Unit-III

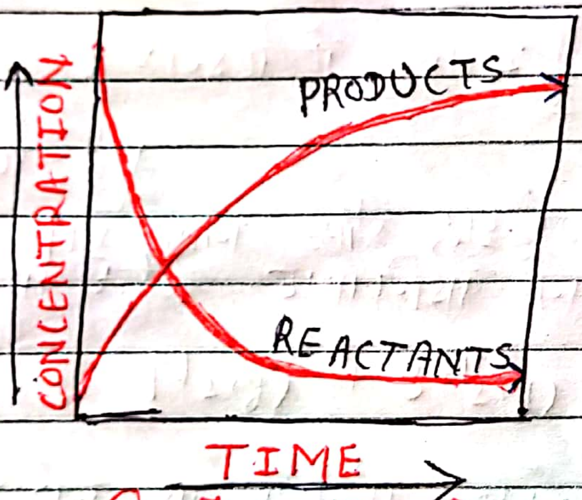
* रासायनिक बलगतिकी (Chemical kinetics) *

* "भौतिक रसायन विज्ञान की वह शाखा जिनमें विभिन्न अभिक्रियाओं के वेग (गति), क्रियाविधि (Mechanism) तथा वेग (Rate) को प्रभावित करने वाले कारकों (factors) का अध्ययन किया जाता है तो उसे रासायनिक बलगतिकी कहते हैं।"

* अभि० का वेग (Rate or Velocity of Reaction)

इकाई समय में किसी अभि० के अभिकारकों अथवा उत्पादों की सान्द्रता में जो परिवर्तन होता है, वह अभि० की गति अथवा अभि० का वेग (rate of reaction) कहलाता है।

- द्रव्यअनुपाती नियम के अनुसार रासायनिक अभि० की गति अभिकारकों की सान्द्रता पर निर्भर करती है।

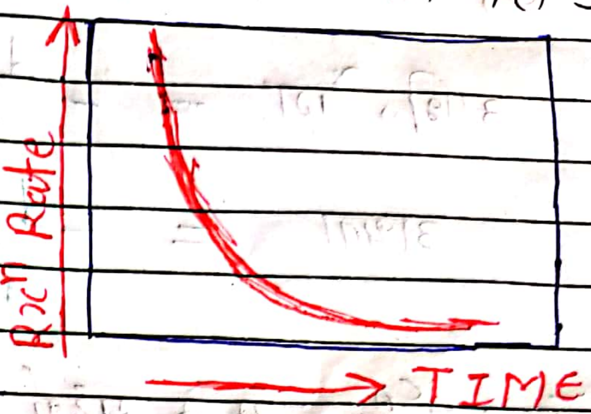


चित्र: अभि० मे अभिकारकों तथा उत्पादों की सान्द्रता की समय पर निर्भरता

अर्थात,
रसा० अभि० जैसे २ आगे बढ़ती है, अभिकारक उपयोग मे आकर कम होते जाते है अर्थात उनकी सान्द्रता समय के साथ घटती जाती है। तथा उत्पादों की सान्द्रता बढ़ती जाती है।

- अत: अभि० वेग स्थिर नहीं रहता है। यह समय के अनुसार परिवर्तित होता रहता है।

- अतः इकाई समय में हुए परिवर्तन को अभि० का वेग नहीं औसत वेग (Average velocity) कहते है।
- यदि किसी अभिकारक या उत्पाद की सान्द्रता में अल्प समय Δt मे होने वाला परिवर्तन ΔC हो तो उस समयान्तराल में अभि० का औसत वेग $= \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$।



- अभिकारकों की सान्द्रता में परिवर्तन के लिए ऋणात्मक तथा उत्पादों की सान्द्रता में परिवर्तन के लिए धनात्मक चिन्ह लेते है।
- अतः अभि० $A \longrightarrow$ उत्पाद के लिए वेग व्यंजक निम्न होगा।

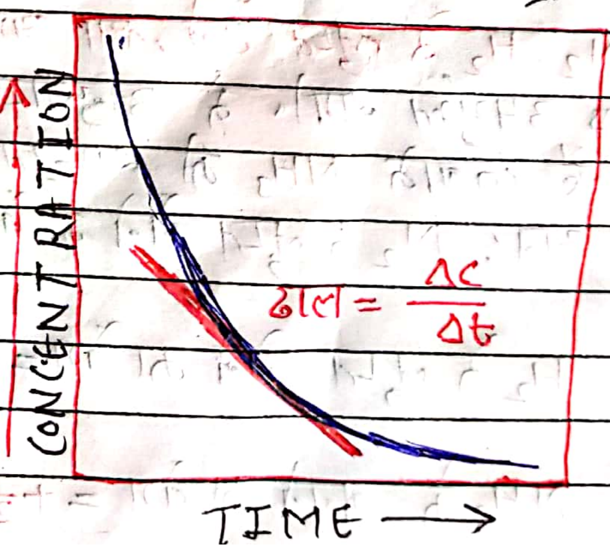
$$\text{अभि० वेग} = \frac{\text{A की सान्द्रता में परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

- चूंकि अभिकारकों की सान्द्रता मे परिवर्तन ऋणात्मक और उत्पादों की सान्द्रता में परिवर्तन धनात्मक होता है।

अतः एक सामान्य अभि० $A \rightarrow B$ के लिए

$$\text{अभि० वेग} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \text{ होगा}$$

