पाठ ⇒ 3

रासायनिक बल गतिकी

रासायनिक बल गतिकी

रसायन शास्त्र की वह शाखा है, जिसके अंतर्गत रासायनिक अभिक्रियाओं की गतियों के मापन के आधार पर उनकी क्रिया-विधि तथा उसको प्रभावित करने वाले कारक का अध्ययन किया जाता है।

अभिक्रिया की गति के आधार पर अभिक्रियाएँ तीन वर्गों में बाँटी जा सकती हैं —

(i) **तीव्र या तात्क्षणिक अभिक्रियाएँ ⇒** ये अति तीव्र गति से होने वाली क्रियाएँ होती हैं। क्रिया होने में मात्र 10^{-14}–10^{-16} s. समय लगता है। आयनिक क्रियाएँ इस प्रकार की अभिक्रियाएँ होती हैं —

उदा० —

अम्ल :

$$\underset{\text{अम्ल}}{HCl} + \underset{\text{क्षार}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{लवण}}{NaCl} + H_2O$$

क्षार :

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow \underset{\text{सफेद अवक्षेप}}{AgCl} + NaNO_3$$

(ii) **अति मंद अभिक्रियाएँ ⇒** ये अति मंद गति से होने वाली क्रियाएँ होती हैं। क्रिया होने में लगे समय की गणना अति कठिन है। ये क्रियाएँ एक प्रकार से न होने वाली क्रियाएँ लगती हैं।

उदा०-

$$Fe \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O$$

लोहा → जंग

(iii) सामान्य अभिक्रियाएँ ⇒ वे अभिक्रियाएँ जो सामान्य रूप से अर्थात् न अति तीव्र गति से और न अति मंद गति से होती है।

उदा०-

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$$

एथिल एसीटेट → एसिटिक अम्ल + ऐथेनॉल

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

सुक्रोस → ग्लूकोज + फ्रक्टोस

*** अभिक्रिया की दर या अभिक्रिया का वेग

किसी अभिक्रिया के किसी - भी एक अभिकर्मक या उत्पाद की सांद्रता में ईकाई समय में होने वाला परिवर्तन अभिक्रिया की दर या अभिक्रिया का वेग कहलाता है। अभिक्रिया की सुस्पष्टता के लिए इसे —

किसी एक अभिकारक (क्रिया कारक) की सांद्रता में कमी की दर अथवा किसी एक उत्पाद की दर के द्वारा व्यक्त किया जा सकता है।

माना कि एक सामान्य अभिक्रिया जिसमें,

$$R \longrightarrow P$$

अभिकर्मक   उत्पाद

$$\text{अभिकारक 'R' की दर} = \frac{\text{अभिकारक 'R' की सांद्रता में कमी}}{\text{समयांतराल}}$$

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

$$\text{उत्पाद 'P' की दर} = \frac{\text{उत्पाद 'P' की सांद्रता में वृद्धि}}{\text{समयांतराल}}$$

$$= +\frac{\Delta [P]}{\Delta t}$$

अभिक्रिया की दर की इकाई मोल लीटर$^{-1}$ सेकण्ड$^{-1}$

अभिक्रिया की दर दो प्रकार की होती है —

औसत अभिक्रिया दर
तात्क्षणिक अभिक्रिया दर

(i) औसत अभिक्रिया दर ⇒ समय की प्रगति के साथ क्रियाकारक की सांद्रता कम व उत्पाद की सांद्रता में वृद्धि होती जाती है। अतः समय के साथ अभिक्रिया दर परिवर्तित होती जाती है। किन्हीं दो समय t_1 तथा t_2

पर किसी क्रिया कारक की सांद्रताएँ यदि ज्ञात हो तो अभिक्रिया दर निम्न प्रकार से ज्ञात कर सकते हैं। —

$$\text{अभिक्रिया की दर} = \frac{\Delta M}{\Delta t}$$

$$= \frac{M_2 - M_1}{t_2 - t_1}$$

उदा० के लिए समी. द्वारा दर्शायी गई अभिक्रिया को लेते हैं।

$$R \longrightarrow P$$

इस क्रिया में R क्रिया कारक P उत्पाद बनाते हैं। अतः समय के साथ R की सांद्रता घटती जाती है। और P की सांद्रता बढ़ती जाती है।

$$\text{औसत अभिक्रिया दर}(R) = \frac{\text{अभिकारक की सांद्रता में कमी}}{\text{समयांतराल}}$$

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

$$\text{औसत अभिक्रिया की दर}(P) = \frac{\text{उत्पादक की सांद्रता में ...}}{\text{समयांतराल}}$$

$$= \frac{+\Delta[P]}{\Delta t}$$

Note :-
ऋण (−) चिह्न सांद्रता के घटने और धन (+) चिह्न सांद्रता के बढ़ने को दर्शाता है।

(ii) तात्क्षणिक अभिक्रिया दर ⇒ किसी क्षण विशेष पर अभिक्रिया की दर को अभिकारकों या उत्पादों की मात्रा में हुए परिवर्तन में लगे समय से भाग देकर ज्ञात नहीं किया जा सकता, किंतु यदि यह मान लिया जाए कि अत्यंत सूक्ष्म समय के अंतराल dt में दर अपरिवर्तित है तथा dR क्रियाकारकों व उत्पादों में परिवर्तन होता है, तो उस क्षण क्रिया की दर

$$-\left(\frac{\Delta [R]}{\Delta t}\right)_{\Delta t \to 0} = -\left(\frac{d[R]}{dt}\right)$$

$$\left(\frac{\Delta [P]}{\Delta t}\right)_{\Delta t \to 0} = \frac{d[P]}{dt}$$

इसे तात्क्षणिक दर या वेग कहते हैं।

अभिक्रिया की दर या वेग को प्रभावित करने वाले कारक:

