

नोट्स

whatsapp

8696608541

अपडेटेड नोट्स

OM PRAKASH SAINI



chapter = रसायन बल गतिकी = 4. 4 marks

“ रसायन विज्ञान कि वह शाखा जिसमें अभि. क्रिया का वेग, वेग को प्रभावित करने वाले कारको, तथा अभि क्रियाओं की क्रियाविधि का अध्ययन किया जाता है उसे रसायन बल गतिकी कहा जाता है। ”

* अभि. का वेग - एकक समय में क्रियाकारक अथवा उत्पादों की सांद्रता में होने वाले परिवर्तन को अभि. का वेग कहते हैं। इसका मात्रक mol/litre/sec होता है।

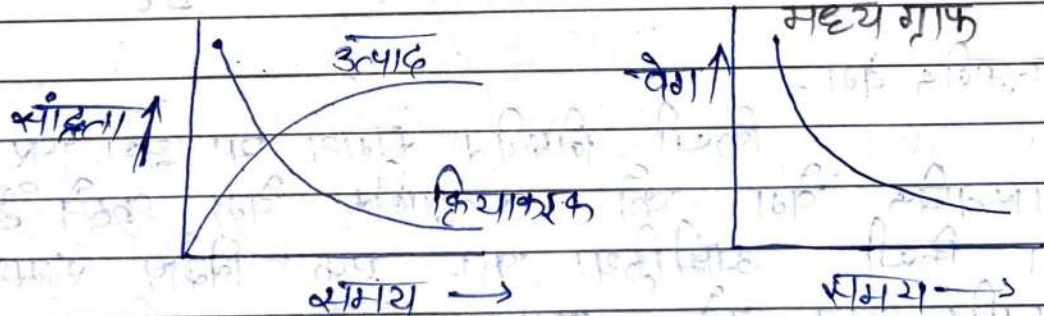
ईकाई: अभि. का वेग = क्रियाकारक / उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन / परिवर्तन में लगा समय

$$\text{वेग} = \frac{-dc}{dt} = \frac{\text{सांद्रता}}{\text{समय}}$$

$$= \text{सांद्रता} \cdot \text{समय}^{-1}$$

$$= \text{mole} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\text{वेग} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$



* औसत वेग - एक निश्चित समय अंतराल में एकक समय में क्रियाकारक तथा उत्पादों की सांद्रता में होने वाला परिवर्तन अभि. का औसत वेग कहलाता है। क्रियाकारकों कि सांद्रता समय के साथ घटती है जिसके लिए ऋणात्मक चिन्ह और उत्पादों की सांद्रता समय के साथ बढ़ती है अतः इसके लिए ऋणात्मक चिन्ह काम में लिया जाता है।

Chapter = रसायन बल गतिकी = 4.

“ रसायन विज्ञान कि वह शाखा जिसमें अभि. क्रिया का वेग, वेग को प्रभावित करने वाले कारको, तथा अभि क्रियाओं की क्रियाविधि का अध्ययन किया जाता है उसे रसायन बल गतिकी कहा जाता है। ”

* अभि. का वेग -

एकांक समय में क्रियाकारक अथवा उत्पादों की सांद्रता में होने वाले परिवर्तन को अभि. का वेग कहते हैं। इसका मात्रक mol/Litre/Sec होता है।

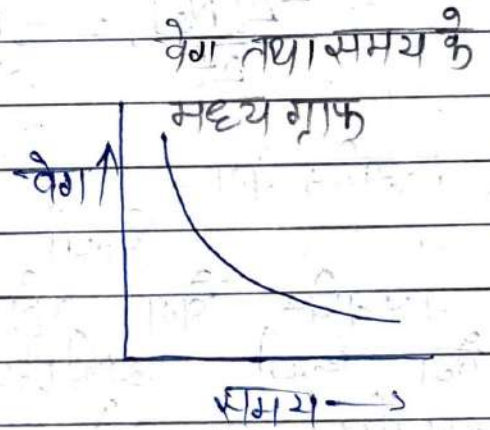
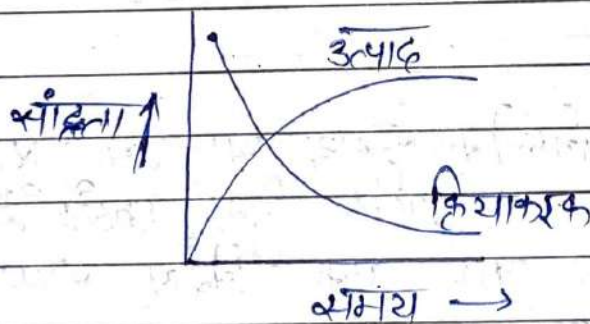
ईकाई. अभि. का वेग = क्रियाकारक / उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन / परिवर्तन में लगा समय

$$\text{वेग} = \frac{-dc}{dt} = \frac{\text{सांद्रता}}{\text{समय}}$$

$$= \text{सांद्रता} \cdot \text{समय}^{-1}$$

$$= \text{mole} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Sec}^{-1}$$

$$\text{वेग} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$



* औसत वेग - एक निश्चित समय अंतराल में एकांक समय में क्रियाकारक तथा उत्पादों की सांद्रता में होने वाला परिवर्तन अभि. का औसत वेग कहलाता है। क्रियाकारकों की सांद्रता समय के साथ घटती है। जिसके लिए ऋणात्मक चिह्न और उत्पादों की सांद्रता समय के साथ बढ़ती है। अतः इसके लिए ऋणात्मक चिह्न काम में लिया जाता है।

$$r_{av} = \frac{\text{क्रियाकारक की सांद्रता में परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}} = r_{av} = \frac{\text{उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}}$$

औसत वेग = $\frac{\text{सांद्रता में परिवर्तन}}{\text{समय}}$

$$r_{av} / \bar{v} = \frac{\pm \Delta C}{\Delta t}$$

अभि. कि दर इकित्तो मीट्री से अभि. वेग को निम्न प्रकार से लिखा जाता है। जैसे



$$\text{वेग} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = +\frac{1}{3} \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$



$$\text{वेग} = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

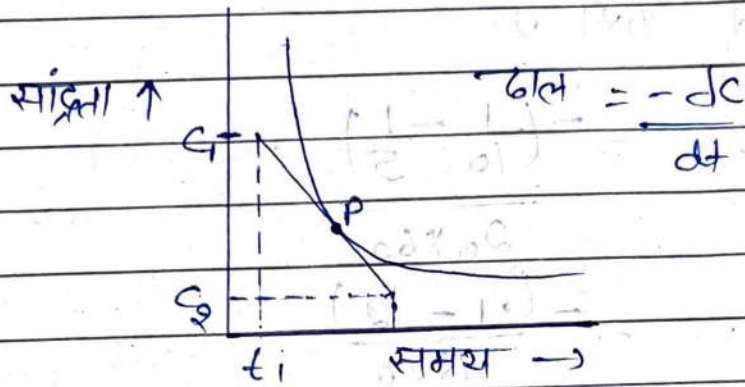
* तात्क्षणिक वेग -

किसी निश्चित समय या क्षण पर अभि. के वास्तविक वेग को तात्क्षणिक वेग कहते हैं। तात्क्षणिक वेग किसी अभिक्रिया का एक विशेष समय पर वास्तविक वेग को दर्शाता है। औसत वेग में सांद्रता का समय के सापेक्ष अवकलन किया जाए तो $\frac{dc}{dt}$ प्राप्त होता है जिसे तात्क्षणिक वेग कहते हैं।