- किसी अभि० के वेग का वास्तविक मान निकालने के लिए निम्न वक्र पर किसी दिए हुए सान्द्रण व समय के संगत बिन्दु पर स्पर्श रेखा खींचते है। इस स्पर्श रेखा का ढाल अभि० का वास्तविक वेग दर्शाता है। यह वेग तात्क्षणिक वेग कहलाता है।
- किसी दिए हुए बिन्दु पर स्पर्श रेखा का ढाल $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ का चरम मान होता है।



• एक सामान्य अभि० $A \rightarrow B$ के लिए —

$$\text{अभि० वेग} = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$

$$\text{अथवा} = -\frac{dC_A}{dt} = +\frac{dC_B}{dt}$$

यहाँ $-\frac{dC_A}{dt}$, A के सदंर्भ मे तथा $+\frac{dC_B}{dt}$, B के संदर्भ में अभि० वेग है।

• इसी प्रकार अभि० $A \longrightarrow 2B$ के लिए,

$$\text{अभि० वेग} = -\frac{dC_A}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{dC_B}{dt}$$

यहाँ $-\frac{dC_A}{dt}$, A के सन्दर्भ में तथा $+\frac{1}{2}\frac{dC_B}{dt}$, B के संदर्भ में अभि० का वेग है।

उदाहरण :- नाइट्रोजन और हाइड्रोजन निम्न समीकरण के अनुसार क्रिया करके अमोनिया बनाती है।

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

तो N_2, H_2 के लुप्त होने, तथा अमोनिया के बनने का वेग तथा अभि० वेग ज्ञात करे।

Ans उपर्युक्त समी० के अनुसार समय के साथ N_2 तथा H_2 की सान्द्रता घटती है जबकि NH_3 की सान्द्रता बढती है।

अतः N_2 के लुप्त होने का वेग $= -\frac{dC_{N_2}}{dt}$

H_2 के लुप्त होने का वेग $= -\frac{1}{3}\frac{dC_{H_2}}{dt}$

NH_3 के बनने का वेग $= +\frac{1}{2}\frac{dC_{NH_3}}{dt}$

अतः अभि० वेग =

$$\Rightarrow -\frac{dC_{N_2}}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{dC_{H_2}}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{dC_{NH_3}}{dt}$$

18/9/2020

* अभि० वेग को प्रभावित करने वाले कारक :→

① अभिकारकों की प्रकृति :→

रासा० अभि० में कुछ बंध टूटते है तथा कुछ नये बनते है। इसलिए अभि० का वेग उसमें उप० बंध पर अर्थात अभिकारको की प्रकृति पर निर्भर करता है।

यदि अभिकारक आयनित अथवा मुक्त मूलक (free radicals) प्रकृति के हो तो अभि० तेजी से होती है।

Ex:- $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow AgCl_{(s)}$

जबकि आक्सीकरण - अपचयन अभिक्रियाएँ आयानिक अभि० की तुलना मे मंद गति से होती है।

② अभिकारकों की सान्द्रता :→

अणुगति सिद्धान्त के अनुसार रासा० अभि० का वेग अभिकारी अणुओ के प्रति सैकण्ड होने वाली संघट्टों अथवा टक्करों की संख्या द्वारा निर्धारित करते है।

Ex ⇒ अभिक्रिया $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ के लिए यदि H_2 या I_2 के अणुओं की सं. दुगुनी कर दे अर्थात अभिकारको की सं. दुगुनी कर दे तो HI के बनने की सं. भी दुगुनी हो जायेगी। जिससे अभि० का वेग बढ़ जाएगा।

• अर्थात अभिकारको की सान्द्रता जितनी अधिक होगी उतनी ही अधिक अभि० की दर होगी।

③ ताप (Temperature) :→

सामान्यत: ताप बढ़ाने पर अभि० का वेग बढ़ता है। किसी अभि० के ताप मे 10°C की वृद्धि कर दी जाए तो अभि० का वेग दुगुना या तिगुना हो जाता है।

अपवाद → $2NO_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ का वेग ताप के बढ़ने पर कम होता है।

(4) उत्प्रेरक (Catalyst) :→

वे पदार्थ जिनको यदि अभि० मिश्रण में मिला दिया जाए तो वे अभि० वेग को प्रभावित करते हैं परन्तु स्वंय अपरिवर्तित रहते है।

Ex:→ $KClO_3$ के साथ बहुत थोड़ी मात्रा में MnO_2 मिला देने पर अपेक्षाकृत कम ताप पर $KClO_3$ के अपघटन के वेग में काफी वृद्धि होती है/ तथा O_2 अधिक बनने लगती है/

- इसके विपरीत ऋणात्मक उत्प्रेरक अभि० में उत्पन्न होने वाले क्रियाशील कारकों से क्रिया करके अभि० वेग को कम कर देते है/

(5) माध्यम की pH :→

जो अभि० जलीय माध्यम मे होती है वे माध्यम के pH पर निर्भर करती है/

Ex:→ अम्लीय विलयन में Ti(III), $[Fe(CN)_6]^{4-}$ को आक्सीकृत कर देता है जबकि Ti(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$ द्वारा आक्सीकृत नहीं होता।