किसी अभिक्रिया के वेग को निम्न कारक प्रभावित करते हैं —

(i) **अभिकारकों की सांद्रता ⇒**

हम जानते हैं, कि किसी भी अभिक्रिया का वेग उसके अभिकारकों की सांद्रता के समानुपाती होती है। अतः किसी भी अभिकारक के वेग को बनाए रखने के लिए हम उसके अभिकारकों की सांद्रता को बढ़ाते जाते हैं।

अभिक्रिया की दर या वेग $\propto$ अभिकारकों की सांद्रता

(ii) **अभिक्रिया का ताप ⇒**

किसी अभिक्रिया का ताप उसके वेग को बहुत अधिक प्रभावित करता है। सामान्य अभिक्रियाओं में ताप क्रम बढ़ाने से अभिक्रिया के वेग में वृद्धि होती है। इसका कारण यह है, कि ताप में बढ़ने से अणुओं की गतिज ऊर्जा का मान बढ़ जाता है, जिससे अभिक्रिया के वेग में वृद्धि हो जाती है। हर 10°C ताप की वृद्धि पर अभिक्रिया का वेग दो गुना हो जाता है।

(iii) **उत्प्रेरक की उपस्थिति ⇒**

अभिक्रियाओं का वेग उत्प्रेरक की उपस्थिति से बहुत प्रभावित होता है। उत्प्रेरक की उपस्थिति से अभिक्रिया की संक्रियण ऊर्जा का मान कम हो जाता है। अतः अभिक्रिया तेजी से संपन्न होती है। उदा० − H_2 की अभिक्रिया यदि O_2 से कराई जाए, तो यह एक मंद गति की अभिक्रिया

होती है। इस अभिक्रिया का वेग प्लेटिनम (Pt) उत्प्रेरक की उपस्थिति में बहुत तेज हो जाएगी

$$2H_2 + O_2 \xrightarrow{Pt} 2H_2O$$

(iv) **अभिकारकों की प्रकृति ⇒**

अभिकारकों की प्रकृति का भी अभिक्रिया के वेग पर बड़ा प्रभाव पड़ता है। किसी भी रासायनिक अभिक्रिया में पुराने बंध टूटते हैं तथा नए बंध बनते हैं। अतः अणु जितने सरल होंगे उतने ही उसमें कम बंध टूटेंगे और उसकी अभिक्रिया की गति उतनी ही तेज हो जाएगी, जबकि जटिल अणुओं में अधिक बंध टूटेंगे। अतः उनका वेग कम हो जाता है। उदा० के लिए NO (नाइट्रिक ऑक्साइड) के ऑक्सीकरण का वेग CH_4 (मीथेन) के ऑक्सीकरण (दहन) से अधिक होता है।

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \quad \text{(तीव्र)}$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \text{(मंद)}$$

(v) **अभिकारकों के पृष्ठ का क्षेत्रफल ⇒**

यदि अभिकारक ठोस हो तो अभिकारक के पृष्ठ के क्षेत्रफल में वृद्धि करने से अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है। अतः अभिकारक जितने बारिक चूर्ण के रूप में उपयोग में लाए जाए अभिक्रिया उतनी ही तेज होगी।

theboardstudy.com

(v) वि- किरणों का प्रभाव → कुछ अभिक्रियाएँ प्रकाश की उपस्थिति में अधिक तेजी से संपन्न होती हैं, क्योंकि इन अभिक्रियाओं में फोटॉन अपनी ऊर्जा अणुओं को उत्तेजित करने में दे देता है जिससे अणु शीघ्रता से सक्रिय होकर उत्पाद बना लेता है।

"वे अभिक्रियाएँ जो उपयुक्त तरंग दैर्घ्य वाले वि- किरणों से प्रेरित होती हैं, प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ" कहलाती हैं।"

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{\text{अंधेरे में}} 2HCl_{(g)} \quad \text{(अत्यंत मंद)}$$

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{\text{सूर्य प्रकाश में}} 2HCl_{(g)} \quad \text{(अत्यंत तीव्र)}$$

दर या वेग नियम या दर समीकरण या दर व्यंजक :

प्रायोगिक तौर पर यह पाया गया है कि उपयुक्त अभिक्रिया की दर A के सभी सांद्रता पदों 'a' और B की सांद्रता पदों (b) पर निर्भर न करके अन्य सांद्रता पदों पर निर्भर करती है।

माना अभिक्रिया की दर A के x सांद्रता पदों और B के y सांद्रता पदों पर निर्भर करती

करती है। तब उस अभिक्रिया के लिए वेग व्यंजक या दर नियम निम्न होगा —

$$aA + bB \longrightarrow \text{उत्पाद}$$

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

$$= K [A]^{x} [B]^{y}$$

यह घातांक x तथा y स्टॉइकियोमीट्री गुणांक (a तथा b) के समान अथवा भिन्न हो सकते हैं। उक्त समीकरण को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है।

