

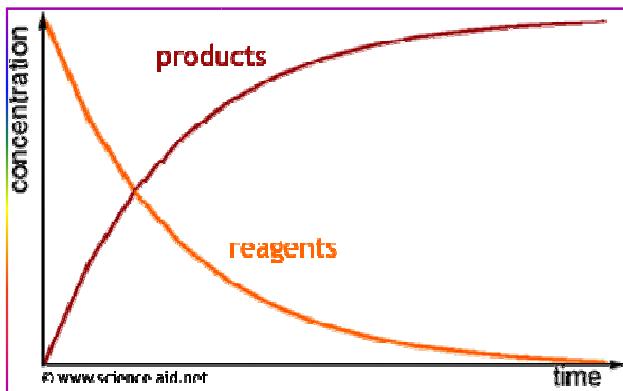
# Chemical Kinetics - I

- Chemistry की वह शाखा जिसमें Chemical  $R_x^{ns}$  की rate व mechanism का अध्ययन किया जाता है।

## Rate of Reaction

### Definition-

- इकाई समय में reactants या products की conc<sup>n</sup> में change; rate of reactions कहलाती है।
- समय में वृद्धि के साथ reactants की conc<sup>n</sup> कम व products की conc<sup>n</sup> अधिक होती जाती है।



- Time तथा Rate of reactions में graph खींचने पर –



➤ Conc<sup>n</sup> में change व समय में change को क्रमशः  $\Delta c$ ,  $\Delta t$  से प्रदर्शित करने पर

$$\text{Rate} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

- Reactants व Products की Rate of Rx<sup>n</sup> को Average Rate of Rx<sup>n</sup> कह सकते हैं तथा इसे  $\bar{v}$  से प्रदर्शित करते हैं।

- ❖ + Sigh  $\Rightarrow$  Products की सान्द्रता में वृद्धि
- ❖ - Sigh  $\Rightarrow$  Reactants की सान्द्रता में कमी

- Rate of reactions को calculus (कलन) की term में भी प्रदर्शित कर सकते हैं –

$$\text{Rate of Reactions} = \pm \frac{dc}{dt}$$



$$\begin{aligned} v &= -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = +\frac{dC_C}{dt} = +\frac{dC_D}{dt} \\ &= -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[D]}{dt} \end{aligned}$$



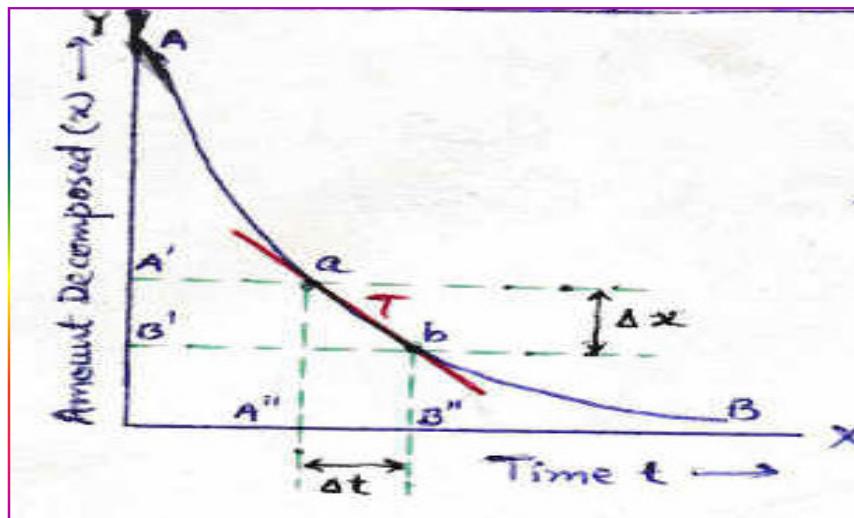
$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

**General Eq<sup>n</sup> -**



$$\bullet v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{m} \frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d[E]}{dt} = \dots$$

## ➤ Determination of Rate Law or $R_x^n$ Rate –



- इसके लिए time (t) व decomposed amount (x) में खींचे गये graph पर tangent T डालते हैं।
- Tangent T पर दो point select करते हैं (a, b)
- इन point से x व y axis पर parallel lines खींचते हैं।
- इन parallal lines के बीच के अन्तर का अनुपात  $R_x^n$  rate को दर्शाता है।