(6) विलायक की प्रकृति :→

ध्रुवीय क्रियाकारक (आयनिक) ध्रुवीय विलायकों मे तेज गति से अभि० करते है एवं ~~जबकि~~ अध्रुवीय ~~विलायक~~ क्रियाकारक (अनआयनिक) अध्रुवीय विलायकों में तीव्र गति से अभि० करते है/ जबकि ध्रुवीय क्रियाकारक अध्रुवीय विलायकों में मंद गति से अभि० करते है

(7) विकिरण प्रभाव :→

ऐसी अभि० जिनका वेग बहुत कम होता है, ऐसी अभिक्रियाएँ विशेष फोटॉन का अवशोषण करके अधिक वेग से होने लगती है/ Ex:→ $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$

19/9/2020

(8) अभिक्रिया का दाब :->

वे अभि० जिनमें उत्पादों अथवा आयतन अभिकारकों के मोलों की संख्या अथवा आयतन से कम होता है, उन अभिक्रियाओं का वेग दाब बढ़ाने से बढ़ जाता है तथा यदि उत्पादों का आयतन अभिकारकों के आयतन से अधिक होता है तो अभि० का वेग दाब बढ़ाने पर कम हो जाता है।

Ex:- $H_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$ [दाब बढ़ने पर वेग का बढ़ना]

$PCl_{5(g)} \longrightarrow PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ [दाब बढ़ने पर वेग का कम होना]

* वेग पर सान्द्रता की निर्भरता :->

द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार किसी निश्चित ताप पर अभि० वेग क्रियाशील अभिकारकों की सान्द्रता पर निर्भर करता है।

Ex→ $A \longrightarrow B$ (उत्पाद)

- यदि किसी समय A की आण्विक सान्द्रता C_A हो तो,

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} \propto C_A$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = kC_A = k[A] \quad \text{—— (1)}$$

- समी० (1) में k एक समानुपातिक स्थिरांक है जो पदार्थ की प्रकृति तथा ताप पर निर्भर करता है। इसे विशिष्ट अभि० वेग, वेग स्थिरांक या वेग गुणांक भी कहते हैं।
- यदि स्थिर ताप पर आण्विक सान्द्रता $[A]=1$ हो तो समी० (1) के अनुसार, $\boxed{\frac{dx}{dt} = k}$ अर्थात अभि० वेग, वेग स्थिरांक के बराबर हो जाएगा।

* अभि॰ वेग या वेग नियतांक के मात्रक :→

$$\text{अभि॰ वेग} = \pm \frac{dc}{dt} = \frac{\text{सान्द्रता में परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}}$$

- सान्द्रता को मोल प्रति लिटर में तथा समय को सेकण्ड अथवा मिनट में व्यक्त करने पर –

$$\text{अभि॰ वेग} = \left(\frac{\text{मोल}}{\text{लिटर}}\right) \text{सेकण्ड}^{-1} \text{ अथवा } \left(\frac{\text{मोल}}{\text{लिटर}}\right) \text{मिनट}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{mol\ lit^{-1} sec^{-1}} \text{ अथवा } \underline{mol\ lit^{-1} mint^{-1}}$$

- किसी सामान्य अभि॰– $aA + bB + cC \longrightarrow$ उत्पाद के लिए

$$\text{अतः अभि॰ वेग} = K[A]^a[B]^b[C]^c$$

$$\text{सान्द्रता} \times \text{समय}^{-1} = K(\text{सान्द्रता})^a(\text{सान्द्रता})^b(\text{सान्द्रता})^c$$

$$K = \frac{\text{सान्द्रता} \times \text{समय}^{-1}}{(\text{सान्द्रता})^{a+b+c}}$$

$$K = \text{सान्द्रता}^{1-(a+b+c)}\ \text{समय}^{-1}$$

- यदि सान्द्रता को मोल प्रति लिटर में व्यक्त करें तो –

$$K = \left(\frac{\text{मोल}}{\text{लिटर}}\right)^{1-(a+b+c)} \text{समय}^{-1}$$

या

$$\boxed{K = \left(\frac{mol}{l}\right)^{1-n} sec^{-1}}$$

21/9/2020

* अभि० की कोटि (Order of reaction) :→

जब अभि० वेग तथा सान्द्रता में सम्बन्ध एक समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है तो उसे अवकलन वेग समीकरण या वेग समीकरण कहते हैं।

- अतः "यदि अभि० वेग किसी एक अभिकारक की सान्द्रता (C) की प्रथम घात के समानुपाती हो तो ऐसी अभि० को प्रथम कोटि की अभि० कहा जाता है।

$$\text{अभिक्रिया वेग} = KC$$

- जैसे → N_2O_5 का अपघटन अभि० में दो अणुओं की आवश्यकता होती है परन्तु इन अभि० का प्रायोगिक वेग N_2O_5 की सान्द्रता में प्रथम घात पर निर्भर करता है। अतः N_2O_5 के अपघटन की अभि० प्रथम कोटि की है।

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

$$\text{अभि० वेग} = \frac{d[N_2O_5]}{dt} = K[N_2O_5]$$

तथा इसी प्रकार H_2 एवं I_2 की अभि० —

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

- अभि० वेग में हाइड्रोजन की सान्द्रता और आयोडीन की सान्द्रता के प्रथम घात पर निर्भर करता है।
- अर्थात जितने अणुओं की सान्द्रता पर वेग निर्भर करता है वही अभि० की कोटि कहलाती है।
- अतः "किसी अभि० की कोटि उस अभि० के लिए प्रयोग द्वारा निर्धारित वेग समी० में सान्द्रता पदों के घातांकों के योग के बराबर होती है।