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

ऊपर दिए गए समीकरण को दर नियम समी. या अवकल वेग समीकरण कहते हैं।

जहाँ K समानुपाती स्थिरांक है, जिसे वेग या दर स्थिरांक कहा जाता है।

<u>दर या वेग स्थिरांक या विशिष्ट दर स्थिरांक</u>

$$aA + bB \longrightarrow \text{उत्पाद}$$

theboardstudy.com

ऊपर दी गई अभिक्रिया के अनुसार दर नियम समीकरण होगा

$$= K [A]^{\mu} [B]^{\nu}$$

दर स्थिरांक (K) वह अभिक्रिया की दर होता है, जब अभिकारकों की सांद्रता इकाई में होगी

यदि A की सांद्रता = B की सांद्रता = 1

अभिक्रिया की दर = दर स्थिरांक

दर स्थिरांक के अभिलक्षण ⇒

दर स्थिरांक के कुछ अभिलक्षण निम्न प्रकार हैं —

दर स्थिरांक अभिक्रिया की दर का मापक है इसका मान जितना अधिक (कम) होता है अभिक्रिया की दर उतनी ही तीव्र (कम) गति से होती है।

प्रत्येक अभिक्रिया के लिए एक निश्चित ताप पर इसका मान निश्चित होता है।

★ इसका मान ताप परिवर्तन पर परिवर्तित होता है।

theboardstudy.com

★ इसका मान अभिकारकों की सांद्रताओं पर निर्भर नहीं करता है।

दर स्थिरांक की इकाई अभिक्रिया की कोटि पर निर्भर करती है।

अभिक्रिया की दर एवं दर स्थिरांक में अंतर

★★★

	अभिक्रिया की दर	दर स्थिरांक
(i)	इकाई समय में अभिकारकों की सांद्रता में कमी या उत्पादों की सांद्रता में वृद्धि है।	दर समीकरण में समानुपाती स्थिरांक है, जैसे — $-\frac{d[R]}{dt} = k[A]^{\mu}[B]^{\nu}$
(ii)	अभिक्रिया की दर अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर करती है।	दर स्थिरांक अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है।
(iii)	अभिक्रिया की दर की इकाई मोल लीटर$^{-1}$ सेकण्ड$^{-1}$ ($mol\,L^{-1}s^{-1}$) होती है।	दर स्थिरांक की इकाई अभिक्रिया की कोटि पर निर्भर करती है।

theboardstudy.com

अभिक्रिया की कोटी

अभिकारकों के अणुओं या परमाणुओं की वह संख्या, जो अभिक्रिया की दर को निर्धारित करती है। अतः

"किसी अभिक्रिया की कोटी उस अभिक्रिया के दर नियम समीकरण या दर नियम व्यंजक में अभिकारकों की सांद्रता पर दर्शाई गई समस्त घातांकों के योग के बराबर होती है।

उदा० के लिए निम्न अभिक्रिया समीकरण पर विचार करते हैं —

$$aA + bB \longrightarrow \text{उत्पाद}$$

माना इस अभिक्रिया के लिए प्रायोगिक दर नियम व्यंजक निम्नलिखित है —

$$\text{दर} = K[A]^{x}[B]^{y}$$

तो उपयुक्त अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया की कोटी (n) = x + y होगी।

यह आवश्यक नहीं है, कि अणुसंख्यता (आण्विकता) तथा अभिक्रिया की कोटी सदैव समान हो। इसे "n" द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

अभिक्रिया की कोटी के प्रकार —

(i) शून्य कोटी की अभिक्रिया [n=0] :—

(a) HCl का प्रकाश संश्लेषण ⇒

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)}$$

अभिक्रिया की दर $= K[H_2]^0[Cl_2]^0$

(b) अमोनिया का विघटन ⇒

NCERT

$$2NH_3 \xrightarrow{Pt} N_2 + 3H_2$$

अभिक्रिया की दर $= K[NH_3]^0$

(ii) प्रथम कोटी की अभिक्रिया [n=1] ⇒

(a) हाइड्रोजनपर ऑक्साइड का विघटन ⇒

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 1/2\,O_2$$

अभिक्रिया की दर $= K[H_2O_2]$

(b) नाइट्रोजन पेंट ऑक्साइड का विघटन ⇒

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

अभिक्रिया की दर $= K[N_2O_5]$

(iii) द्वितीय कोटी की अभिक्रिया [n = 2] ⇒

हाइड्रोजन तथा आयोडीन की अभिक्रिया ⇒

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

अभिक्रिया की दर = $K[H_2][I_2]$

नाइट्रिक ऑक्साइड और ओजोन की अभिक्रिया ⇒

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

अभिक्रिया की दर = $K[NO][O_3]$

(iv) तृतीय कोटी की अभिक्रिया [n = 3] ⇒

नाइट्रिक ऑक्साइड तथा ऑक्सीजन की अभिक्रिया ⇒

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

अभिक्रिया की दर = $K[NO]^2[O_2]^2$

नाइट्रिक ऑक्साइड तथा क्लोरीन की अभिक्रिया ⇒

$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$

अभिक्रिया की दर = $K[NO]^{\circ}[Cl]$

theboardstudy.com

* अभिक्रिया की आण्विकता
अणुसंख्यता

प्राथमिक अभिक्रियाओं में भाग लेने वाले स्पीशीज (आयन, परमाणु या अणु) जो एक साथ संघट्ट के फलस्वरूप रासायनिक अभिक्रिया करती है, की संख्या को "आण्विकता" कहते हैं। यह संख्या यदि साधारण अभिक्रिया की संतुलित रासायनिक समीकरण देकर ज्ञात की जाए तो निम्न प्रकार प्राप्त होती है —

$$PCl_5 \longrightarrow PCl_3 + Cl_2$$ (आण्विकता 1)

