

Transition state theory (ACT)

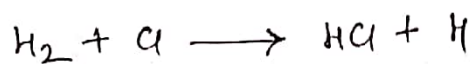
(1)

① संक्रमण अवस्था का सिद्धान्त (साम्प्र. परिकल्पना:-)

- यह सिद्धान्त 1915 में मासीलिंग द्वारा दिया गया जिसे 1935 में आइरिंग व पॉलेनी ने और ज्यादा विकसित किया।
- यह सिद्धान्त अभिक्रिया की क्रियाविधि ज्ञात करने में सहायक है।
- इस सिद्धान्त के मूल अभिवृद्धि निम्न है -

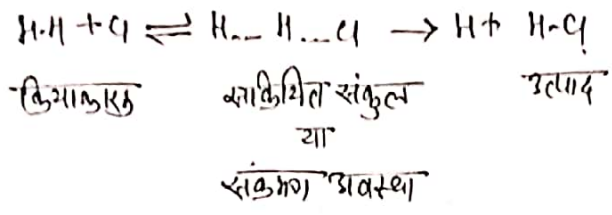
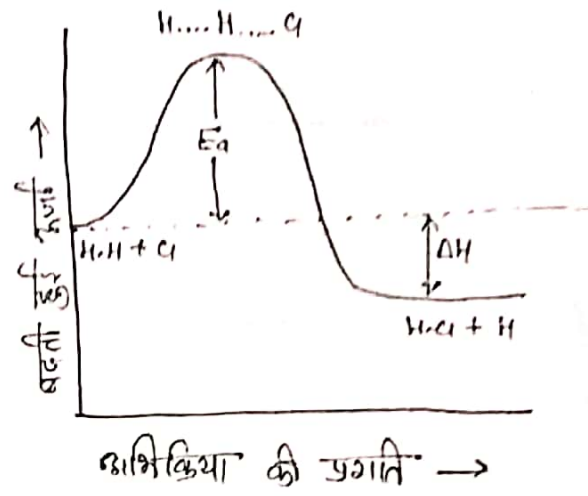
- ① क्रियाकारक अणुओं को उत्पाद में परिवर्तित होने से पहले एक सक्रिय संकुल बनाना आवश्यक है।
- ② क्रियाकारक व सक्रिय संकुल के मध्य एक साम्य स्थापित रहता है।
- ③ जब क्रियाकारी अणु परस्पर उपयुक्त दिशा में टकराते हैं तब सक्रिय संकुल के निर्माण की सम्भावना बनती है।
- ④ सक्रिय संकुल में परमाणुओं के मध्य दूरी अधिक होती है। इनके अन्तर दूटने वाला बन्ध व बनने वाला बन्ध दोनों क्रमशः दूटने व बनने की प्रक्रिया में होते हैं। यह बन्ध न तो पूर्णतः दूटे होते हैं ना बने होते हैं अतः दोनों ही बन्ध दुर्बल अवस्था में होते हैं।
- ⑤ सक्रिय संकुल की ऊर्जा उच्चतम होती है, अर्थात् यही वह ऊर्जा अवरोध है जिसे पार करके कोई क्रियाकारक उत्पाद में परिवर्तित होता है।

उदाहरणार्थ H_2 व Cl अणु के मध्य निम्न क्रिया होती है -



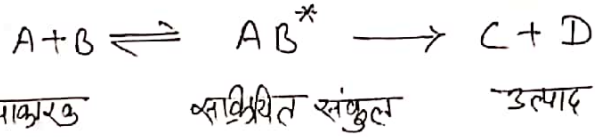
- पद \rightarrow
- ① H_2 अणु व Cl परमाणु उपयुक्त दिशा में निकट-आप्त।
 - ② $H-H$ बन्ध दुर्बल होने लगे व $H-Cl$ परमाणु एक दूसरे से दूर जाने लगे।
 - ③ H व Cl के मध्य दूरी कम होने लगती है व उनके मध्य दुर्बल बन्ध बनने लगता है।
 - ④ इस प्रकार उच्चतम ऊर्जा वाला एक सक्रिय संकुल बनता है जिसकी ऊर्जा उच्चतम होती है।

5 सक्रिय संकुल की गति प्रकृत होती है
 के कारण उसकी प्राप्ति अत्यंत कम होती है।
 अतः सक्रिय संकुल बनते ही H-H बंध टूट कर H-C बंध बन जाता है।



* एक सक्रिय संकुल या संक्रमण अवस्था को सामान्यतः ' * ' या ' † ' द्वारा व्यक्त किया जाता है।

एक सामान्य अभिक्रिया को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है -



अभिक्रिया का वेग सक्रिय संकुल की सान्द्रता और उसके उत्पाद में विघटन की आवृत्ति पर निर्भर करता है।

अर्थात -

अभिक्रिया का वेग = [सक्रिय संकुल] × सक्रिय संकुल के विघटन की आवृत्ति

$-\frac{d[A]}{dt} = [AB^*] \times \text{सक्रिय संकुल की विघटन का आवृत्ति} \quad (1)$