$A + B \longrightarrow \text{उत्पाद}$ $\quad n = 1+1 = 2$

$A + 2B \longrightarrow \text{उत्पाद}$ $\quad n = 1+2 = 3$

$2A + B \longrightarrow \text{उत्पाद}$ $\quad n = 2+1 = 3$

* अभिक्रिया की अणुसंख्यता (Molecularity of reaction):-

- किसी मूल रासा० अभि० मे भाग लेने वाले अणुओ, परमाणुओं या मूलकों की कुल संख्या को अभिक्रिया की अणुसंख्यता कहते है।
- यदि अभिक्रिया में भाग लेने वाला अभिकारक 1 हो तो एक अणुक तथा 2/3 हो तो द्विअणुक एवं त्रिअणुक अणुसंख्यता होती है।

Ex→ (i) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$ → एक अणुक

(ii) $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ → द्वि अणुक

(iii) $2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$ → त्रिअणुक

- सामान्यत अभि० के लिए कोटि एवं अणुसंख्यता बराबर होती है। अतः एक अणुक अभि० प्रथम कोटि की तथा द्वि एवं त्रितीय अणुक अभि० द्वितीयक एवं ~~कि~~ तृतीयक कोटि की होती है।

परन्तु ऐसा सदैव नही होता है - जैसे ⇒ एथिल एसिटेट का जल-अपघटन -

$$\underset{\text{(एथिल एसिटेट)}}{CH_3-CH_2-COOCH_3} + H_2O \xrightarrow{\text{अम्लीय}} \underset{\text{(प्रोपेनोइक अम्ल)}}{CH_3-CH_2-COOH} + CH_3-OH \text{ (मेथेनोल)}$$

- इस अभि० मे दो अणु भाग ले रहे है। अतः अभि० द्विअणुक है। परन्तु इस अभि० मे जल बहुत अधिक मात्रा मे होने से इसकी सान्द्रता मे कोई मापनीय परिवर्तन नही होता है। अर्थात केवल एसिटेट की सान्द्रता मे ही परिवर्तन होता है। अतः इस कारण इस अभि० का वेग केवल एथिल एसिटेट कि सान्द्रता पर ही निर्भर करता है इसलिए ये प्रथम कोटि की अभि० कहलाती है।

22/9/2020

ऐसी अभि० को छदम एकाणुक अभि० कहते है।

# अणुसंख्यता	कोटि
① अभि० में भाग लेने वाले अणुओं, परमाणुओं अथवा आयनों की संख्या है।	① अभि० में भाग लेने वाले अणुओं, परमाणुओं अथवा आयनों की संख्या है। जिन पर अभि० वेग निर्भर करता है।
② यह एक सैद्धान्तिक पद है जिसे मूल अभि० से ज्ञात किया जा सकता है।	② अभि० की कोटि एक प्रायोगिक पद है।
③ अणुसंख्यता का मान पूर्णांक सं० (1, 2, 3, 4 ----) ही हो सकता है।	③ कोटि का मान पूर्णांक, शून्य अथवा भिन्नात्मक हो सकता है।
④ सम्पूर्ण अभि० की अणुसंख्यता का कोई अर्थ नहीं होता है।	④ अभि० की कोटि सम्पूर्ण अभि० की होती है।

22/9/2020

* शून्य कोटि की अभि० :-> (zero order Reaction) ->

• ऐसी अभि० जिनमें अभि० का वेग क्रिया करने वाले अणुओं की सान्द्रता पर निर्भर नही करता है, अर्थात् अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के शून्य घात के समानुपाती होता है, शून्य कोटि की अभि० कहलाती है।

• ऐसी अभि० में अभिकारक की सान्द्रता में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

अर्थात् :- $A \xrightarrow{K_0}$ उत्पाद

• इसके लिए अवकल वेग समीकरण -> $\frac{-d[A]}{dt} = K_0[A]^0 = K_0 C_A^0$

$$\Rightarrow \frac{-d[A]}{dt} = K_0$$

22/9/2020

- $$\frac{dx}{dt} = K_0 \quad \text{—— (1)}$$

- अभि॰ का वेग = स्थिरांक

- K_0 को शून्य कोटि अभि॰ का वेग नियतांक या वेग स्थिरांक कहते
- समी॰ (1) को निम्न प्रकार लिख सकते है -

$$dx = K_0 dt \quad \text{—— (2)}$$

समी॰ (2) का समाकलन करने पर -

$$\int dx = \int K_0 dt$$

$$x = K_0 t + C \quad \text{—— (3)}$$

यहाँ C समाकलन स्थिरांक है।

- जब $t=0$ हो तो $x=0$ होगा।

$$0 = K_0 \times 0 \times C$$

$$C = 0$$

अतः समी॰ (6) में C का मान रखने पर -

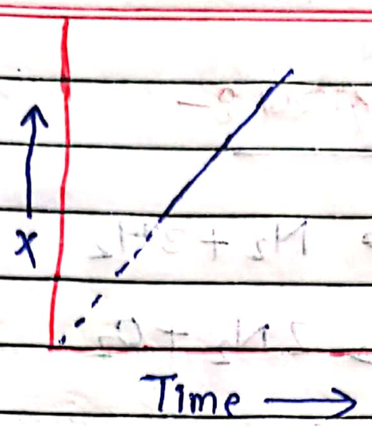
$$x = K_0 t$$

$$K_0 = \frac{x}{t} \quad \text{—— (4)}$$

- समी॰ (7) शून्य कोटि अभि॰ के वेग समी॰ का समाकलित रूप है।

*** शून्य कोटि की अभि॰ का आलेखी निरूपण :→**

- उत्पाद की सान्द्रता व समय के बीच ग्राफ खींचने पर एक सीधी रेखा प्राप्त होती है। जो मूल बिन्दु से गुजरती है।