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$ (आण्विकता 2)

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$ (आण्विकता 3)

Note:- किसी अभिक्रिया की आण्विकता हमेशा पूर्णांक संख्या होती है इसका मान शून्य या प्रभाजी नहीं हो सकता। यह एक सैद्धांतिक मान है। यह तीन से ज्यादा नहीं होती है।

★ अभिक्रिया की कोटी एवं अभिक्रिया की आण्विकता में अंतर —

अभिक्रिया की कोटी	अभिक्रिया की आण्विकता
दर नियम व्यंजक में प्रयुक्त अभिकारकों के घातांक का योग अभिक्रिया की कोटी के बराबर होता है।	किसी अभिक्रिया में भाग लेने वाले अणुओं, परमाणुओं या आयनों की संख्या को अभिक्रिया की आण्विकता कहते हैं।
इसे प्रयोग द्वारा ज्ञात कर सकते हैं।	यह केवल सैद्धांतिक पद है।
यह प्रभाजी हो सकता है।	यह हमेशा पूर्णांक होता है।
इसका मान शून्य हो सकता है।	इसका मान शून्य नहीं होता है।
यह सामान्य तथा जटिल दोनों अभिक्रियाओं के लिए ज्ञात किया जाता है।	यह केवल सामान्य अभिक्रियाओं के लिए ज्ञात किया जाता है।
इससे अभिक्रिया की क्रियाविधि के संबंध में जानकारी मिलती है।	इससे अभिक्रिया की क्रियाविधि के संबंध में जानकारी नहीं मिलती है।

theboardstudy.com

विभिन्न कोटी की अभिक्रियाओं के लिए दर स्थिरांक की इकाई

$$\text{अभिक्रिया की दर} = K\,[R]^n$$

$$\text{दर स्थिरांक } (K) = \frac{\text{अभिक्रिया की दर}}{[R]^n}$$

$$= \frac{\text{मोल लीटर}^{-1}\ \text{सेकण्ड}^{-1}}{[\text{मोल लीटर}^{-1}]^n}$$

(i) शून्य कोटी की अभिक्रिया (n=0) ⇒

$$K = \frac{\text{अभिक्रिया की दर}}{[R]^0}$$

$$K = \frac{\text{मोल लीटर}^{-1}\ \text{सेकण्ड}^{-1}}{[\text{मोल लीटर}^{-1}]^0}$$

$$\boxed{K = \text{मोल लीटर}^{-1}\ \text{सेकण्ड}^{-1}}$$

(ii) प्रथम कोटी की अभिक्रिया (n=1) ⇒

$$\text{दर स्थिरांक} = \frac{\text{मोल लीटर}^{-1}\ \text{सेकण्ड}^{-1}}{[\text{मोल लीटर}^{-1}]^1}$$

$$\boxed{K = \text{सेकण्ड}^{-1}}$$

theboardstudy.com

द्वितीय कोटी की अभिक्रिया [n = 2] ⇒

$$K = \frac{\text{मोल लीटर}^{-1}\ \text{सेकण्ड}^{-1}}{[\text{मोल लीटर}^{-1}]^2}$$

$$\boxed{K = \text{मोल}^{-1}\ \text{लीटर}\ \text{सेकण्ड}^{-1}}$$

तृतीय कोटी की अभिक्रिया [n = 3] ⇒

$$K = \frac{\text{मोल लीटर}^{-1}\ \text{सेकण्ड}^{-1}}{[\text{मोल लीटर}^{-1}]^3}$$

$$\boxed{K = \text{मोल}^{-2}\ \text{लीटर}^{2}\ \text{सेकण्ड}^{-1}}$$

* शून्य कोटी, $K = \text{मोल लीटर}^{-1}\ \text{सेकण्ड}^{-1}$

प्रथम कोटी, $K = \text{सेकण्ड}^{-1}$

द्वितीय कोटी, $K = \text{मोल}^{-1}\ \text{लीटर सेकण्ड}^{-1}$

तृतीय कोटी, $K = \text{मोल}^{-2}\ \text{लीटर}^{2}\ \text{सेकण्ड}^{-1}$

n^{th} कोटी की अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक की इकाई

$$K = (\text{मोल लीटर}^{-1})^{1-n}\ \text{सेकण्ड}^{-1}$$

Note:-

माना अभिकारक गैसीय अवस्था में हो, तो दर स्थिरांक K की इकाई atm में ज्ञात की जाती है

$$K = \frac{atm\ s^{-1}}{(atm)^n}$$

$n = 0$, $K = atm\ s^{-1}$
$n = 1$, $K = s^{-1}$
$n = 2$, $K = atm^{-1}\ s^{-1}$
$n = 3$, $K = atm^{-2}\ s^{-1}$

★ शून्य कोटी की अभिक्रिया के दर स्थिरांक का व्यंजक ज्ञात कीजिए।

"यदि किसी अभिक्रिया की दर अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर नहीं करती है, तो उसे शून्य कोटी की अभिक्रिया कहते हैं।"