सक्रिय संकुल की सान्द्रता निम्न समीकरण से ज्ञात की जा सकती है -

$K^* = \frac{[AB^*]}{[A][B]}$

$[AB^*] = K^*[A][B] \quad (2)$

K^* = सक्रिय संकुल बनने का साम्य स्थिरांक

(3)

अक्रियता संकुल के विघटन की आवृत्ति -

$$v = \frac{kT}{h} \quad \text{--- (3)}$$

जहाँ k : बोल्ट्जमैन स्थिरांक,

T : परमताप

h : प्लांक नियतांक

समी ①, ② व ③ से

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^* [A][B] \frac{kT}{h} \quad \text{--- (4)}$$

अभिक्रिया के लिए प्रायोगिक वेग नियम निम्न प्रकार का प्राप्त होता है -

$$-\frac{dA}{dt} = k[A][B] \quad \text{--- (5)}$$

जहाँ k : वेग स्थिरांक

समी ④ व ⑤ से

$$k[A][B] = k^* [A][B] \frac{kT}{h} = k^* [A][B] \frac{RT}{Nh}$$

अथवा

$$k = k^* \frac{kT}{h} \quad \text{--- (6)}$$

$$\left[\because k = \frac{R}{N} \right]$$

समी. ⑥ परम अभिक्रिया वेग सिद्धान्त h का सामान्य व्यंजक है जिसे किसी भी अभिक्रिया पर लागू किया जा सकता है।

* संघट्टवाद व संक्रमण अवस्था सिद्धान्त की तुलना \rightarrow

- ① टक्कर का सिद्धान्त बड़े व जटिल अणुओं की अभिक्रियाओं की गतिकी का अध्ययन में अधिक उपयुक्त नहीं होता जबकि संक्रमण अवस्था सिद्धान्त होता है।
- ② टक्कर सिद्धान्त केवल रेखीय अभिक्रियाओं में ही सही परिणाम देता है जब व विलयन में नहीं जबकि संक्रमण अवस्था सिद्धान्त सभी माध्यम में सही परिणाम देता है।

* वेग स्थिरांक का अणुगतिकी निरूपण/सूत्रीकरण ->

$$k = k^* \frac{KT}{h} \quad \text{--- ①}$$

वेग्रे तो यह समीकरण महत्वपूर्ण हैं, लेकिन इसका महत्व सीधा कोई उपयोग नहीं है, क्योंकि k^* के प्रायोगिक विधियों से ज्ञात करना सम्भव नहीं है। लेकिन इस साम्य स्थिरांक k^* को अणुगतिकीय पदों में अवश्य ज्ञात किया जा सकता है।

अणुगतिकी में मुक्त ऊर्जा व साम्य स्थिरांक में निम्न संबंध होता है :

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* \quad \text{--- ②}$$

और मुक्त ऊर्जा व एन्थैल्पी तथा एन्ट्रॉपी में निम्न संबंध होता है -

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad \text{--- ③}$$

समी. ② से

$$\ln K^* = \frac{-\Delta G^*}{RT}$$

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} \quad \text{--- ④}$$

समी ③ से ΔG^* का मान समी. ④ में रखने पर

$$K^* = e^{-\frac{\Delta H^* - T \Delta S^*}{RT}}$$

$$K^* = e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad \text{--- ⑤}$$

इस प्रकार ΔH^* व ΔS^* की सहायता से K^* का मान ज्ञात कर सकते हैं।

k^* का यह मान समी. (5) से समी. (1) में रखने पर

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad \text{--- (6)}$$

$$\therefore K = \frac{R}{N}$$

यह समी. (6) संक्रमण अवस्था सिद्धान्त के मूल रूप से प्रदर्शित करता है। इसका \log लेने पर

$$\log k = \log \left(\frac{RT}{Nh} \right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad \text{--- (7)}$$

समी. (7) वेग स्थिरांक का व्यंजक है जो साम्य स्थिरांक एवं ऊष्मागतिकी पहलू पर आधारित है।

समी. (6) में सक्रिय मन्दीपी का ΔH^* का मान E_a के बराबर हो तो

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad \text{--- (8)}$$

समी. (8) की संघट्टवाद सिद्धान्त के समी. $k = pZ e^{-\frac{E_a}{RT}}$ से तुलना करने पर

$$pZ = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \quad \text{--- (9)}$$

यहाँ समी. (9) में Z , R , N , h सभी स्थिरांक हैं जबकि प्राथिकता कारक p अभिक्रिया की संक्रमण मन्दीपी ΔS^* से सीधा संबंधित है। इससे यह स्पष्ट होता है कि संघट्टवाद में जो प्राथिकता गुणांक जोड़ा गया वह संक्रमण मन्दीपी द्वारा निर्धारित होता है।

$$\text{प्राथिकता कारक (p)} = e^{\Delta S^*/R} \text{ प्राप्त होता है।}$$