$$\text{तात्क्षणिक वेग} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[\frac{\pm \Delta C}{\Delta t} \right]$$

$$\text{तात्क्षणिक वेग} = \pm \frac{dc}{dt}$$

तात्कालिक वेग को सांद्रता के समय के मध्य ग्राफ के द्वारा भी ज्ञात किया जा सकता है। ग्राफ के जिस बिंदु पर तात्कालिक वेग ज्ञात करना होता है उस पर स्पर्श रेखा खिंचते हैं। स्पर्श रेखा का ढाल तात्कालिक वेग के बराबर होता है।



$$\begin{aligned} \text{तात्कालिक वेग} &= -\frac{dc}{dt} \\ &= -\frac{(c_2 - c_1)}{t_2 - t_1} \end{aligned}$$

Q.1. $2A \rightarrow$ उत्पाद अभिक्रिया में A की सांद्रता 10 मिनिट में 0.5 M से घटकर 0.4 M रह जाती है। तो अभिक्रिया का वेग ज्ञात करी ?

तात्कालिक वेग

$$= -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt}$$

$$= -\frac{1}{2} \times (c_2 - c_1)$$

$$= -\frac{1}{2} \times (0.4 - 0.5)$$

$$= \frac{0.1}{20}$$

$$= 0.005 \text{ mol Litre}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

प्रारम्भिक - अभि. वेग तथा समय के मध्य खींचा गया ग्राफ में $t=0$ पर खींची गई स्पर्श रेखा का ढाल ही अभि. का आरम्भिक वेग कहलाता है।



अतः इस अभि. में क्रियाकारक A के लुप्त होने की दर 0.005 मूल $\text{L} \cdot \text{minute}^{-1}$ होता है।

Q. एक अभि. में क्रियाकारक पदार्थ की सांद्रता 20 minute में 10 मीटर से 5 मीटर रह गई तो अभि. का वेग, सांद्रता sec में ज्ञात करी ?

$$= - \left(\frac{1}{10} - \frac{1}{5} \right)$$

$$\frac{20 \times 60}{1200}$$

$$= - \frac{(0.1 - 0.2)}{1200}$$

$$= \frac{+0.1}{12000}$$

$$= \frac{0.1}{12000} = 0.000008$$

* अभि. का वेग स्थिरांक (वेग नियंत्रक) - वेग गुणांक/विशिष्ट अभि. वेग - के अनुसार निश्चित ताप पर अभिक्रिया का वेग क्रियाकारकों के सांद्रता के गुणनफल के समानुपाती होती है। माना एक सामान्य अभि. -



$$\frac{dx}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^a[B]^b \quad \text{--- (1)}$$

$k =$ वेग स्थिरांक
(वेग नियंत्रक)

$$[A]^a [B]^b = 1M$$

U. यदि किसी अभि. में भाग लेने वाले क्रियाकारकों कि सांद्रता रिकार्ड ही तो अभि. का वेग ही इसका वेग गुणांक होता है।

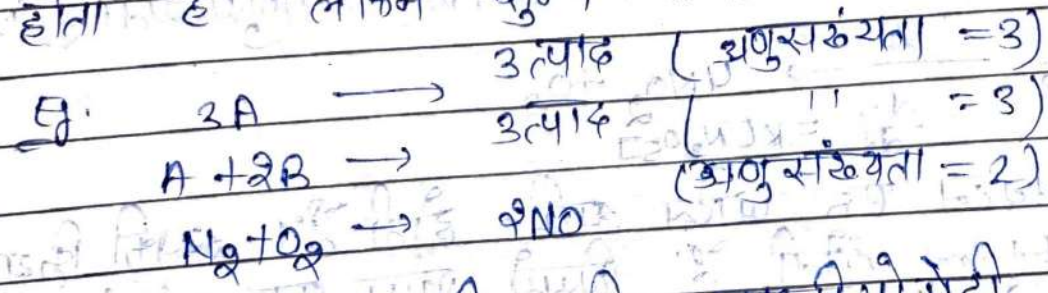
इस समी. को अभि. का वेग व्यंजक या प्रायोगिक वेग समी. कहते हैं।

* अभि. की कोटि - order of reaction - किसी अभि. के प्रायोगिक वेग समी. में सांद्रता पदों कि घातांक का योग अभि. की कोटि कहलता है यह एक प्रायोगिक मान होता है। इसी अभि. कि स्टड क्रियो मेट्री को देखकर ज्ञात नहीं किया जा सकता। अभि. की कोटि शून्य, भिन्न, पूर्णांक, अपूर्णात्मात्मक भी हो सकती है।

जैसे - $\frac{dx}{dt} = k[A][B]^2$

कोटि $n = 1 + 2 = 3$

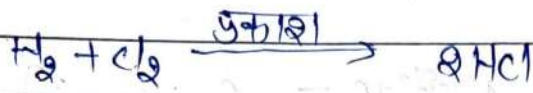
* अणुसंख्या Molecularity - किसी अभि. में भाग लेने वाले कुल क्रिया कारक अणु, परमाणु, अथवा आयनों कि संख्या को अणुसंख्या कहते हैं। यह एक सैद्धान्तिक मान है। जिसे अभि. कि स्टड क्रियो मेट्री को देखकर आसानी से ज्ञात कर सकते हैं। अणुसंख्या का मान पूर्णांक में होता है लेकिन शून्य कभी नहीं होता।



अणुसंख्या अभि. कि स्टड क्रियो मेट्री को देखकर ज्ञात कर सकते हैं लेकिन अभि. की कोटि को सदैव स्टड क्रियो मेट्री से ज्ञात नहीं किया जा सकता।

एक पद में सम्पन्न होने वाली सरल अभिक्रियाएँ
 अनेक पद में सम्पन्न होने वाली जटिल अभिक्रियाएँ

उदा. कि अपघटन में HCl का निर्माण एक शून्य
 कोटि अभि. है जबकि इसकी अनुसंख्यता दो होती
 है।

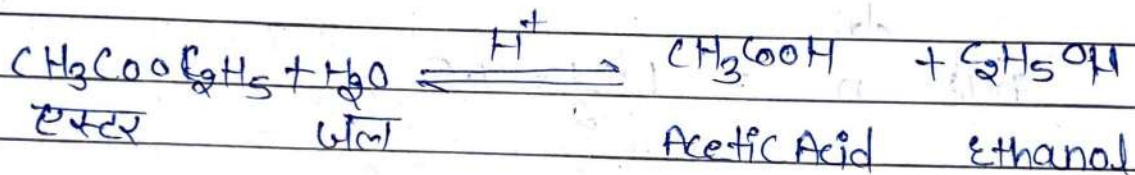


$$\frac{dx}{dt} = k[\text{H}_2][\text{Cl}_2]$$

कोटि = 0

अनुसंख्यता = 2

उदा. एस्टर का जल अपघटन एक प्रथम कोटि (द्वि-प्रथम
 कोटि) अभि. होती है जबकि इसकी अनुसंख्यता 2 होती
 है।