चित्र:- x व t के मध्य आलेख

* शून्य कोटि की अभिक्रिया की अर्द्धआयु :-> • किसी अभि॰ की अर्द्धआयु वह समय है जिसमें अभिकारक का आधा भाग उत्पाद में परिवर्तित हो जाता है। • इसे $t_{1/2}$ अथवा $t_{0.5}$ द्वारा प्रदर्शित करते है।

• यदि प्रारम्भिक सान्द्रता a हो तो $t_{1/2}$ समय में अभिकारक a, $a/2$ उत्पाद में परिवर्तित हो जाता है।

अतः समी॰ (4) में $x = a/2$ व $t = t_{1/2}$ रखने पर —

$$\Rightarrow k_0 = \frac{x}{t} \Rightarrow t = \frac{x}{k_0}$$

अतः मान रखने पर —

$$t_{1/2} = \frac{a/2}{k_0} \quad \text{या} \quad \boxed{t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}}$$

• अतः शून्य कोटि की अभि॰ की अर्द्धआयु अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के समानुपाती होती है।

\# वेग नियतांक (k_0) के मात्रक :-> चूंकि वेग नियतांक $k = \left(\frac{mol}{L}\right)^{1-(a+b+c)} t^{-1}$ होता है। अतः इसमें (a+b+c = 0) रखने पर ⇒ $\boxed{k_0 = mol\, L^{-1} t^{-1}}$

शून्य कोटि अभि० के उदाहरण :-

(1) $2NH_3 \xrightarrow{W \text{ या } Au} N_2 + 3H_2$

(2) $2N_2O \xrightarrow{\text{Hot pt पर}} 2N_2 + O_2$

(3) $2HI \xrightarrow{Au} H_2 + I_2$

(4) $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{\text{प्रकाश में}} 2HCl$

• उदाहरण :- एक शून्य कोटि की अभि० को 80% पूर्ण होने के लिए 160 मिनट लगते है। इस अभि० का वेग स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

Ans :- शून्य कोटि की अभि० की समाकलित वेग समीकरण –

$$\Rightarrow K_0 = \frac{x}{t}$$ जहाँ $x = 0.8$ और $t = 160$ mint

अतः $\Rightarrow K_0 = \frac{0.8}{160} = \frac{0.1}{20}$ या $\boxed{\frac{1}{200}}$ mol L^{-1} mint^{-1}

या $\Rightarrow \boxed{0.005 \text{ mol } L^{-1} \text{ mint}^{-1}}$

• उदाहरण :- एक शून्य कोटि की अभि० को 40% पूर्ण होने में 120 सैकण्ड लगते है। 200 सैकण्ड बाद अभिकारक की कितनी मात्रा बचेगी।

Ans :- शून्य कोटि की अभिक्रिया की वेग समीकरण $\rightarrow \boxed{K_0 = \frac{x}{t}}$

माना की प्रारम्भिक सान्द्रता a है। तब $t = 120$ sec तो $x = 0.4a$

अतः $K_0 = \frac{0.4a}{120}$ —— (1)

23/9/2020

माना की $t = 200$ sec. पर अभिकारक x' क्रिया करता है –

अत:
$$k_0 = \frac{x'}{200} \quad \text{—— (2)}$$

अत: समी. (1) एवं समी. (2) से –

$$\frac{x'}{200} = \frac{0.4a}{120} \Rightarrow x' = \frac{2a}{3}$$

अत: बची हुई मात्रा $= a - x'$

$$\Rightarrow a - \frac{2}{3}a = \boxed{\frac{1}{3}a}$$

अर्थात प्रारम्भिक सान्द्रता का $\frac{1}{3}$ भाग या 33.3% मात्रा बचेगी।

* प्रथम कोटि की अभि० (First Order reactions) :–

जब किसी अभि० का वेग अभिकारक की सान्द्रता की प्रथम घात के समानुपाती होता है, तो उसे प्रथम कोटि की अभि० कहते है।

$$A \longrightarrow \text{उत्पाद}$$

अर्थात अभि० का वेग अभिकारकों की सान्द्रता के समानुपाती होता

अत: –
$$-\frac{dx}{dt} \propto (a-x)$$

या
$$\boxed{\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)} \quad \text{—— (1)}$$

समी. (1) प्रथम कोटि अभि० के लिए अवकलन रूप है।

समी. (1) को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है –

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt \quad \text{—— (2)}$$

• समी. (2) का समाकलन करने पर—

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

अतः $-\ln(a-x) = k_1 t + c$ —— (3)

• यदि $t=0$ तथा $x=0$ हो तो - समी. (3) से-

$$-\ln(a-0) = k_1 \times 0 + c$$

तो $c = -\ln a$

c के इस मान को समी. (3) मे रखने पर -

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

या $-\ln(a-x) + \ln a = k_1 t$

या $\boxed{\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = k_1 t}$ —— (3a) (∵ $\ln = 2.303 \log x$)

अतः $k_1 t = 2.303 \log \frac{a}{(a-x)}$

या $\boxed{k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}}$ —— (4)

या $\boxed{t = \frac{2.303}{k_1} \log \frac{a}{(a-x)}}$ —— (4a)

• समी. (4) प्रथम कोटि अभि॰ के लिए समाकलन रूप है। जिसकी सहायता से किसी भी निश्चित ताप पर उस अभि॰ के वेग स्थिरांक की गणना की जा सकती है।

24/9/202.