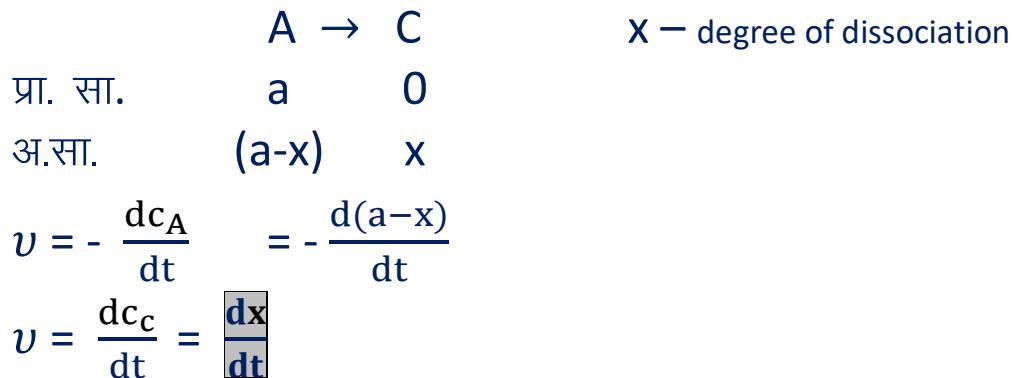
$$\text{अतः Rate of } R_x^n = \frac{A'B'}{A''B''} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

- $\infty$  Change हेतु  $\Delta x$  व  $\Delta t$  को  $dx$  व  $dt$  से replace कर देते हैं।

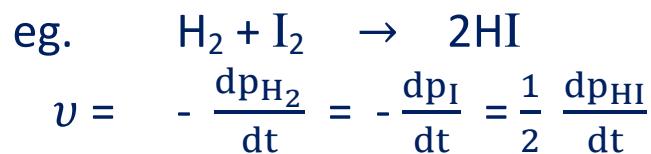
$$\text{अतः Rate of } R_x^n = \frac{dx}{dt}$$

अर्थात्	<b>Rate of <math>R_x^n</math> = Slope of Curve = <math>\tan\theta</math> = <math>\frac{\perp ar}{Base} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{dx}{dt}</math></b>
---------	---

➤ Rate of  $R_x^n$  को निम्न प्रकार भी दर्शाया जा सकता है –



➤ यदि reactants व products gaseous state में हो तो सान्द्रता को partial pressure के रूप में व्यक्त करते हैं –

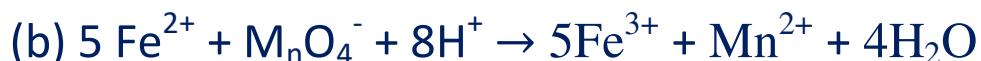


### Rate of $R_x^n$ को प्रभावित करने वाले कारक –

#### (1) Reactant की प्रकृति –

**Chemical  $R_x^n$**  दो steps में होती है। **1<sup>st</sup> step** में bond टूटता है व **2<sup>nd</sup> step** में bond बनता है

➤ यदि bond आसानी से टूटेगा तो  $R_x^n$  की गति forward direction में अधिक होगी क्योंकि bond टूटकर नये bond बनने के कारण product ज्यादा बनेंगे।



**Eq<sup>n</sup> (a) Slow** जबकि **(b) fast** है। जबकि दोनों में **oxidising agent** समान है।  $[M_nO_4^- + H^+]$

**कारण – Eq<sup>n</sup> (a)** में  $C_2O_4^{2-}$  ions weak acid से प्राप्त होते हैं जिसका (acid का) वियोजन धीमी गति से होता है।

जबकि

**Eq<sup>n</sup> (b)** में  $Fe^{2+}$  ions salt से प्राप्त होते हैं जिसका (salt का) वियोजन तीव्र गति से होता है।

## (2) Conc<sup>n</sup>. of Reactants -

Conc<sup>n</sup> more ] in general  
Rate of  $r_x^n$  more ]

## (3) Temp<sup>r</sup>. -

Temp<sup>r</sup> more ] in general  
Rate of  $R_x^n$  more ]

## (4) Catalyst -

Catalyst की presence में Rate of  $R_x^n$  बढ़ जाती है।



## (5) Nature of Medium-

Polar solvent होने पर rate of  $R_x^n$  more

Non Polar solvent होने पर rate of  $R_x^n$  less

## Specific Rate of $R_x^n$



Law of mass action के अनुसार –

$$\begin{aligned}\text{Rate of } R_x^n &\propto [A]^a [B]^b [C]^c \dots \\ &= k [A]^a [B]^b [C]^c \dots\end{aligned}$$

Where

$k \rightarrow$  Rate const. या

Velocity const. या

Velocity coefficient

यदि  $[A] = [B] = [C] = 1$  हो तो

Rate =  $K$  या  $k_r$  [Specific rate const.]