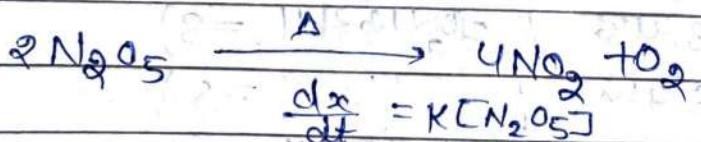


$$\frac{dx}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$$

कोटि = 1

अनुसंख्यता = 2

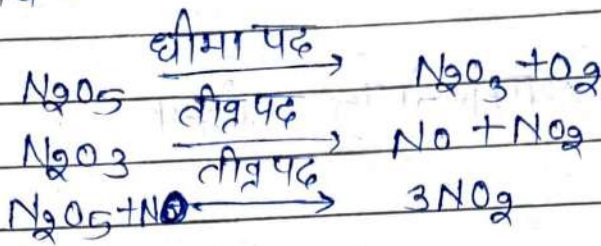
उदा. N_2O_5 का ताप अपघटन एक अर्ध प्रथम कोटि
 अभि. है जिसकी जबकि इसकी अनुसंख्यता 1.5 होती है।



$$\frac{dx}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

N_2O_5 का अपघटन एक जटिल अभि. होती है। इसकी क्रियाविधि
 तीन पदों में सम्पन्न होती है जिसमें प्रथम पद धीमी गति
 का होता है जो वेग निर्धारक पद कहलाता है। अतः
 वेग निर्धारक पद में भाग लेने वाले क्रियाकारक अणुओं
 की संख्या अभि. की कोटि कहलाती है।

क्रियाविधि -



$$\text{वेग समी.} = \frac{dx}{dt} = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

* अभि. की कोटि और अणुसंख्या में अन्तर -

कोटि	अणुसंख्या
1. यह प्रायोगिक वेग समी. में सांद्रता पदों कि घातांक का योग होती है।	⇒ यह अभि. में कुल भाग लेने वाले कुल क्रियाकारक अणुओं की संख्या होती है।
2. यह एक प्रायोगिक मान होता है।	⇒ यह एक सैद्धान्तिक मान होता है।
3. अभि. कि कोटि शून्य हो सकती है।	⇒ अणुसंख्या का मान शून्य कभी नहीं होता।
4. कोटि को सर्वे अभि. की स्ट्राइकियोमैट्री को देखकर ज्ञात नहीं किया जा सकता।	⇒ अणुसंख्या को अभि. कि स्ट्राइकियोमैट्री को देखकर ज्ञात किया जा सकता है।
5. कोटि का मान वेग निर्धारक पद पर निर्भर करता है।	⇒ अणुसंख्या का मान अभि. कि क्रियाविधि पर निर्भर नहीं करता।

* अभिक्रिया के वेग को निर्धारित करने वाले कारक -
 क्रियाकारकों कि सांद्रता -

1. अभि. का वेग क्रियाकारकों कि सांद्रता के गुणनफल के समानुपाती होता है अर्थात् सांद्रता बढ़ने

पर अभि. का वेग भी बढ़ता है।

अभि. वेग व क्रियाकारकों की सांद्रता

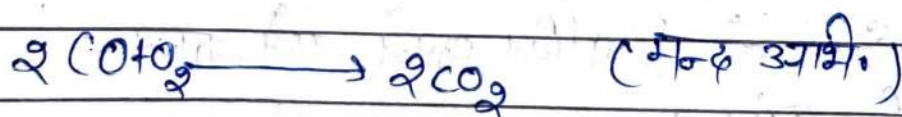
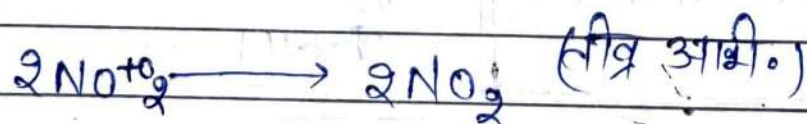
2. ताप का प्रभाव -

सामान्यतः ताप बढ़ाने पर अभि. का वेग बढ़ता है क्योंकि ताप बढ़ाने से क्रियाकारक अणुओं की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है। और अणुओं के मध्य टक्करों की संख्या बढ़ जाने से अभि. का वेग बढ़ जाता है। संघट्ट सिद्धांत के अनुसार 10°C ताप बढ़ाने पर अभि. का वेग 2-3 गुना बढ़ जाता है।

Note - अम्लीय अभिक्रियाओं का ताप बढ़ाने पर वेग बढ़ता है जबकि अम्लीय अभिक्रियाओं का ताप बढ़ाने से वेग घटता है।

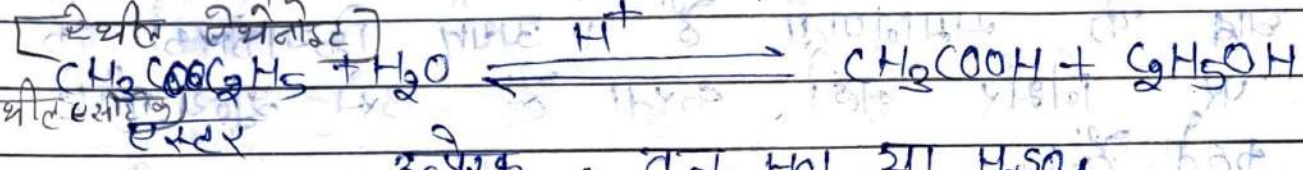
3. क्रियाकारक व उत्पादों की प्रकृति -

अणुओं के पुराने बंध टूटने अथवा नया बंध बनने की प्रकृति पर भी निर्भर करता है जैसे नाइट्रिक ऑक्साइड (NO) का वायु में ऑक्सीकरण तीव्र अभि. है जबकि कार्बन मोनो ऑक्साइड (CO) का ऑक्सीकरण धीरी प्रकृति है।



4. उत्प्रेरक का प्रभाव - वे बाह्य पदार्थ जो स्वयं अभि. में भाग न लेकर अभि. के वेग को परिवर्तित कर देते हैं।

उन्हे उत्प्रेरक कहते हैं अर्थात् घनात्मक उत्प्रेरक क्रियाकारक अणुओं के सक्रिय ऊर्जा को कम करके शीघ्रता से उत्पाद बना देता है। और अभि. का वेग बढ़ जाता है।
 जैसे - सामान्यतः एस्टर का जलअपघटन एक धीमी गति से सम्पन्न होता है लेकिन इसमें तनु अम्ल कि (तनु HCl, H₂SO₄) एक या दो बूँद डालने पर अभि. का वेग बढ़ जाता है और तीव्रता से जलअपघटन होने लगता है।