माना शून्य कोटी की अभिक्रिया निम्न है —

$$R \longrightarrow P$$

यदि शून्य कोटी की अभिक्रिया है, तब

$$-\frac{d[R]}{dt} = K[R]^0$$

किसी मात्रा पर शून्य घातांक का मान इकाई होता है। अतः

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

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

या

$$dR = -K\,dt$$

यह अवकलन दर समीकरण है।

दोनों पक्षों का समाकलन करने पर —

$$-\int d[R] = K \int dt$$

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

जहाँ I = समाकलन स्थिरांक है।

जब $t = 0$, तब अभिकारक की t समय पर सांद्रता $[R] = [R]_0$ जबकि $[R]_0$ अभिकारक की प्रारंभिक सांद्रता है।

समी. (1) में $[R]$ तथा t का मान रखने पर—

$$-[R] = K \times 0 + I$$

$$-[R]_0 = I$$

theboardstudy.com

पुनः समी. (1) में t का मान रखने पर

$$[R] = -Kt + [R]_0$$

$$[R] - [R]_0 = -Kt$$

$$\boxed{K = \frac{[R] - [R]_0}{t}} \quad \text{--- (2)}$$

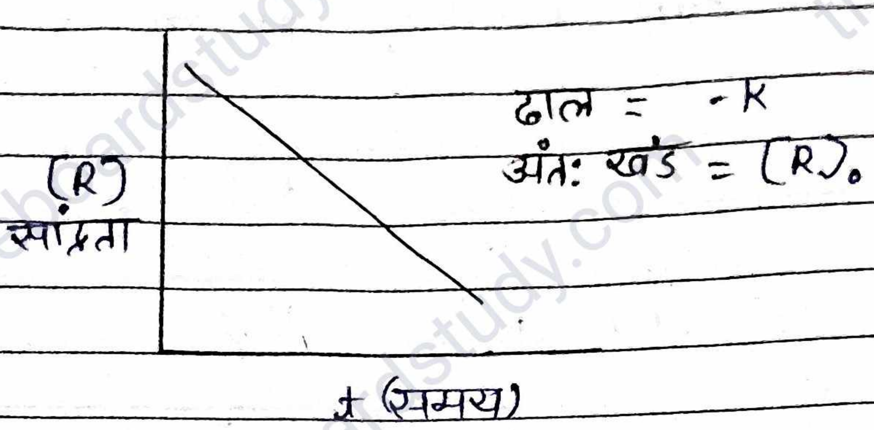
समी. (2) शून्य कोटि की दर समी. का समाकलित रूप है, जो दर्शाता है कि अभिकारक की सांद्रता समय के साथ किस प्रकार परिवर्तित होती है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया के अभिलक्षण :

शून्य कोटि की प्रत्येक अभिक्रिया को $[R] = -Kt + [R]_0$ का पालन करना चाहिए।

चूँकि यह एक सरल रेखा की समी. $[y = mx + c]$ है।

R का t के सापेक्ष खींचा गया ग्राफ एक सीधी रेखा में होगा, जिसका ढाल m और सांद्रता अक्ष पर अंतः खंड $(c) = [R]_0$ होगा



प्रथम कोटी की अभिक्रिया के लिए दर स्थिरांक का व्यंजक ज्ञात कीजिए।

"वे अभिक्रियाएँ, जिनमें अभिक्रिया की दर केवल एक अणु के सांद्रण पर निर्भर करती है, प्रथम कोटी की अभिक्रिया कहलाती है।"

माना कि प्रथम कोटी की अभिक्रिया की सामान्य अभिक्रिया इस प्रकार है —

$$R \longrightarrow P$$

इस अभिक्रिया के वेग को निम्न समीकरण के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है —

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

जहाँ K एक स्थिरांक है, जिसे प्रथम कोटी की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक या विशिष्ट वेग स्थिरांक कहते हैं।

$$-\frac{d[R]}{[R]} = Kdt$$

या

$$\frac{d[R]}{[R]} = -Kdt$$

यह अवकल दर समीकरण है, दोनों पक्षों का समाकलन करने पर :

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

$$-\ln[R] = Kt + I \quad ---- (1)$$

जहाँ I = समाकलन स्थिरांक है।

क्रिया के प्रारंभ में अर्थात् t = 0 तब [R] = $[R]_0$ क्योंकि अभिकारक बिल्कुल भी अपघटित नहीं हुआ होता है। [R] और t का मान समी (1) में रखने पर :

$$-\ln[R] = Kt + I$$

$$-\ln[R]_0 = K \times 0 \; I$$

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

I का मान पुनः समी. (1) में रखने पर :

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

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

$\because \{\ln m - \ln n = \ln \frac{m}{n}\}$

$$\ln \frac{[R]_0}{[R]} = kt$$

$\because \{\ln x = 2.303 \log_{10} x\}$

$$2.303 \log_{10} \frac{[R]_0}{[R]} = kt$$

$$\boxed{k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{[R]_0}{[R]}} \quad \text{----} \quad (2)$$

