है
दी गई अभिक्रिया के लिए,
$mA + nB \rightarrow$ उत्पाद
दर = $k[A]^x [B]^y$
$\therefore$ अभिक्रिया की कोटि= x + y
यह शून्य कोटि, प्रथम कोटि या दूसरी कोटि का हो सकता है
यह भिन्नात्मक भी हो सकता है।

अभिक्रिया की आणविकता
इसे रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले अभिकारकों के अणुओं की संख्या के रूप में परिभाषित किया जाता है। यह 1, 2, 3... हो सकता है लेकिन न तो शून्य हो और न ही भिन्नात्मक हो सकता है।

अवकलन दर समीकरण

अभिक्रिया की कोटि

शून्य कोटि के लिए: $k = \frac{1}{t}\{[A_0] - [A]\}$

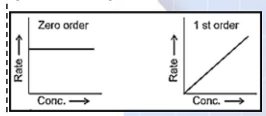
प्रथम कोटि के लिए :

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$$

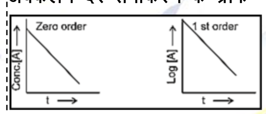
n^{th} कोटि के लिए:

$$k = \frac{1}{t(n-1)}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right]$$

दर और सान्द्रता के बीच ग्राफ



अवकलन दर समीकरण के ग्राफ



अर्द्धआयुकाल

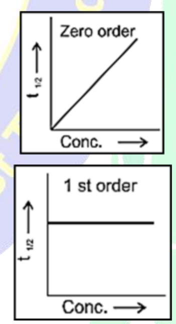
वह समय जिसके दौरान किसी अभिकारक की सान्द्रता उसकी प्रारम्भिक सान्द्रता की आधी हो जाती है।

- n^{th} कोटि की अभिक्रिया का अर्द्धआयुकाल,

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{[a]^{n-1}}$$

तब
- बचे हुए पदार्थ की मात्रा का n अर्द्ध आयुकाल = $\frac{a}{2^n}$

अर्द्ध आयुकाल और प्रारम्भिक सान्द्रता (a) या 1/a या 1/a² के बीच ग्राफ



अभिक्रिया की दर पर तापमान की निर्भरता

संघट्ट सिद्धान्त :
$\therefore k = p\,Z\,e^{-E_a/RT}$
जहाँ
p = स्टरिक कारक
Z = संघट्टन आवृत्ति

सक्रियण ऊर्जा की अवधारणा :
रासायनिक अभिक्रियाओं से गुजरने के लिए अभिकारकों को जो अतिरिक्त ऊर्जा प्रदान की जानी चाहिए, उसे सक्रियण ऊर्जा (E_a) कहा जाता है.
E_a = E(threshold) – E(reactants)

आरेनियस समीकरण :
दर नियतांक और तापमान के बीच संबंध
$k = Ae^{-E_a/RT}$

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

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{2.303RT}$$