उत्प्रेरक = तनु HCl या H₂SO₄

5. क्रियाकारक अणुओं का पृष्ठीय क्षेत्रफल -

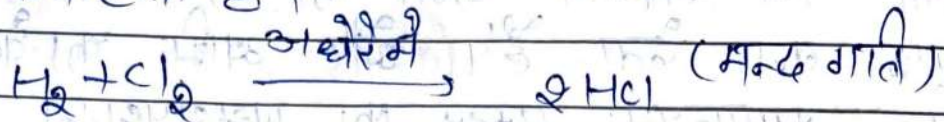
क्रियाकारक अणुओं का पृष्ठीय क्षेत्रफल बढ़ने से अभि. का वेग बढ़ जाता है। अर्थात् एक ठोस पदार्थ के टुकड़े की अपेक्षा उसके चूर्ण अवस्था में अभि. का वेग अधिक होता है। यही कारण है ठोस कोयले की अपेक्षा कोयले का चूर्ण अधिक तीव्रता से जलता है।

अभि. का वेग व अभिकारकों का पृष्ठीय क्षेत्रफल

6. विकिरणों का प्रभाव -

कुछ अभिक्रियाएँ सूर्य के प्रकाश अथवा पराबैंगनी प्रकाश में सम्पन्न होती हैं उन्हे प्रकाश रसायन अभि. कहते हैं इसका वेग प्रकाश की अनुपस्थिति में तेजी से बढ़ता है। जैसे - प्रकाश संश्लेषण - इसी प्रकार HCl का निर्माण प्रकाश की अनुपस्थिति में एक बड़ा अभि. होती है लेकिन पराबैंगनी

प्रकाश अथवा सूर्य के प्रकाश में यह अभि. तीव्र विस्फोट के साथ सम्पन्न होती है।



* शून्य कोटि अभि.

वह अभिक्रिया जिसका वेग क्रियाकारक के सांद्रता के शून्य घात के समानुपाती है। अर्थात् क्रियाकारक के सांद्रता पर निर्भर नहीं करता है उसे शून्य कोटि अभि. कहते हैं।

माना एक सामान्य अभि. शून्य कोटि है। -

$$A \longrightarrow \frac{d[A]}{dt}$$

A $\xrightarrow{\text{उत्पाद}}$
 अभि. का वेग = $-\frac{d[A]}{dt}$

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

$$\frac{dx}{dt} = k_0[A]^0$$

$$\therefore [A]^0 = 1$$

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = k_0}$$

$$dx = k_0 \cdot dt$$

समाकलन करने पर

$$\int dx = \int k_0 dt$$

$$x = k_0 t + c \quad \text{--- (1)}$$

जहाँ c = समाकलित स्थिरांक

यदि $t=0$

$$x=0$$

अतः

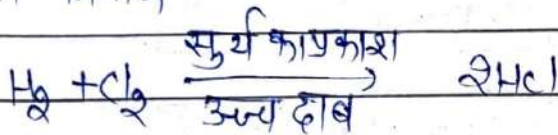
$$c=0$$

का मान समी० में रखने पर

$$x = k_0 t \quad \text{समाकृत वेग समी०}$$

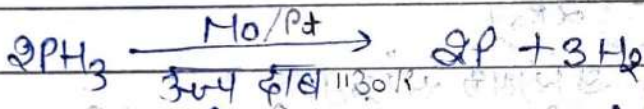
* शून्य कौटि अभि के उदा. -

उच्चदाब पर जलीय माध्यम में प्रकाश कि उपस्थिति में HCl का निर्माण -



$$r = k[\text{H}_2]^0 [\text{Cl}_2]^0$$

Eg.ii) उच्च दाब पर Mo की सतह पर फॉस्फीन का अपघटन -



$$r = k[\text{PF}_3]^0$$

Eg.iii) टंगस्टन की सतह पर अमोनिया का अपघटन -

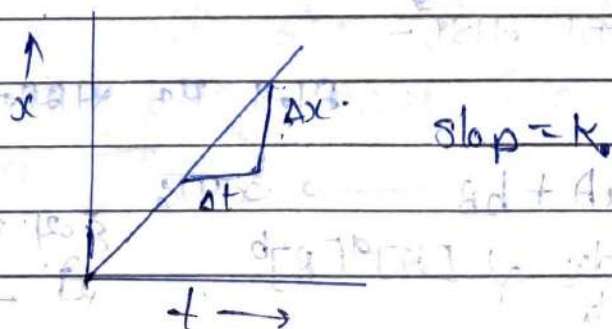


$$r = k[\text{NH}_3]^0$$

* शून्य कौटि का ग्राफ -

शून्य कौटि अभि० का समाकृत वेग समी०

$x = k_0 t$ होता है। जो एक सरल रेखा समी० $y = m_x$ के समतुल्य है। अतः x व t के मध्य ग्राफ खींचने पर एक सरल रेखा प्राप्त होती है। जिसका ढाल का मान वेग नियतांक के बराबर होता है।



* अर्धआयु काल ($t_{1/2}$) - किसी अभि. का वह समय जिसमें क्रियाकारक की सांद्रता उनकी प्रारंभिक सांद्रता से आधी रह जाती है उसे उस अभि. का अर्धआयु काल कहते हैं। अर्थात् किसी अभि. के 50% पूर्ण होने में लगा समय उस अभि. का अर्धआयु काल कहलाता है। इसे $t_{1/2}$ से दर्शाते हैं। अर्थात् -

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

$$x = \frac{a}{2}$$

$$\text{अतः } t = \frac{x}{k_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$

जहाँ पर a = प्रारंभिक सांद्रता

Q. एक शून्य कोरि अभि. में क्रियाकारक की प्रारंभिक सांद्रता $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/Litre}$ थी 10 min बाद क्रियाकारक की सांद्रता आधी रह जाती है तो अभि. का वेग नियतांक ज्ञात करें।

$$k_0 = \frac{a}{2x t}$$

$$= \frac{2.5 \times 10^{-2}}{10 \times 2}$$

$$[k_0 = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mole L}^{-1} \text{ min}^{-1}]$$

* वेग नियतांक का मात्रक -

माना एक सामान्य अभि. के लिए -



$$\frac{dx}{dt} \propto [A]^a [B]^b$$

इस अनुपाती क्रिया के नियम से -

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^a[B]^b \quad k = \text{वेग नियतांक}$$

कोटि $n = a + b$

$$\frac{dx}{dt} = k [\text{सांद्रता}]^{a+b}$$

$$\frac{\text{सांद्रता}}{\text{समय}} = k [\text{सांद्रता}]^n$$

$$k = \frac{\text{सांद्रता}}{[\text{सांद्रता}]^n \times \text{समय}}$$

$$k = \frac{\text{सांद्रता}^{1-n} \times \text{समय}^{-1}}{1} = \text{वेग नियतांक}$$

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

Eg. शून्य कोटि अभि. -

$$n = 0$$

$$k_0 = (\text{Mole L}^{-1})^1 \text{ s}^{-1}$$

$$k_0 = \text{Mole L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Mole}^{1-n} \text{ L}^{-1(1-n)} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Mole}^{1-0} \text{ L}^{-1(1-0)} \text{ s}^{-1}$$