अतः “ $R_x^n$  की वह rate जब reactants की सान्द्रता इकाई हो”  
sp. rate of  $r_x^n$  कहलाती है।

Dimensions –

$$\text{Rate of } R_x^n = \frac{dc}{dt} = \frac{\text{Change in conc}^n}{\text{Change in time}}$$

$$\begin{aligned}&= \text{conc}^n \text{ time}^{-1} \text{ या Mole/lit time}^{-1} \\ &= \text{Mole lit}^{-1} \text{ time}^{-1}\end{aligned}$$

यदि  $[A] = [B] = [C] = 1$  हो तो Sp. rate const. ( $K$ ) की dimension भी उपर्युक्त होगी किन्तु A, B, C की सान्द्रता भिन्न-भिन्न हो तो –

$$\text{Rate} = K [A]^a [B]^b [C]^c \dots$$

$$\text{conc}^n \text{ time}^{-1} = K(\text{conc}^n)^a (\text{conc}^n)^b (\text{conc}^n)^c \dots$$

$$K = \frac{(\text{conc}^n) \text{ time}^{-1}}{(\text{conc}^n)^{(a+b+c\dots)}} \\ K = \text{conc}^{n [1-(a+b+c\dots)]} \text{ time}^{-1}$$

$$K = \left( \frac{\text{mole}}{\text{lit}} \right)^{[1-(a+b+c\dots)]} \text{ time}^{-1}$$

### Master formula – Unit of K

$$K = [\text{conc}^n]^{1-n} [\text{time}]^{-1} \\ = \left( \frac{\text{mole}}{\text{lit}} \right)^{1-n} [\text{time}]^{-1}$$

Where

$n \Rightarrow$  order of  $r_x^n$

### Order of $R_x^n$ (n)

❖  $aA + bB + cC + \dots \rightarrow \text{Product}$

$$\text{Rate of } R_x^n = k C_A^a C_B^b C_C^c \dots$$

इसका order of  $r_x^n = n = a + b + c + \dots$

अर्थात्

Reactants की सान्द्रता की घातों का योग order of  $r_x^n$  कहलाता है।

❖ n का मान  $R_x^n$  की stoichiometry से प्रदर्शित नहीं करते, बल्कि Experimental Conc<sup>n</sup> से प्रदर्शित करते हैं।

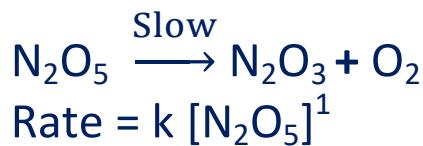
eg. (1)



इस  $r_x^n$  का order of  $r_x^n$  2 होना चाहिए क्योंकि –

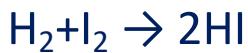
$$\text{Rate} = k [\text{N}_2\text{O}_5]^2$$

किन्तु order of  $r_x^n$  को Expt. के Slow Step से Calculate करने पर –



अतः order of  $r_x^n$  = One

eg. (2)



$$\text{Rate} = k [\text{H}_2]^1 [\text{I}_2]^1$$

अतः order of  $r_x^n$  = Two

eg. (3)