• समी० (4) को अन्य रूप मे भी लिखा जा सकता है —

(1) विल्हेल्मी समीकरण (Wilhelmy equation) :→

समी (4) मे माना कि अभिकारक की प्रारम्भिक मे $t = 0$ पर सान्द्रता C_0 है. तथा किसी समय t पर सान्द्रता C_t हो जाती है।

अतः $a = C_0$ और $(a-x) = C_t$ तो इन मानो को समी० (3a) में रखने पर →

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t$$

$$\Rightarrow \ln \frac{C_t}{C_0} = -k_1 t$$

$$\Rightarrow \frac{C_t}{C_0} = e^{-k_1 t}$$

या $\Rightarrow \boxed{C_t = C_0 e^{-k_1 t}}$ — उपर्युक्त समी० विल्हेल्मी समीकरण कहलाती है।

(2) अन्तराल सूत्र (Interval formula) :→

यदि अभिकारक A की प्रारम्भिक सान्द्रता ज्ञात नहीं हो तो भी k_1 का परिकलन किया जा सकता है।

• माना कि समय t_1 व t_2 पर अभिकारक की x_1 तथा x_2 सान्द्रताएँ अपघटित होती है अर्थात् t_1 व t_2 समय के बाद अभिकारक की सान्द्रता $(a-x_1)$ व $(a-x_2)$ रह जाती है।

• अतः समी० (4a) से —

$$t_1 = \frac{2.303}{k_1} \log \frac{a}{(a-x_1)} \quad \text{—— (5)}$$

तथा

$$t_2 = \frac{2.303}{k_1} \log \frac{a}{(a-x_2)} \quad \text{—— (6)}$$

• अतः समी (6) में से (5) को घटाने पर—

$$\Rightarrow (t_2-t_1) = \frac{2.303}{k_1}\left[\log\frac{a}{(a-x_2)} - \log\frac{a}{(a-x_1)}\right]$$

या ⇒ $$(t_2-t_1) = \frac{2.303}{k_1}\left[\log\frac{(a-x_1)}{(a-x_2)}\right]$$

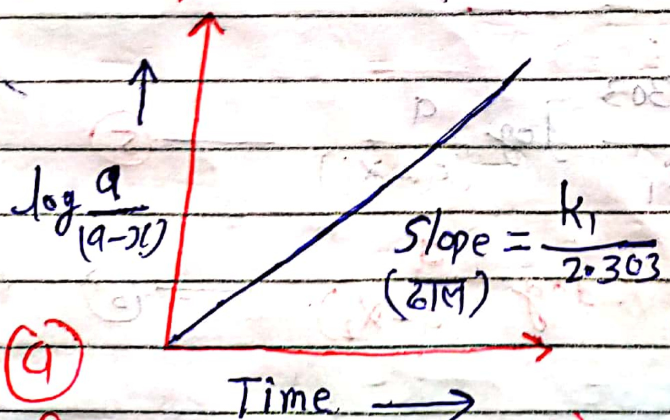
$$\Rightarrow \boxed{\Delta t = (t_2-t_1) = \frac{2.303}{k_1}\log\frac{c_1}{c_2}} \quad \text{—— (7)}$$

• समी॰ (7) में t_1 व t_2 समय पर अभिकारकों की सान्द्रताएँ c_1 व c_2 है तथा Δt समय t_1 व t_2 का अन्तर है।

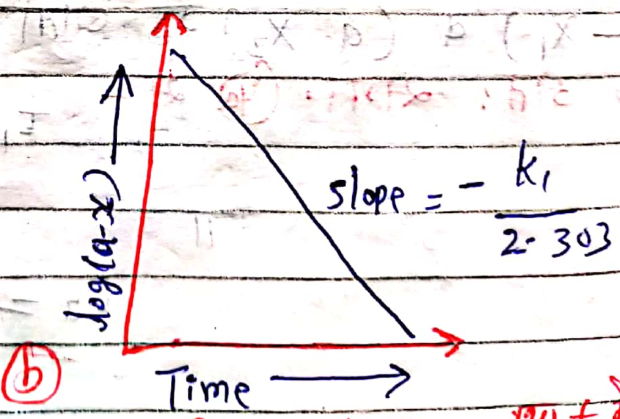
* प्रथम कोटि अभि॰ का आलेखी निरूपण :→

यदि समी॰ (4a) में $\left(\log\frac{a}{(a-x)}\right)$ को समय t के विपरीत आलेखित किया जाता है तो एक सरल रेखा प्राप्त होती है। जो मूल बिन्दु से गुजरती है। इसके विपरित यदि $\log(a-x)$ को समय t के विपरित आलेखित किया जाता है तो एक सरल रेखा ऋणात्मक ढाल (slope) वाली प्राप्त होती है।