प्रथम कोटि अभि. के लिए

$$n = 1$$

$$k_0 = (\text{Mole L}^{-1})^0 \text{ s}^{-1}$$

$$k_0 = (\text{Mole L}^{-1})^0 \text{ s}^{-1}$$

$$k_0 = \text{s}^{-1} \text{ या } \text{min}^{-1}, \text{hour}^{-1}$$

प्रथम कोटि अभि. -

वह अभि. जिसका वेग द्विघातक की सांद्रता के प्रथम घात के समानुपाती होता है। उसे प्रथम कोटि अभि. कहते हैं।

माना एक प्रथम कोटि अभि. निम्न प्रकार से सम्पन्न होती है।

	A	→	P (उत्पाद)
प्रारम्भ	a		0
t समय	a-x		x

$$\text{अभि. का वेग} = \frac{-d[A]}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} \text{ of } [a-x]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 [a-x] \quad \text{— अवकलित वेग समीकरण}$$

$$\frac{dx}{[a-x]} = k_1 \cdot dt$$

समाकलन करने पर

$$\int \frac{dx}{a-x} = k_1 \int dt$$

$$-\ln(a-x) = k_1 t + c \quad \text{— (1)}$$

यदि $t = 0, x = 0$

अतः

$$c = -\ln a$$

(का मान समी. (1) में रखने पर—

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a$$

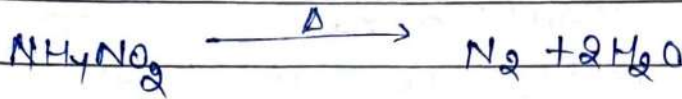
$$\ln a - \ln(a-x) = k_1 t$$

$$k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}$$

~~ln~~ \ln को \log_{10} में बदलने पर

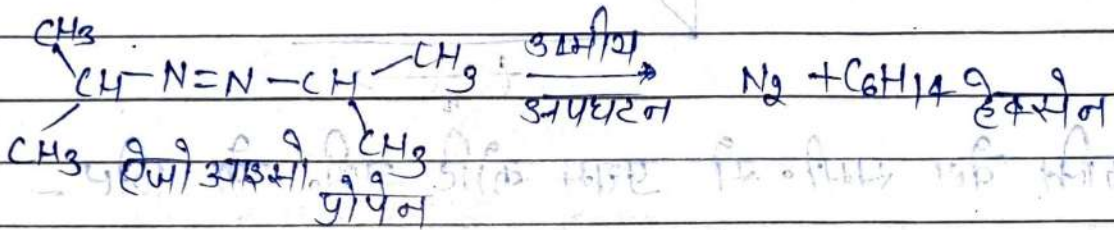
$$\boxed{k_1 = \frac{2.303 \log_{10} \frac{a}{a-x}}{t}} \quad \text{— समाकलित वेग समी.}$$

एक प्रथम कोटि अभिक्रिया का उदा.
 Eg. i) अमोनियम नाइट्रेट (NH₄NO₃) के जलीय विलयन का तापीय अपघटन एक प्रथम कोटि अभिक्रिया होती है।

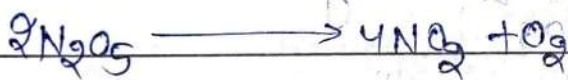


$$\frac{dx}{dt} = k_1 [\text{NH}_4\text{NO}_3]$$

Eg. ii) ऐजोआइसोप्रोपेन का अभिक्रियात्मक अपघटन -



Eg. iii) N₂O₅ का तापीय अपघटन =



$$\frac{dx}{dt} = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]$$

Note:-

Eg. iv) सभी रेडियोएक्टिव तत्वों का अपघटन प्रथम कोटि अभिक्रिया होती है।

* ग्राफ → प्रथम कोटि अभिक्रिया का समाकलित वेग समीकरण

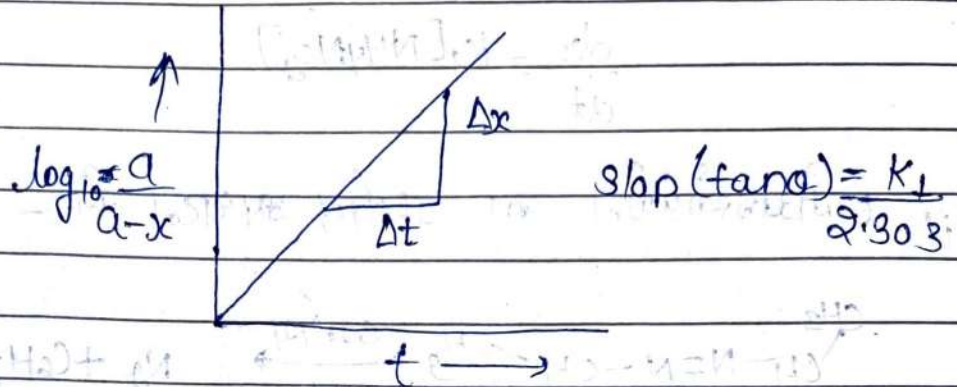
$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

$$\log_{10} \frac{a}{a-x} = \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{--- (1)}$$

y = m x

यह एक सरल रेखा समीकरण $y = mx$ के समतुल्य है अतः

$\log_{10} \frac{a}{a-x}$ तथा t के मध्य ग्राफ खींचने पर एक सरल रेखा प्राप्त होती है जिसका ढाल (slope) का मान $\frac{k_1}{2.303}$ के बराबर होता है।

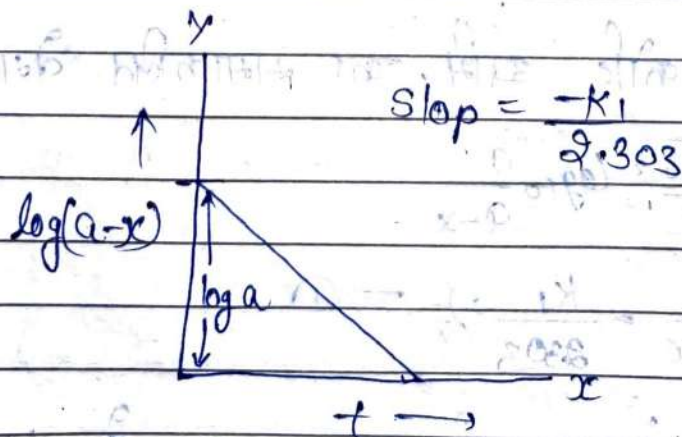


समाकलित वेग समी. से प्रथम कोटि आमी. के लिए -

$$\log a - \log a-x = \frac{k_1}{2.303} \cdot t$$

$$\log a-x = \frac{-k_1}{2.303} \cdot t + \log a \quad \text{--- (2)}$$

यह एक सरल रेखा समी. ($y=mx+c$) के सामतुल्य है अतः $\log a-x$ तथा t के मध्य ग्राफ खींचने पर एक सरल रेखा प्राप्त होती है जिसका ढाल $\frac{-k_1}{2.303}$ के बराबर तथा अन्तः खण्ड $\log a$ के बराबर होता है।



* अर्द्ध आयु काल -

किसी अभि. का वह समय जिसमें क्रियाकारक की सांद्रता उनकी प्रारंभिक सांद्रता से आधी रह जाती है उसे उस अभि. का अर्द्ध आयु काल कहते हैं। अर्थात् 50% अभि. पूर्ण होने में लगा समय उस अभि. का अर्द्ध आयु काल कहलाता है। अर्थात् -