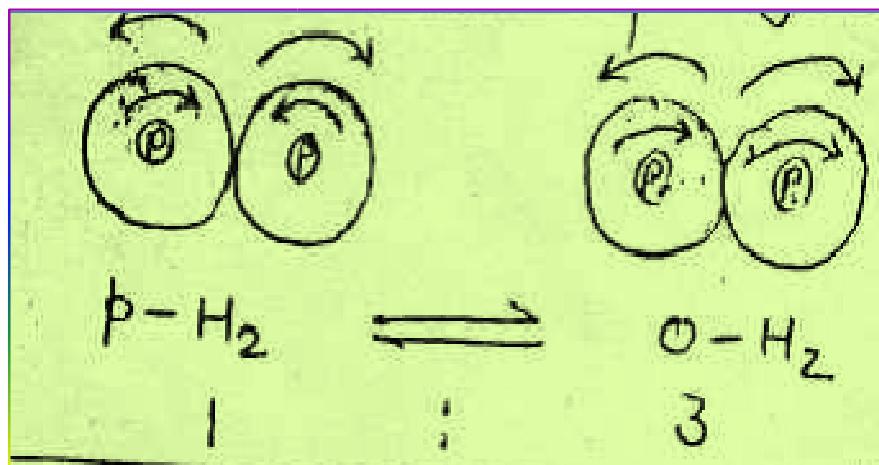


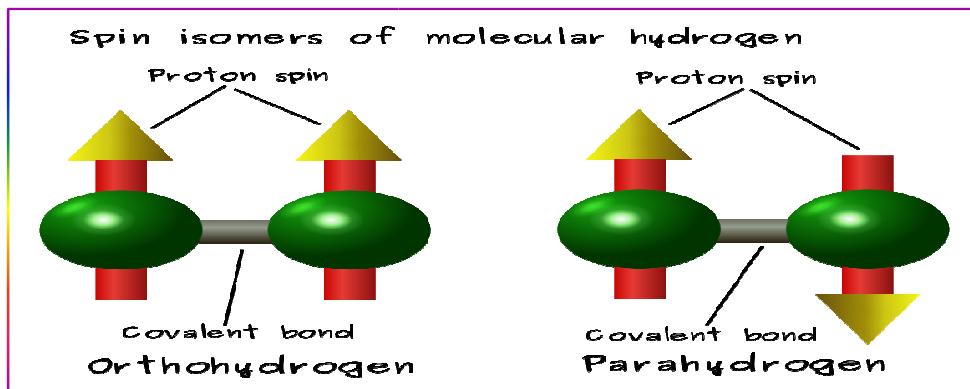
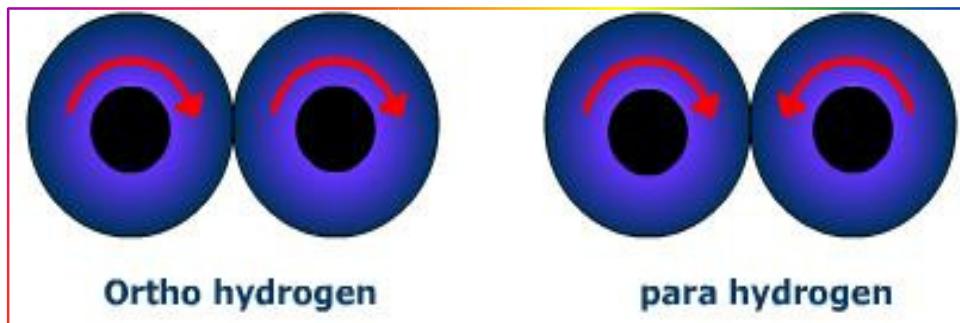
$$\text{Rate} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^1$$

अतः order of  $r_x^n$  = Three

**Note -** यह जरूरी नहीं है कि order of  $r_x^n$  हमेशा पूर्णक में हो। यह fraction (भिन्न) या Zero भी हो सकता है।

eg. Para Hydrogen  $\xrightarrow[\text{Change}]{\text{Thermal}}$  Ortho Hydrogen





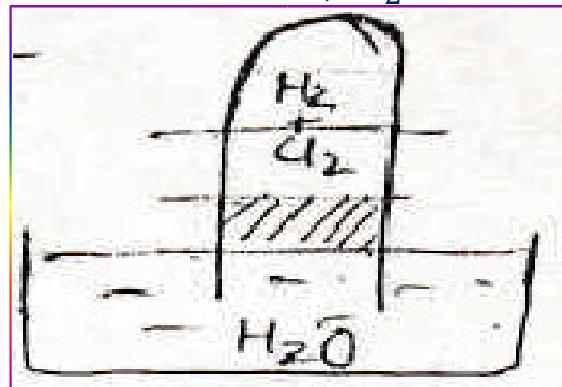
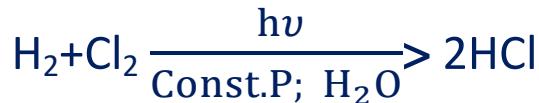
$$\text{Rate} = k [\text{C}_{\text{H}_2}]^{3/2} = k [\text{p}_{\text{H}_2}]^{3/2}$$

$$\text{अतः order of } r_x^n = \frac{3}{2}$$

eg. Zero Order  $R_x^n$  –

वह  $r_x^n$  जिसमें  $n=0$  हो

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



## Determination of order of $R_x^n$

### (1) Use of Integrated Rate eq<sup>n</sup> -

इसे Hit & trial method भी कहते हैं। दिये गये data की सहायता से 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> व 3<sup>rd</sup> order के लिए eq<sup>n</sup> से k के मान ज्ञात करते हैं। जिस eq<sup>n</sup> से k के Const. मान प्राप्त हों वही  $r_x^n$  का order होगा।