अर्थात,



चित्र :- (a) ⇒ $\log\frac{a}{(a-x)}$ तथा t के मध्य आलेख



चित्र (b) = $\log(a-x)$ तथा t के मध्य आलेख

* प्रथम कोटि अभि० के वेग नियतांक (k_1) के मात्रक ⇒

चूंकि वेग नियतांक $(k) = \left(\frac{mol}{l}\right)^{1-(a+b+c---)} sec^{-1}$

इस उपर्युक्त वेग नियतांक समी. मे यदि $a+b+c---=1$ रख दिया जाये तो,

$$k_1 = \left(\frac{mol}{l}\right)^{1-1} sec^{-1}$$

तो $\boxed{k_1 = sec^{-1}}$

उदाहरण:- एक प्रथम कोटि की अभि० को 90% पूर्ण होने मे लगने वाला समय 10 मिनट है। इस अभि० का वेग स्थिरांक का परिकलन कीजिए।

Ans:- प्रथम कोटि अभि० के लिए -

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

दिया हुआ है - $t = 10$ मिनट, $a = 1$, $x = 0.9$

तो,

$$k_1 = \frac{2.303}{10} \log \frac{1}{1-0.9}$$

$$\Rightarrow \frac{2.303}{10} \log \frac{1}{0.1}$$

$$k_1 \Rightarrow 0.2303 \text{ मिनट}^{-1}$$ Ans.

25/9/2020

* प्रथम कोटि अभि॰ के उदाहरण :->

1) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$
सुक्रोस

2) $CH_3-COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^{\oplus}} CH_3-COOH + C_2H_5-OH$
एथिल एसिटेट

3) $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow[\Delta]{} CO_2 + CO + H_2O$
ऑक्सेलिक अम्ल

4) $NH_4NO_2 \xrightarrow[\Delta]{} 2H_2O + N_2$
अमोनियम नाइट्राइट

* द्वितीय कोटि की अभिक्रियाएँ (second order reaction) :->

• किसी अभि॰ मे अभिक्रमक एक हो तथा अभि॰ वेग उसकी सान्द्रता के वर्ग के समानुपाती हो तो अभि॰ द्वितीय कोटि की अभि॰ कहलाती है। एवंम यदि अभि॰ वेग प्रत्येक अभिकारक की सान्द्रता के समानुपाती हो तो भी अभि॰ द्वितीय कोटि की अभि॰ कहलाती है।

$2A \longrightarrow$ उत्पाद —— (1)

$A + B \longrightarrow$ उत्पाद —— (2)

$t=0 \quad a \quad 0$

तथा $t=t$ तो $(a-x)(a-x) \quad x$

या

$(a-x)(b-x) \quad x$

• अतः अभि० (1) से –

• अभि० का वेग ⇒ $-\frac{dx}{dt} \propto (a-x)(a-x)$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \quad \text{—— (3)}$$

• समी. (3) द्वितीय कोटि की अभि० के लिए अवकलन रूप है –

• समी. (3) को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है।

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k_2\,dt \quad \text{—— (4)}$$

समी० (4) का समाकलन करने पर –

$$\Rightarrow \int \frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 \int dt$$

$$\text{या} \Rightarrow \frac{1}{(a-x)} = k_2 t + C \quad \text{—— (5)}$$

यदि समी० (5) मे $x = 0$ तथा $t = 0$ हो, तो

$$\frac{1}{(a-0)} = k_2 \times 0 + C$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{a}$$

• C के इस मान को समी० (5) मे रखने पर –

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-x)} = k_2 t + \frac{1}{a}$$

$$\Rightarrow k_2 t = \left[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}\right] \Rightarrow k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}$$

⇒ या

$$\boxed{k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{x}{a(a-x)}\right)} \quad \text{—— (6)}$$

समी० (6) द्वितीय कोटि अभि० के लिए समाकलन रूप है।

आभि० (2) से :→ आभि० का वेग ⇒ $-\frac{dx}{dt} \propto (a-x)(b-x)$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x)} \quad \text{—(7)}$$

समी० (7) द्वितीय कोटि की आभि० के लिए अवकलन रूप है।

समी० (7) को निम्न प्रकार से लिखने पर—

$$\Rightarrow \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt \quad \text{—— (8)}$$

समी० (8) का समाकलन करने पर—

$$\Rightarrow \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 \int dt \quad \text{—— (9)}$$

∴ आंशिक समीकरण निम्न होती है—

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right]$$

⇒ समी० (9) में ये मान रखने पर—

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)} \left[\int \frac{dx}{(b-x)} - \int \frac{dx}{(a-x)} \right] = k_2 \int dt$$

या $\Rightarrow \frac{1}{(a-b)} \left[-\ln(b-x) + \ln(a-x) \right] = k_2 t + C$ —— (10)

समी० (10) मे, यदि $t=0$ तथा $x=0$ हो तो,

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)} \left[-\ln b + \ln a \right] = C$$

या $C = -\frac{1}{(a-b)} (\ln b - \ln a)$

26/9/2020

या $C = -\frac{1}{(a-b)} \cdot \ln\frac{b}{a}$

समी. (10) मे C का मान रखने पर -

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)} \cdot \left[-\ln(b-x) + \ln(a-x) = k_2 t - \frac{1}{(a-b)} \ln\frac{b}{a}\right]$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-b)} \cdot \left[\ln\frac{b}{a} + \ln\frac{(a-x)}{(b-x)}\right] = k_2 t$$