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

$$x = \frac{a}{2}$$

$$t = \frac{2.303}{k_1} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k_1} \log_{10} \frac{a}{a/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k_1} \log_{10} \frac{a \times 2}{a}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k_1} \log_{10} 2$$

$$\therefore \log_{10} 2 = .3010$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303 \times .3010}{k_1}$$

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

* संघट्ट सिद्धान्त - (टक्कर सिद्धान्त -

लेविस तथा ट्राउटजॉन ने प्रतिपादित किया था। इस सिद्धान्त में क्रियाकारक अणुओं को एक ठोस गोल के रूप में माना गया है। जिनके मध्य टक्कर से अभि. सम्पन्न होती है। क्रियाकारी मिश्रण के एकांक आयतन में प्रति sec होने वाली

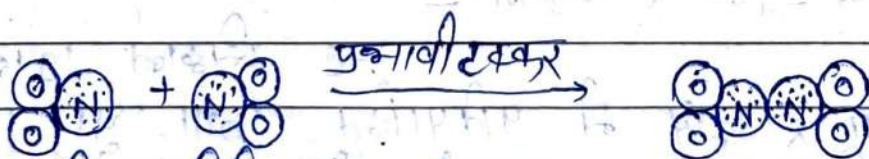
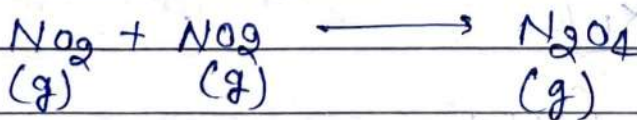
टक्करों की संख्या को संघट्ट आवृत्ति कहते हैं। इसे Z से दर्शाते हैं। संघट्ट आवृत्ति का मान बढ़ने से अभि. का वेग बढ़ता है। किसी अभि. को सम्पन्न होने के लिए प्रभावी टक्कर एक का होना जरूरी होता है। किसी अभि. में दोनों प्रकार के अवरोध उत्पन्न होते हैं।

A.) ऊर्जा अवरोध-

क्रियाकारक अणुओं कि वह न्युनतम पर्याप्त ऊर्जा जो क्रियाकारक अणुओं के रासायनिक बंध को तोड़कर उसे उत्पाद में बदलने के लिए आवश्यक होती है उसे दृहलीय ऊर्जा कहते हैं। अतः जो क्रियाकारक अणु दृहलीय ऊर्जा के बराबर या उससे अधिक ऊर्जा रखते हैं प्रभावी टक्कर द्वारा उत्पाद बना देते हैं अभि.व

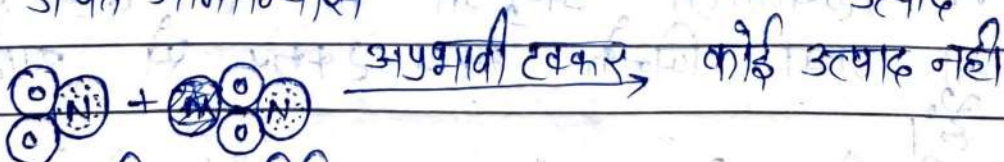
B.) अभिविन्यास अवरोध -

क्रियाकारक अणुओं के लिए अणु का उचित अभिविन्यास प्रभावी टक्कर के लिए आवश्यक होता है जिससे पुराने बंध टूट जाते हैं तथा नये बंध बन जाते हैं। अर्थात् अणुओं कि आमने-सामने की टक्कर प्रभावी टक्कर होती है।



उचित अभिविन्यास

उत्पाद



अनुचित अभिविन्यास

कोई उत्पाद नहीं

* निष्कर्ष-

एककर सिद्धान्त के अनुसार अभि. का वेग संघट्ट आवृत्ति (z) आवृत्ति तथा प्रभावी एककरो के अंश (f) के समानुपाती होता है।

$$\frac{dx}{dt} \propto z \times f$$

9. एक प्रथम कोटि कि अभि. 50 min. में 60% पूर्ण हो जाती है। तो उसके 80% पूर्ण होने में लगाना समय ज्ञात करौं।

60% अभि. पूर्ण होने के लिए k का मान

$$k = \frac{2.303 \log 100}{50 (100 - 60)}$$

$$k = \frac{2.303 \log 100}{50 \times 40}$$

$$k = \frac{2.303 (\log 10 - \log 4)}{50}$$

$$k = \frac{2.303 \times (1 - 0.6020)}{50}$$

$$k = \frac{2.303 \times 0.3980}{50}$$

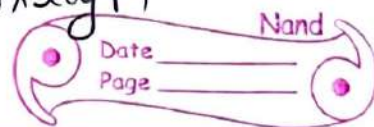
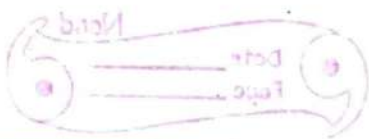
80% अभि. पूर्ण होने के लिए t का मान

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

$$= \frac{2.303 \log 100}{k (100 - 80)} \Rightarrow \frac{2.303 \log 100}{k \times 20}$$

$$= \frac{2.303 \log 5}{k} \Rightarrow \frac{2.303 \times 0.6990 \times 50}{2.303 \times 0.3980}$$

$$\log (M)^N = N \times \log M$$



$$t = 699 \times 50 = 3.51 \times 25 = \boxed{87.5 \text{ mint}}$$

उ११

Q. एक आर्मी का वेग नियतांक 60 s^{-1} है। ती आर्मी में क्रियाकारकों की सांद्रता का $\frac{1}{16}$ वाँ भाग शेष रह जाने में कितना समय लगेगा ?

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

$$k = 60$$

$$(a-x) = \frac{a}{16}$$

$$t = \frac{2.303 \log \frac{a \times 16}{a}}{60}$$

$$= \frac{2.303 \log 2^4}{60}$$

$$= \frac{2.303 \times 4 \times \log 2}{60}$$

$$= \frac{2.303 \times 4 \times 0.301}{60}$$

log के मान -

$$\log 10 = 1$$

$$\log 100 = 2$$

$$\log 1000 = 3$$

$$\log 2 = 0.3010$$

$$\log 3 = 0.4771$$

$$\log 5 = 0.6990$$

$$\log 7 = 0.8450$$

* अभि. के वेग पर ताप का प्रभाव -

सामान्यतः ताप बढ़ाने पर अभि. का वेग बढ़ता है क्योंकि ताप बढ़ाने पर अणुओं की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है और अणु अधिक से अधिक संख्या में भाग लेते हैं। 10°C ताप बढ़ाने पर अभि. का वेग 2-3 गुना हो जाता है। जिसे ताप गुणांक कहते हैं। अतः 10°C ताप के अंतर पर अभि. के वेग नियतांक का अनुपात ताप गुणांक कहलाता है।