#### Note –

**Homogeneous  $R_x^n$**  – वह  $R_x^n$  जिसमें reactants तथा products की अवस्था समान हो।

**Heterogeneous  $R_x^n$**  – वह  $R_x^n$  जिसमें reactants तथा products की अवस्था असमान हो।

### (2) Fractional Change Method –

यदि  $r_x^n$  n<sup>th</sup> order की हो तो -

$$t \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

यदि reactants की भिन्न-भिन्न Conc.<sup>n</sup>  $a_1$  व  $a_2$  से,  $t_1$  व  $t_2$  समय में products प्राप्त हों तो –

$$t_1 \propto \frac{1}{a_1^{n-1}} \dots(1)$$

$$t_2 \propto \frac{1}{a_2^{n-1}} \dots(2)$$

eq<sup>n</sup>.  $\frac{(2)}{(1)}$  करने पर –

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}}$$

दोनों तरफ log लेने पर –

$$\log \frac{t_2}{t_1} = \log \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}}$$

$$\log \frac{t_2}{t_1} = \log \left( \frac{a_1}{a_2} \right)^{n-1}$$

$$\log \frac{t_2}{t_1} = (n-1) \log \left( \frac{a_1}{a_2} \right)$$

$$(n-1) = \frac{\log t_2/t_1}{\log a_1/a_2}$$

$$n = 1 + \frac{\log t_2/t_1}{\log a_1/a_2}$$

► यदि reactants गैसीय हों तो –

$$n = 1 + \frac{\log t_2/t_1}{\log p_1/p_2}$$

$p_1$  व  $p_2$  → Reactants के आंशिक दाब

### (3) Graphical Method –

[A]



प्रा.सा.	a	0	Degree of Disso. = x
अ.सा.	(a-x)	x	

case I  $\log (a-x)$  v/s t में graph } st. line **1<sup>st</sup> order**  
 $\log \left( \frac{a}{a-x} \right)$  v/s t में graph }

case II  $\log \left( \frac{1}{a-x} \right)$  v/s t में graph } st. line **2<sup>nd</sup> order**

case III  $\log \frac{1}{(a-x)^2}$  v/s t में graph } st. line **3<sup>rd</sup> order**

**[B] Graph** की सहायता से दूसरे तरीके से भी Order of  $R_x^n$  निकाला जा सकता है –

$$\text{Rate eq}^n. \quad \frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n$$

**log** लेने पर –

$$\log \frac{dx}{dt} = \log k_n(a-x)^n$$

$$\log \frac{dx}{dt} = \log k_n + n \log (a-x)$$

$$y \quad c \quad + m \quad x$$

यदि  $\log(a-x)$  v/s  $\log \frac{dx}{dt}$  में graph खींचे तो st. line प्राप्त होती है। जिसका slope **n** के मान को दर्शाता है।

#### (4) Initial Rate Method or Vant Hoff's Differential Method –

- ❖ मानाकि एक  $n^{th}$  Order  $R_x^n$  के लिए किसी एक reactant की भिन्न-भिन्न Initial Conc<sup>n</sup>.  $C_1$  व  $C_2$  हैं अतः-

$$R_x^{ns} \\ - \frac{dC_1}{dt} = k C_1^n \quad \dots\dots\dots(1) \qquad nC_1 \rightarrow \text{Products}$$

$$- \frac{dC_2}{dt} = k C_2^n \quad \dots\dots\dots(2) \qquad nC_2 \rightarrow \text{Products}$$

**eq<sup>n</sup>. (1)/(2)** करने पर –

$$\frac{-\frac{dC_1}{dt}}{-\frac{dC_2}{dt}} = \frac{k C_1^n}{k C_2^n}$$

$$\text{या } \frac{\left(-\frac{dC_1}{dt}\right)}{\left(-\frac{dC_2}{dt}\right)} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n$$

**log लेने पर –**

$$\log \left(-\frac{dC_1}{dt}\right) - \log \left(-\frac{dC_2}{dt}\right) = n (\log C_1 - \log C_2)$$

$$n = \frac{\log \left(-\frac{dC_1}{dt}\right) - \log \left(-\frac{dC_2}{dt}\right)}{(\log C_1 - \log C_2)} \dots\dots\dots(3)$$

### (5) Ostwald's Isolation Method या Pseudo Order Method –

इस विधि में एक reactant को छोड़कर बाकी सभी reactants की conc<sup>n</sup>. को अत्यधिक मात्रा में लेते हैं जिससे उस एक reactant की conc<sup>n</sup>. का प्रभाव ज्ञात हो जाता है।

[अत्यधिक conc<sup>n</sup> होने के कारण अन्य reactants की conc<sup>n</sup> constant मानी जा सकती है → (Pseudo Order Rx<sup>n</sup>)]