या $\Rightarrow k_2 t = \frac{1}{(a-b)}\left[\ln\frac{b}{a} \cdot \frac{(a-x)}{(b-x)}\right]$

या $\Rightarrow \boxed{k_2 = \frac{2.303}{t(a-b)} \log\frac{b}{a} \cdot \frac{(a-x)}{(b-x)}}$ —— (11)

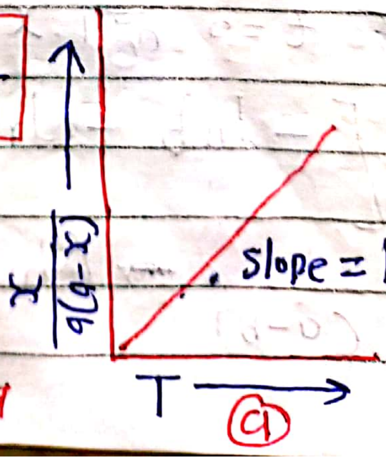
समी. (11) द्वितीय कोटि अभि॰ के लिए समाकलित रूप है।

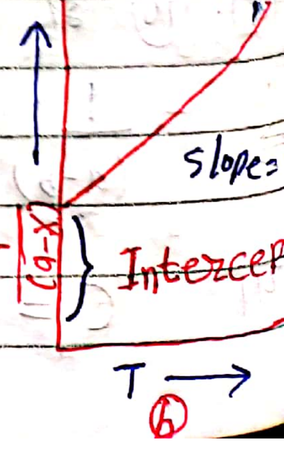
द्वितीय कोटि अभि॰ के लिए आलेख :-

• अभि॰ (1) के अनुसार → $k_2 = \frac{1}{ta} \cdot \frac{x}{(a-x)}$

$$t = \frac{1}{k_2}\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right]$$

या; $\boxed{\frac{1}{a-x} = k_2 t + \frac{1}{a}}$

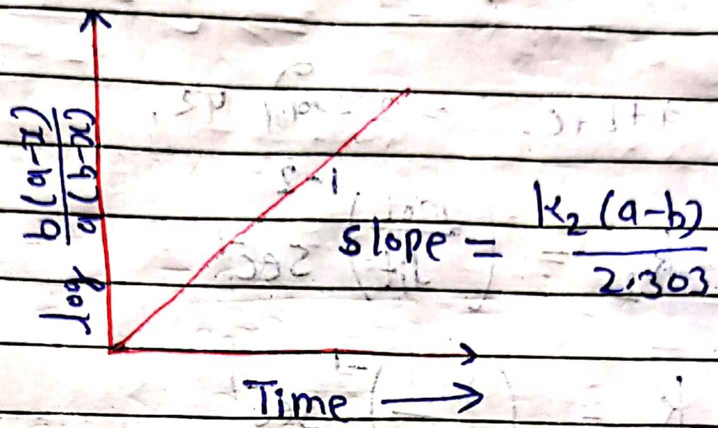




चित्र:- (a) $\frac{x}{a(a-x)}$ एवं T के मध्य आलेख

(b) $\frac{1}{(a-x)}$ एवं T के मध्य आलेख

• अभि० ② के लिए — $t = \frac{2.303}{k_2(a-b)} \log \frac{b}{a}\frac{(a-x)}{(b-x)}$



चित्र :- $\log \frac{b}{a}\frac{(a-x)}{(b-x)}$ तथा t के मध्य आलेख

* अर्द्ध आयु (Half life) :→ जब किसी एक ही अभिकारक की सान्द्रता के वर्ग के समानुपाती हो तो इस प्रकार की द्वितीय कोटि की अभि० के लिए अर्द्ध आयु निकाली जा सकती है।

• यदि $x = a/2$ तथा $t = t_{1/2}$ हो तो —

$\Rightarrow k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$

$\Rightarrow t = \frac{x}{k_2 a(a-x)}$ अतः मान रखने पर —

$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{a/2}{k_2 \times a(a-a/2)} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\cancel{a/2}}{k_2 \times a \times \cancel{a/2}} \Rightarrow \frac{1}{k_2 a}$

या $\Rightarrow \boxed{t_{1/2} \propto \frac{1}{a}}$ अतः द्वितीय कोटि अभि० में अर्द्ध आयु का मान क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

* K_2 के मात्रक :- आभि० वेग नियतांक $(K) = \left(\frac{mol}{lit}\right)^{1-a+b+c...} sec^{-1}$

उपर्युक्त समी० में $a+b+c... = 2$ रखने पर,

$$K_2 = \left(\frac{mol}{lit}\right)^{1-2} sec^{-1}$$

$$K_2 = \left(\frac{mol}{lit}\right)^{-1} sec^{-1}$$

या $\boxed{K_2 = mol^{-1}\, lit\, sec^{-1}}$

* द्वितीय कोटि अभि० के उदाहरण :->

i) $2O_3 \longrightarrow 3O_2$

ii) $2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$

iii) $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$

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

v) $CH_3-COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3-COONa + C_2H_5-OH$

vi) $2Cl_2O \longrightarrow 2Cl_2 + O_2$