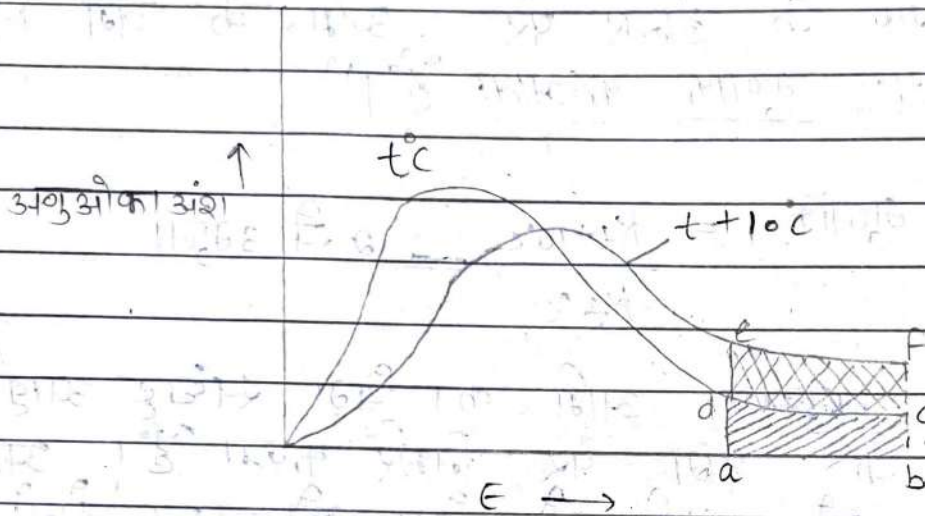
$$\text{ताप गुणांक} = \frac{K+10^{\circ}\text{C}}{K^{\circ}\text{C}} \quad \text{इसे 3 गुना}$$

संघट्ट सिद्धांत के अनुसार अभि. का वेग संघट्ट आवृत्ति तथा प्रभावी टक्करों के अंश पर निर्भर करता है। अतः ताप के प्रभाव से अभि. के वेग को इन दोनों कारकों द्वारा समझाया जा सकता है।

A.) संघट्ट आवृत्ति (Z) से -

औसत गतिज ऊर्जा में वृद्धि होती है जिससे संघट्ट आवृत्ति का मान बढ़ जाता है। एक प्रायोगिक प्रयोग के आधार पर $300\text{K} - 310\text{K}$ ताप में वृद्धि करने से अणुओं की गतिज ऊर्जा में लगभग 3% वृद्धि होती है। अतः अभि. के वेग में भी 3% ही वृद्धि होनी चाहिए थी। लेकिन अभि. का वेग 2-3 गुना बढ़ जाता है। क्योंकि सभी टक्करें प्रभावी नहीं होती हैं। अतः अभि. वेग बढ़ने का मुख्य कारण संघट्ट आवृत्ति बढ़ना नहीं होता है।

b.) प्रभावी संघट्ट में वृद्धि - मैक्सवेल तथा वोल्टज मान नै प्रभावी अणुओं के अंश तथा उनकी गतिज ऊर्जा के मध्य ग्राफ खींचा जिसे मैक्सवेल वोल्टज मान ऊर्जा वितरण ग्राफ कहते हैं। इस ग्राफ से स्पष्ट होता है कि -

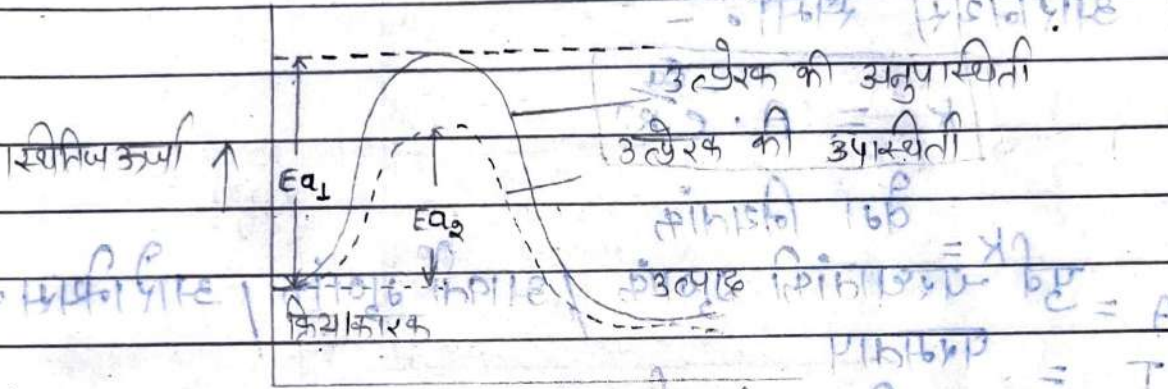


$t^\circ\text{C}$ ताप पर प्रभावी संघट्ट अणुओं का अंश = $abcd$
 $t + 10^\circ\text{C}$ ताप पर प्रभावी संघट्ट अणुओं का अंश = $abef$

→ अभि. में 10°C ताप बढ़ाने से ग्राफ दाँयी ओर विस्थापित हो जाता है और अधिक चपटा हो जाता है। ताप बढ़ाने पर क्लैसिक ऊर्जा युक्त (प्रभावी संघट्ट) अणुओं का अंश बढ़ जाता है। जब अभि. का ताप $t^\circ\text{C}$ था इस समय प्रभावी संघट्ट अणुओं का अंश $abcd$ भाग था जो कि 10°C ताप बढ़ाने पर अणुओं का अंश बढ़कर दुगुना $abef$ हो जाता है अतः अभि. के वेग में भी लगभग दो गुना वृद्धि हो जाती है।

* अभि. वेग पर उत्प्रेरक का प्रभाव - सामान्यतः धनात्मक उत्प्रेरक अभि. के वेग को बढ़ाता है। उत्प्रेरक वास्तव में अभि.

क्रियाकारक अणुओं कि सक्रियण ऊर्जा को कम कर तथा ऊर्जा अवरोध को पार कर शीघ्रता से उत्पादन देता है। अतः क्रियाकारक अणुओं कि सक्रियण ऊर्जा को कम कर देने के कारण उत्प्रेरक अभि. के वेग को बढ़ा देता है।



$$E_{a2} > E_{a1}$$

* आरेनियस

आरेनियस सिद्धान्त के अनुसार-

1. अभि. में सभी क्रियाकारक अणु भाग नहीं लेते केवल वे ही अणु भाग लेते हैं जो सक्रिय होते हैं।
2. सक्रिय अणु वे अणु होते हैं जिनकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर या उससे अधिक होती है।
3. क्रियाकारक अणुओं कि वह न्यूनतम आवश्यक ऊर्जा जो उन्हें उत्पाद में बदलने के लिए गूहण करना आवश्यक होती है उसे सक्रियण ऊर्जा कहते हैं इसे E_a से दर्शाते हैं।
4. जिस अभि. कि सक्रियण ऊर्जा का मान जितना कम होगा उसका वेग उतना ही अधिक होता है।
अभि. वेग $\propto \frac{1}{\text{सक्रियण ऊर्जा}}$

5. सक्रिय अणु आपस में टक्कर द्वारा उच्च ऊर्जा वाली स्पीशीज सक्रियत संकुल बनाते हैं जो तुरंत टूटकर उत्पाद में बदल जाता है।