**Note –** इस method के दो नाम :–

- (i) **Isolation Method** – क्योंकि बारी-बारी से सब reactants की Conc<sup>n</sup>. का प्रभाव ज्ञात किया जाता है।
- (ii) **Pseudo Order Method** – क्योंकि एक के अतिरिक्त अन्य की Conc<sup>n</sup>. Const. मानी जाती है।

eg.  $n_1A + n_2B + n_3C \rightarrow \text{Products}$

अतः  $\frac{dx}{dt} = k [A]^{n_1} [B]^{n_2} [C]^{n_3}$

$n = n_1 + n_2 + n_3 \dots\dots\dots (1)$

➤  $R_x^n$  में A की सीमित मात्रा व B, C की अत्यधिक मात्रा लेकर किसी भी विधि से n का मान ज्ञात करें तो वह  $n_1$  के बराबर होगा अतः-

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^{n_1} \dots\dots\dots (2)$$

A → Products

➤  $R_x^n$  में B की सीमित मात्रा व A, C की अत्यधिक मात्रा लेकर किसी भी विधि से n का मान ज्ञात करें तो वह  $n_2$  के बराबर होगा अतः-

$$\frac{dx}{dt} = k[B]^{n_2} \dots\dots\dots (3)$$

B → Products

➤  $R_x^n$  में C की सीमित मात्रा व A, B की अत्यधिक मात्रा लेकर किसी भी विधि से n का मान ज्ञात करें तो वह  $n_3$  के बराबर होगा अतः-

$$\frac{dx}{dt} = k[C]^{n_3} \dots\dots\dots (4)$$

C → Products

eq<sup>n</sup>. (1) में (2) (3) (4) से  $n_1$ ,  $n_2$  व  $n_3$  का मान रखकर **Total Order of  $R_x^n$**  ज्ञात कर सकते हैं।

### Molecularity of $R_x^n$ (अणुसंख्या)

अणुओं, परमाणुओं या मूलकों की वह संख्या जो मूल अभिक्रिया में भाग लेती है।

क्र. सं.	Order	Molecularity
1	Practical value	Theoretical value
2	Rate of $R_x^n$ की reactants की Conc <sup>n</sup> पर निर्भरता व्यक्त करती है।	मूल अभिक्रिया में भाग लेने वाले अणुओं की संख्या बताती है।
3	पूर्णांक, Zero, या Fraction	सदैव धनपूर्णांक

## Order & Mechanism of $R_x^n$

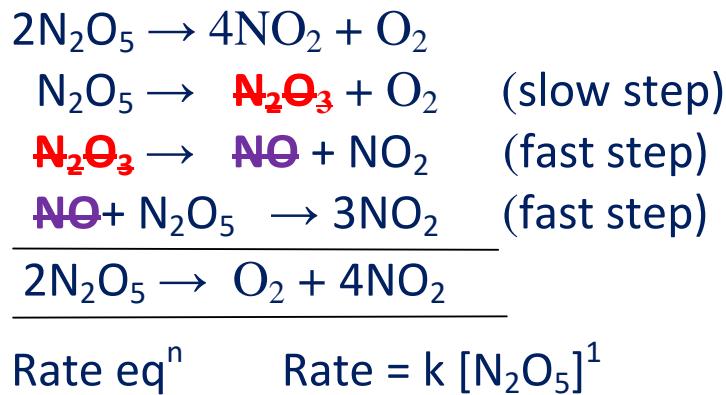
- $R_x^n$  का mechanism समझने के लिए सर्वप्रथम Rate of  $R_x^n$  पर reactants की conc<sup>n</sup> का प्रभाव ज्ञात करते हुए एक rate eq<sup>n</sup> की स्थापना करते हैं।
- इस eq<sup>n</sup> व general chemistry की सहायता से एक  $R_x^n$  mechanism की कल्पना करते हैं।
- “इस Mechanism के अनुसार Practical rate const. या तो rate determining step के लिए निकाले गये rate const. के बराबर होगा। या
- Rate determining step के rate const. व equilibrium const. के algebraic combination (बीजीय संचय) के बराबर होगा।

इन बातों के आधार पर विभिन्न order वाली  $R_x^{ns}$  का mechanism निम्न प्रकार निकाल सकते हैं –

## (1) 1<sup>st</sup> Order $R_x^n$ –

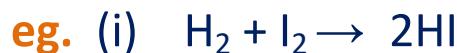
यदि  $R_x^n$  का order एक है तो reactants का एक mol products में change होगा। इसे slow step से ज्ञात किया जायेगा।