समी. (2) को समाकलित दर समीकरण कहते हैं।

इसे अन्य प्रकार से भी लिखा जा सकता है, जिसको निम्न प्रकार से प्राप्त करते हैं।

यदि अभिकारक की प्रारंभिक सांद्रता a mol/L है और t समय के बाद सांद्रता a−x है, तब समी. (2) में $[R]_0 = a$ और $[R] = a-x$ रखने पर समी. (2) का निम्न रूप हो जाता है —

$$R \longrightarrow P$$

	R	P
$t=0$	a	0
$t=t$	$a-x$	x

$$[R]_0 = a \quad , \quad [R] = (a-x)$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$\boxed{K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{(a-x)}}$$

प्रथम कोटी की अभिक्रिया के लक्षण :

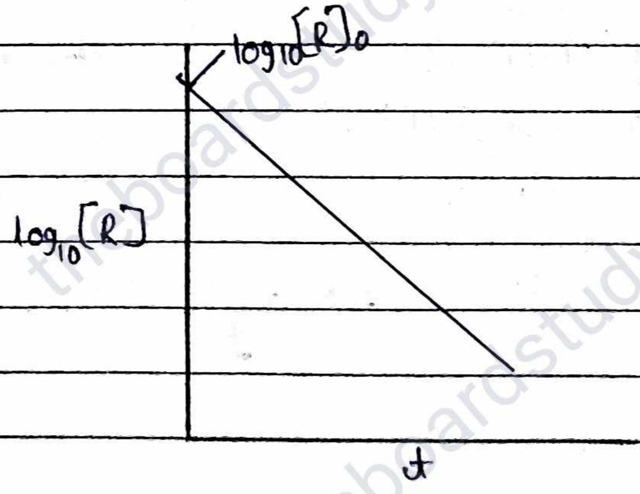
प्रथम कोटी की अभिक्रिया के लिए आलेखीय निरूपण तथा वेग स्थिरांक K का मान $\log_{10}[R]$ व t के मध्य खींचे गए आलेख की सहायता से ज्ञात कर सकते हैं।

$$\ln[R] = -Kt + \ln[R]_0$$

$$2.303 \log_{10}[R] = -Kt + 2.303 \log_{10}[R]_0$$

$$\log_{10}[R] = \frac{-Kt}{2.303} + \frac{2.303}{2.303} \log_{10}[R]_0$$

$$\log_{10}[R] = \frac{-Kt}{2.303} + \log_{10}[R]_0$$



ढाल $= \frac{-K}{2.303}$

उपरोक्त समीकरण की एक सरल रेखा की ($y = mx + c$) के स्वरूप है, जिसमें $\log_{10}[R]$ को समय t के विरुद्ध आलेखित करने पर ऋणात्मक ढाल वाली एक सरल रेखा प्राप्त होती है, जिसका ढाल = $-k/2.303$ के बराबर होगा तथा अंत: खंड $\log_{10}[R]_0$ है।

शून्य कोटी की अभिक्रिया का अर्द्धायु-काल :

अथवा

सिद्ध कीजिए कि शून्य कोटी की अभिक्रिया का अर्द्ध आयुकाल अभिकारक के प्रारंभिक सांद्रण के समानुपाती होता है।

अर्द्धायुकाल :- "किसी अभिक्रिया का अर्द्धायु-काल वह समय है, जिसमें आधी अभिक्रिया पूर्ण हो जाती है। अर्द्धायु-काल को $t_{1/2}$ द्वारा दर्शाते हैं।"

अथवा

"किसी अभिक्रिया का अर्द्धायुकाल वह समय है, जिसमें किसी अभिकारक का सांद्रण घटकर अपने प्रारंभिक सांद्रण का आधा रह जाता है।"

शून्य कोटी अभिक्रिया के समाकलन दर समीकरण के अनुसार

$$K = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \quad \text{----} (1)$$

माना कि $[R] = \frac{[R_0]}{2}$ तथा $t = t_{1/2}$

यदि अभिक्रिया अर्द्धपूर्ण हो चुकी हो, तो [R] तथा t का मान समी. ① में रखने पर :

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

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

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

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

इससे स्पष्ट है, कि शून्य कोटी की अभिक्रिया का अर्द्धायुकाल अभिकारक के प्रारंभिक सांद्रण के समानुपाती है।

Note :

शून्य कोटी की अभिक्रिया की दर अभिकारकों के सांद्रण पर निर्भर नहीं करती है, लेकिन इसका अर्द्धायुकाल अभिकारकों के सांद्रण पर निर्भर करता है।

प्रथम कोटी की अभिक्रिया का अर्द्धायुकाल :

अथवा

सिद्ध कीजिए की प्रथम कोटी की अभिक्रिया का अर्द्धायुकाल अभिकारक के प्रारंभिक सांद्रण पर निर्भर नहीं करता है।

अर्द्धायुकाल :

पूर्व अनुसार।

प्रथम कोटी की अभिक्रिया के समाकलन दर समीकरण के अनुसार :

$$K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{[R]_0}{[R]} \quad \text{--- (1)}$$

माना कि $[R] = \frac{[R]_0}{2}$, $t = t_{1/2}$

यदि अभिक्रिया अर्द्धपूर्ण हो चुकी हो, तब R तथा t का मान समीकरण (1) में रखने पर:

$$K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{[R]_0}{\frac{[R]_0}{2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{t} \log_{10} \log_{10} 2$$

$\therefore \{\log_{10} 2 = 0.3010\}$

$$t_{1/2} = \frac{2.303 \times 0.3010}{K}$$

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

अतः दिया गया समीकरण यह दर्शाता है कि प्रथम कोटी की अभिक्रिया के लिए अर्द्धायुकाल का मान अभिकारक के प्रारंभिक सांद्रण पर निर्भर नहीं करता है।