उपरोक्त अवधारणाओं के आधार पर आरेनियस ने वेग नियतांक तथा परमताप का सक्रियण ऊर्जा के साथ सम्बन्ध स्थापित किया और उसे एक समी. के रूप में प्रतिपादित किया जिसे आरेनियस समी. कहा जाता है।
अतः आरेनियस समी. -

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k = वेग नियतांक
 A = पूर्व-घातांकी गुणांक / आवर्ती गुणांक / आरेनियस गुणांक
 T = परमताप
 E_a = सक्रियण ऊर्जा
 R = गैस नियतांक

* सक्रियण ऊर्जा की गणना -

गणना दो प्रकार से की जाती है। आरेनियस समी. से सक्रियण ऊर्जा की

A. ग्राफीय विधि -

आरेनियस समी. से -

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

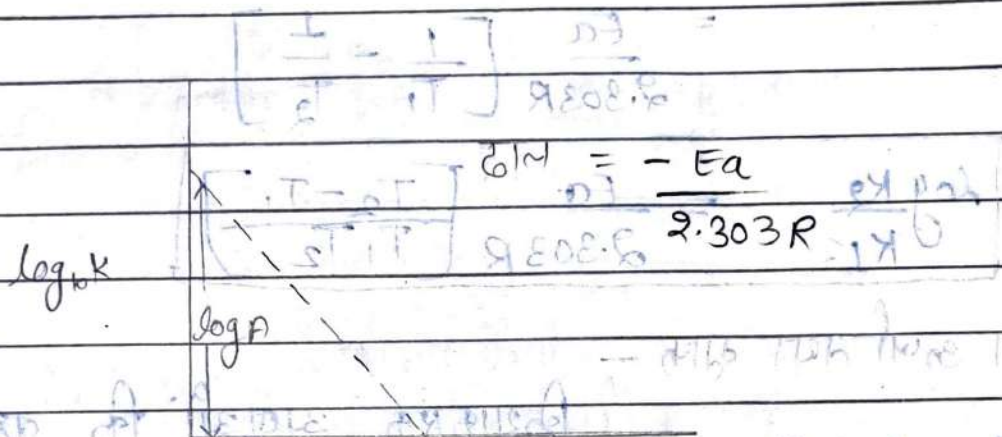
दोनों ओर का \ln लेने पर

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

\ln को \log_{10} में बदलने पर

$$\log_{10} k = -\frac{E_a}{2.303R T} + \log_{10} A \quad \text{--- (1)}$$

यह समी. एक सरल रेखा समी. $y = mx + c$ के समतुल्य है
 अतः $\frac{1}{T}$ तथा $\log k$ के मध्य ग्राफ खींचने पर विपरित
 ढाल वाली सरल रेखा प्राप्त होती है। इस सरल रेखा
 का ढाल $-\frac{Ea}{2.303R}$ के बराबर जबकि अन्तः खण्ड $\log A$ के
 बराबर होता है।



$$Ea = -2.303R \times \text{ढाल}$$

गणितीय विधि -

B... किसी किसी आभी. के लिए T_1 व T_2 पर समताप पर
 उनके वेग नियतांक k_1 व k_2 ही होती -

$$\log k_1 = \frac{-Ea}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_1} + \log A \quad \text{--- (i)}$$

$$\log k_2 = \frac{-Ea}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_2} + \log A \quad \text{--- (ii)}$$

समी. (ii) में समी. (i) को घटाने पर

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{-Ea}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_2} + \log A - \left(\frac{-Ea}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_1} + \log A \right)$$

$$R = 8.314 \text{ J}$$

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{-E_a}{2.303RT_2} + \log A + \frac{E_a}{2.303RT_1} - \log A$$

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

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

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

* सक्रिय ऊर्जा तथा ग्राफ -

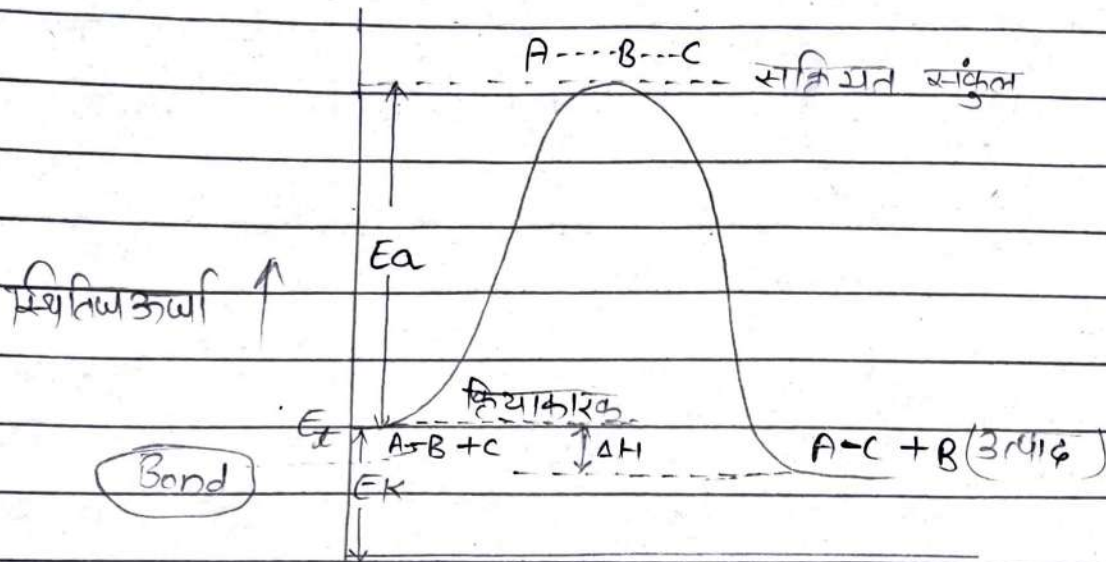
क्रियाकारक अणुओं कि वह न्यूनतम ऊर्जा जो क्रियाकारक अणुओं को उत्पाद में बदलने के लिए गृहण करना आवश्यक होती है उसे सक्रिय ऊर्जा कहते हैं।

अर्थात्

क्रियाकारक अणुओं को सक्रिय संकुल बनाने के लिए आवश्यक ऊर्जा सक्रिय ऊर्जा कहलाती है। यह ऊर्जा सक्रिय अणुओं कि आपस में टक्कर से प्राप्त होती है। सक्रिय ऊर्जा का मान फेहलीज ऊर्जा तथा अणुओं कि औसत गतिज ऊर्जा के अन्तर के बराबर होती है।

सक्रिय ऊर्जा = फेहलीज ऊर्जा - औसत गतिज ऊर्जा

$$\boxed{E_a = E_A - E_K}$$



अभिक्रिया की प्रगति →

- ΔH = अभि. एन्थैल्पी
- E_a = सक्रियण ऊर्जा
- E_t = देहलीज ऊर्जा
- E_R = औसत गतिज ऊर्जा

सक्रियण ऊर्जा के मान से अभि. का वेग प्रभावित होता है
अर्थात् अभि. का वेग सक्रियण ऊर्जा के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

अभि. का वेग $\propto \frac{1}{\text{सक्रियण ऊर्जा}}$