**eg.** Decomposition of  $N_2O_5$



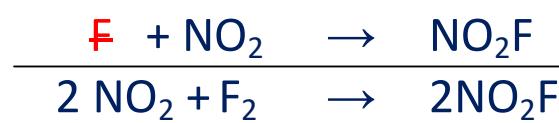
## (2) 2<sup>nd</sup> Order $R_x^n$ –

इसमें reactants के दो mole प्रयुक्त होते हैं –



Pract. Rate eq<sup>n</sup> –

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= k [H_2]^1 [I_2]^1 \\ &= k C_{H_2}^1 C_{I_2}^1 \\ \text{अतः } n &= 1+1=2 \end{aligned}$$



$$\text{Rate} = k [NO_2]^1 [F_2]^1$$

$$\text{अतः } n = 1+1=2$$

### (3) 3<sup>rd</sup> Order $r_x^n$ –

- इसमें reactants के तीन molecules की Conc<sup>n</sup> में change आता है।
- तीन अणुओं की एक साथ टक्कर होने की संभावना कम होती है अतः अधिकांश 3<sup>rd</sup> order  $r_x^{ns}$  में rate determining step में दो अणु होते हैं और इसके पूर्व एक पद और होता है जिसमें साम्यावस्था पायी जाती है।

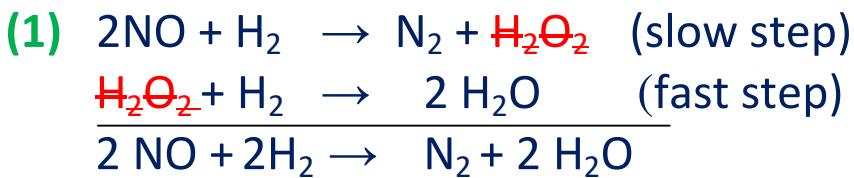
**eg.** H<sub>2</sub> द्वारा NO का dissociation



इस eq<sup>n</sup> की pract. rate eq<sup>n</sup> निम्न पायी गई –

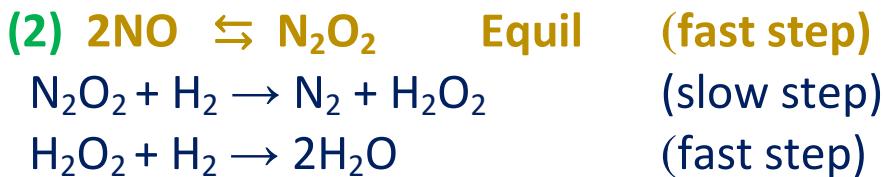
$$\boxed{\text{Rate} = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]}$$

इस  $r_x^n$  के दो mechanisms possible हैं –



यहां Rate =  $k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$

यह rate eq<sup>n</sup>, pract. rate eq<sup>n</sup> के समरूप है।



- Rate determining step के अनुसार –

$$\text{Rate} = k [N_2O_2] [H_2] \dots\dots\dots(1)$$

$\therefore$  1<sup>st</sup> step में equil present है अतः equil const. –

$$k' = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}$$

$$[N_2O_2] = k' [NO]^2 \dots\dots\dots(2)$$

eq<sup>n</sup>. (1) में (2) से मान रखने पर

$$\text{Rate} = k \cdot k' [NO]^2 [H_2]$$

$$\text{Rate} = k'' [NO]^2 [H_2]$$

यह eq<sup>n</sup> भी pract. rate eq<sup>n</sup> के समरूप है।

- अतः दोनों में से कौनसा mechanism सही है इसका पता करने हेतु Rx<sup>n</sup> mixture का अध्ययन करते हैं जिसमें N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> की उपस्थिति पायी जाती है। फलस्वरूप 2<sup>nd</sup> mechanism सही है।

### Use of Order of a R<sub>x</sub><sup>n</sup> in Determination of its Mechanism

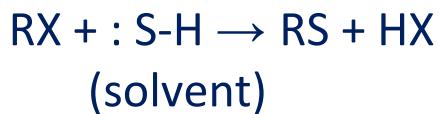
- Chemical Kinetics के अध्ययन से किसी r<sub>x</sub><sup>n</sup> का order एवं rate eq<sup>n</sup> ज्ञात करते हैं।

वह इस आधार पर उस r<sub>x</sub><sup>n</sup> का mechanism निर्धारित करते हैं।

- यदि किसी विलायक के अणुओं में Ip of e's हो तो वह nucleophile की तरह व्यवहार करता है तथा RX के साथ substitution r<sub>x</sub><sup>ns</sup> देता है।