Note :

प्रथम कोटी की अभिक्रिया की दर अभिकारकों की सांद्रता पर निर्भर करती है, लेकिन इसका अर्द्धयुकाल अभिकारकों की सांद्रता निर्भर नहीं करता है।

आर्हीनियस समीकरण

आर्हीनियस ने समांगी गैसीय अभिक्रियाओं में ताप से होने वाले परिवर्तन से दर या वेग स्थिरांक में होने वाले परिवर्तन को निम्नलिखित व्यंजक द्वारा दर्शाया।

$$K = Ae^{-Ea/RT}$$

जहाँ K = दर स्थिरांक
A = आवृती कारक या आर्हीनियस कारक
Ea = सक्रीयण ऊर्जा
R = गैस स्थिरांक
T = ताप

उपर्युक्त समीकरण के दोनों पक्षों का log. (लघु गुणांक) लेने पर

$$\ln k = \ln A + \ln e^{-Ea/RT}$$

$\therefore [\log mn = \log m + \log n]$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \ln e$$

$\therefore [\log m^n = n \log m]$

$\because [\ln e = 1]$

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

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

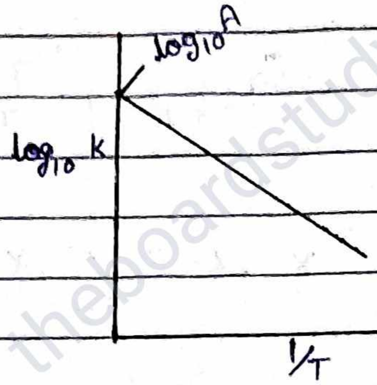
$$\log_{10} k = \frac{2.303}{2.303} \log_{10} A - \frac{Ea}{2.303RT}$$

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{Ea}{2.303RT} \quad \text{---} (1)$$

समी. (1) की तुलना सरल रेखा के समीकरण $y = mx + c$ से की जा सकती है। यदि $\log_{10} k$ एवं $1/T$ के मध्य ग्राफ खींचा जाए, तो एक सरल रेखा प्राप्त होती है, जिसकी ढाल $= -Ea/2.303R$ एवं अंतःखण्ड $= \log_{10} A$ होता है।

इस तरह ग्राफ से सरल रेखा की ढाल एवं अंतःखंड ज्ञात होने पर सक्रीयण ऊर्जा (Ea)

एवं आवृत्ती कारक (A) के मान की गणना की जा सकती है।



ढाल = $\frac{-Ea}{2.303R}$

यदि किसी अभिक्रिया के लिए दो विभिन्न तापों T_1 एवं T_2 पर दर स्थिरांकों के मान K_1 एवं K_2 हो, तो

$$\log_{10} K_1 = \log_{10} A - \frac{Ea}{2.303RT_1} \quad ---- (2)$$

$$\log_{10} K_2 = \log_{10} A - \frac{Ea}{2.303RT_2} \quad ---- (3)$$

समी. (3) में से (2) को घटाने पर :

$$\log_{10} K_2 - \log_{10} K_1 = \frac{-Ea}{2.303RT_2} - \left(-\left(\frac{Ea}{2.303RT_1}\right)\right)$$

$$\log_{10} K_2 - \log_{10} K_1 = \frac{-Ea}{2.303RT_2} + \frac{Ea}{2.303RT_1}$$

$$\log_{10} \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\log_{10} \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$E_a = \log_{10} \frac{K_2}{K_1} \times \frac{2.303 R \times T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

समी. (ii) की सहायता से सक्रियण ऊर्जा (E_a) का मान इस प्रकार परिकलित किया जा सकता है।

theboardstudy.com

छद्म या आभासी प्रथम कोटि की अभिक्रिया

वे अभिक्रियाएँ जो वास्तव में प्रथम कोटी की होती हैं, किंतु देखने पर द्वितीय प्रतीत होती हैं, छद्म या आभासी प्रथम कोटी की अभिक्रिया कहलाती है।

एथिल ऐसीटेट ($CH_3COOC_2H_5$) के जल अपघटन पर विचार करते हैं। जब 0.01 मोल एथिल ऐसीटेट का 10 मोल जल के द्वारा जल अपघटन करते हैं, तब अभिक्रिया के प्रारंभ ($t=0$) और समाप्ती पर निम्न पदार्थ प्राप्त होते हैं —

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightleftharpoons{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

	एथिल ऐसीटेट	जल	ऐसीटिक एसिड	ऐथेनॉल
$t=0$	0.01 मोल	10 मोल	0	0
$t=0$	0	9.99 मोल	0.01 मोल	0.01 मोल

दर नियम समी. करण के अनुसार

$$\text{दर} = k'[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$$

जब जल अपघटन के दौरान जल की सांद्रता में लगभग कोई अंतर नहीं होता है। अतः k'

$k'[H_2O]$ को एक स्थिरांक के रूप में ले सकते हैं,

दर = $k[CH_3COOC_2H_5]$

देहली ऊर्जा

Threshold Energy

देहली ऊर्जा, ऊर्जा की वह न्यूनतम मात्रा है, जो कि अभिकारी अणुओं के पास अवश्य होनी चाहिए, जिससे उनकी टक्करें प्रभावी हो हो सके अर्थात् टक्करों के फलस्वरूप रासायनिक परिवर्तन हो सकें।