वह R<sub>x</sub><sup>ns</sup> जिनमें solvent molecule nucleophile की भाँति व्यवहार करता है, solvolysis r<sub>x</sub><sup>ns</sup> कहलाती है।



ये  $R_x^{ns}$  दो तरह के mechanisms से सम्पन्न हो सकती हैं –

**(1)  $SN^1$  -**

**1<sup>st</sup> step -**



**2<sup>nd</sup> step**

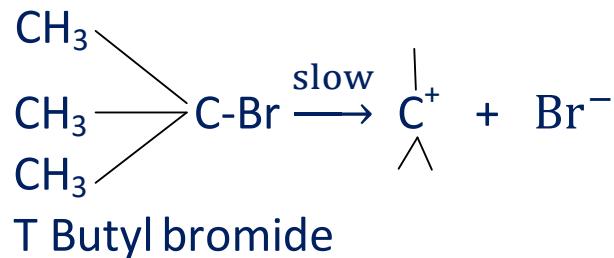


∴ Rate determining step में केवल एक reactant भाग ले रहा है।

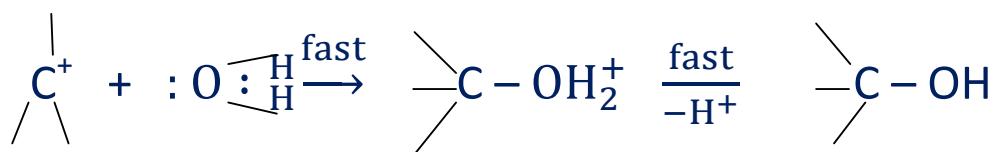
अतः  $r_x^n$  की Rate =  $k [RX]^1$

अतः order of  $r_x^n$  = one

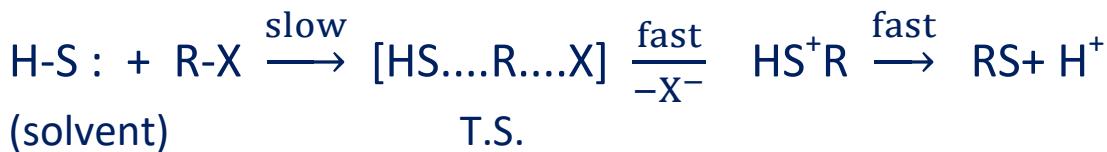
**eg. 1<sup>st</sup> step**



**2<sup>nd</sup> step**



## (2) $SN^2$ –



उपर्युक्त पदों में **slow step** में **reactants** के दो **molecules** भाग ले रहे हैं अतः **order of  $r_x^n$**  दो होना चाहिए। **order of  $r_x^n$**  का मान निश्चित रूप से दो ही होगा यदि **reactant solvent** के बजाय अन्य कोई **nucleophile** हो।

किन्तु **solvolytic  $r_x^{ns}$**  में **solvent** स्वयं **nucleophile** की भाँति व्यवहार करता है तथा अत्यधिक मात्रा में उपलब्ध रहता है। अतः इसका प्रभाव **rate of  $r_x^n$**  पर नगण्य रहता है, फलस्वरूप  $r_x^n$  **1<sup>st</sup> order** की प्रतीत होती है तथा **Pseudo 1<sup>st</sup> order  $r_x^n$**  कहलाती है।

इस प्रकार **solvolytic  $r_x^{ns}$**  में केवल **chemical kinetics** की सहायता से  **$r_x^n$  mechanism** का सही—सही निर्धारण नहीं हो पाता। अतः निम्न विधियों की सहायता ली जाती है –

## (1) Stereo chemical evidence से –

- यदि optical isomer alkyl halide से nucleophilic substitution  $r_x^n$  द्वारा प्रतीप उत्पाद प्राप्त होता है तो → **( $SN^2$  mechanism)**
- यदि optical isomer alkyl halide से nucleophilic substitution  $r_x^n$  द्वारा रेसिमिक मिश्रण प्राप्त होता है तो → **( $SN^1$  mechanism)**

## (2) अतिरिक्त nucleophile की सहायता से –

- यदि  $R_x^n$  में अन्य nucleophile मिलाने पर rate of  $r_x^n$  बढ़ जाती है तो → **( $SN^2$  mechanism)**  
क्योंकि Rate = k [RX] [Nucleophile]

- यदि  $R_x^n$  में अन्य nucleophile मिलाने पर rate of  $r_x^n$  अपरिवर्तित रहती है तो → ( **$SN^1$  mechanism**)  
क्योंकि Rate =  $k[RX]$

---The End---

*By*

*Dr. R.S.Rathore*

*Associate Professor*

*Govt. College, Jaipur*