सक्रीयण ऊर्जा

सक्रीयण ऊर्जा, ऊर्जा की वह न्यूनतम मात्रा है, जो देहली ऊर्जा से कम ऊर्जा वाले अणुओं को प्राप्त करनी पड़ती है, ताकि वे ऊर्जा अवरोध को पार कर सकें, सक्रीयण ऊर्जा कहलाती है।

किसी अभिक्रिया के सम्पन्न होने के लिए यह आवश्यक है, कि अभिकारकों की ऊर्जा सक्रीयण ऊर्जा के बराबर, तो होनी ही चाहिए। उत्प्रेरक की उपस्थिति से इसके मान को कम किया जा सकता है, जिससे कम ऊर्जा पाकर भी अभिक्रिया संपन्न हो सकती है। सक्रीयण ऊर्जा को E_a से दर्शाते हैं।

सक्रीयण ऊर्जा को आर्हीनियस समीकरण के आधार पर ज्ञात किया जा सकता है।

$$E_a = \log \frac{K_2}{K_1} \quad 2.303 R \times \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

सक्रीयण ऊर्जा = देहली ऊर्जा − अभिकारक अणुओं की औसत ऊर्जा

NCERT Ques: दर्शाइए कि प्रथम कोटी की अभिक्रिया में 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगने वाले समय से दुगना होता है।

Solve: ~~मान~~ $t_{99\%}$ पूर्ण होने में लगा समय $t_{90\%}$ का दुगुना है तथा प्रथम कोटी की अभिक्रिया के अनुसार दर स्थिरांक (K) का व्यंजक निम्नानुसार है —

$$K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

$$t_{99\%} = \frac{2.303}{K} \log_{10} \frac{100}{(100-99)}$$

$$t_{99\%} = \frac{2.303}{K} \log_{10} 100$$

$$t_{99\%} = \frac{2.303}{K} \log_{10} 10^2$$

$$t_{99\%} = \frac{2.303}{K} \times 2 \log_{10} 10 \quad \because [\log_{10} 10 = 1]$$

$$t_{99\%} = \frac{2.303 \times 2}{K}$$

$$t_{99\%} = \frac{4.606}{K} \quad \text{---(i)}$$

$$t_{90\%} = \frac{2.303}{K} \log_{10} \frac{100}{(100-90)}$$

$$t_{90\%} = \frac{2.303}{K} \log_{10} \frac{100}{10}$$

$$t_{90\%} = \frac{2.303}{K} \log_{10} 10 \quad \because [\log_{10} 10 = 1]$$

$$t_{90\%} = \frac{2.303}{K} \quad \text{---(ii)}$$

समी. (ii) से (i) को भाग देने पर :

$$\frac{t_{99\%}}{t_{90\%}} = \frac{\frac{4.606}{K}}{\frac{2.303}{K}}$$

2

$$\frac{t_{99\%}}{t_{90\%}} = 2$$

$$\boxed{t_{99\%} = 2t_{90\%}}$$

Hence Proofed.

Ques: एक प्रथम कोटी की अभिक्रिया 40 मिनट में 90% पूर्ण हो जाती है इस अभिक्रिया का अर्द्धआयुकाल ज्ञात कीजिए।

Solu: माना कि अभिकारक की प्रारंभिक सांद्रता $a = 100$
$t = 40$ मिनिट

40 मिनिट में 90% क्रिया पूर्ण होती है, अतः $x = 90$

$$K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{(a-x)}$$

$$K = \frac{2.303}{40} \log_{10} \frac{100}{(100-90)}$$

$$= \frac{2.303}{40} \log_{10} \frac{100}{10}$$

$\therefore [\log_{10} 10 = 1]$

$$= \frac{2.303}{40}$$

theboardstudy.com

$$K = 5.757 \times 10^{-2}$$

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.757 \times 10^{-2}}$$

$$t_{1/2} = 0$$

NCERT
Ques: एक प्रथम कोटी की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक $1.15 \times 10^{-3} s^{-1}$ है। इस अभिक्रिया में अभिकारक की 5g. मात्रा घटकर 3g. होने में कितना समय लगेगा। दिया है — $\log_{10} 5 = 0.6990$, $\log_{10} 3 = 0.4771$

[NCERT] प्रभाजी अभिक्रिया की कोटि

① हाइड्रोजन की अभिक्रिया ब्रोमीन से

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

$$\text{दर} = K [H_2] [Br]^{1/2}$$

$$n = 1 + 1/2$$

$$n = 1.5$$

② ऐथेनल का अपघटन

$$CH_3CHO \xrightarrow{\Delta} CH_4 + CO$$

$$\text{दर} = K [CH_3CHO]^{3/2}$$

$$n = 3/2$$

$$n = 1.5$$

theboardstudy.com

अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक
दर स्थिरांक, अभिक्रिया की दर में अंतर
अभिक्रिया की कोटी अभिक्रिया की आणविकता में अंतर (उदा)
दर स्थिरांक की ईकाई [0, 1, 2, 3, n^{th}]
शून्य, प्रथम कोटी के दर स्थिरांक का व्यंजक
[आर्हीनियस समी. [देहली ऊर्जा, सक्रियण ऊर्जा] (रिस्को)
शून्य, प्रथम कोटी का अर्द्धआयुकाल