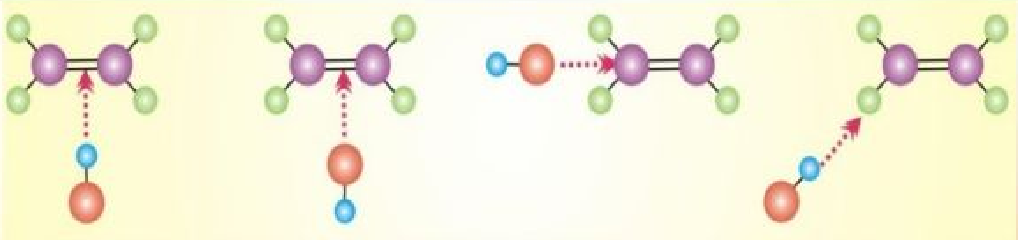


1.චාලක රසායනය

අන්තර්ගතය

1.1 රසායනික චාලක විද්‍යාවේ මූලික සංකල්ප

1.2 ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව

1.3 ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව හා ස්ටොයිකියොමිතිය

1.4 ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා නිර්ණය කිරීමේ පරීක්ෂණාත්මක ශිල්ප ක්‍රම

1.5 රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපාන සාධක

1.6 රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපාන සාධකවල බලපෑම පැහැදිලි කිරීම සඳහා අණුක චාලක වාදය (සංඝට්ටන වාදය) භාවිත කිරීම.

1.6.1 සංඝට්ටන වාදය

1.7 ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණය උචිත ලෙස හැසිරවීමෙන් ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය පාලනය කිරීම

1.7.1 ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය ප්‍රකාශ කිරීම: මධ්‍යක, තත්කාල හා ආරම්භක වේග

1.7.2 ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි සාන්ද්‍රණයේ බලපෑම

1.7.3 ශුන්‍ය පෙළ, පළමු වන පෙළ හා දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවල සාන්ද්‍රණය සමඟ වේගයේ වෙනස් වීමෙහි ප්‍රස්තාරික නිරූපණය

1.7.4 ප්‍රතික්‍රියා පෙළ හා වේග නියතය (වේග නියමය) නිර්ණය කිරීමේ ක්‍රම

1.8 ප්‍රතික්‍රියා වේගය කෙරෙහි භෞතික ස්වභාවයේ බලපෑම

1.9 ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි උත්ප්‍රේරකවල බලපෑම

1.10 රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල වේග විස්තර කිරීම සඳහා ප්‍රතික්‍රියා යන්ත්‍රණ භාවිතයට ගැනීම

1.10.1 ප්‍රතික්‍රියාවක අණුකතාව

1.10.2 තනි පියවර ප්‍රතික්‍රියා සඳහා නිදසුන්

1.10.3 බහු පියවර ප්‍රතික්‍රියා

1.10.4 මූලික ප්‍රතික්‍රියාවල වේග නියම

1.10.5 ප්‍රතික්‍රියා යන්ත්‍රණ හා වේග නියමය

1.10.6 අනුගාමී (මූලික) ප්‍රතික්‍රියා

1.10.7 යන්ත්‍රණයක පූර්ව සමතුලිතතා පවතින අවස්ථා

1.11 ප්‍රතික්‍රියාවල ශක්ති පැතිකඩ

හැඳින්වීම

ඉහත ඒකකවල දී උදාහරණ වශයෙන් 4 වන ඒකකයේ දී හා 5 වන ඒකකයේ දී ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදුවීම සඳහා අණුවල මූලික හැසිරීම් රටා, ඒවායේ භෞතික තත්ත්ව හා ශක්ති අවශ්‍යතා පැවතිය යුතු ආකාරය විස්තර කර ඇත. නමුත් ප්‍රතික්‍රියක හා ඵලවල ප්‍රමාණ හා ඒවායේ අණුක ස්වභාවය දන්නා නමුත්, රසායනික ප්‍රතික්‍රියා කොතරම් වේගයකින් සිදු වනවා ද යන්න හා ඒ සඳහා සපිරිය යුතු අවශ්‍යතා පිළිබඳ අපගේ අවධානය මෙතෙක් ගුණාත්මකව යොමු කර නැත. එබැවින් මේ ඒකකය මඟින් ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව සලකා බලන චාලක විද්‍යාව කෙරෙහි අවධානය යොමු කරවයි. අප විසින් ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව, ඒ සඳහා බලපාන සාධක, එම බලපෑම් විස්තර කෙරෙන සිද්ධාන්ත හා ප්‍රතික්‍රියක ඵල බවට පත් වීමේ පියවරවල දී සිදු වන වෙනස්කම් පරීක්ෂාවට ලක් කරනු ලැබේ. එසේ ම මේ ඒකකය මඟින් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාවය පිළිබඳව ඇති සාමාන්‍ය අදහස් හා ඒ සඳහා බලපාන මූලික සාධක වන සාන්ද්‍රණය/ පීඩනය, භෞතික තත්ත්ව, උත්ප්‍රේරක හා උෂ්ණත්වය හඳුන්වා දෙනු ලබයි. තව දුරටත් වේග නියමය මඟින් වේගය ප්‍රකාශ කිරීම, එහි සංඝටක නිර්ණය කිරීම, ප්‍රතික්‍රියාව සිදුවීමේ දී සාන්ද්‍රණ කෙසේ වෙනස් වේ ද යන්න දැක්වීම හා අර්ධ ආයු කාලයේ අර්ථය සාකච්ඡා කරනු ලබයි. මෙයට අමතරව, ප්‍රතික්‍රියා යන්ත්‍රණ, ප්‍රතික්‍රියා පියවර හා රසායනික ප්‍රභේද විස්තර කරනු ලබන අතර ප්‍රතික්‍රියකවල බන්ධන බිඳීම හා ඵලවල බන්ධන සෑදීම මඟින් මෙය නිරූපණය කරනු කෙරේ.

1.1 රසායනික චාලක විද්‍යා සංකල්පය

පස් වැනි ඒකකයේ දී (ශක්ති විද්‍යාව) අපි රසායනික ප්‍රතික්‍රියා පිළිබඳ යම් අදහසක් ලබා ගත්තෙමු. රසායන විද්‍යාව ප්‍රධාන වශයෙන් ම ස්වභාවයේ නැත හොත් ද්‍රව්‍යවල සිදු වන අප අවධානයට පාත්‍ර වන වෙනස් වීම් හා සම්බන්ධ වූවකි. එබඳු වෙනස්කම් සරල ලෙස සමීකරණ ආකාරයෙන් ප්‍රකාශ කෙරෙන අතර, ඒවා රසායනික ප්‍රතික්‍රියා ලෙස සැලකේ. ඕනෑ ම රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක් අධ්‍යයනය කිරීමේ දී අපි පහත දැක්වෙන දෑ සෙවීමට යත්න දරමු.

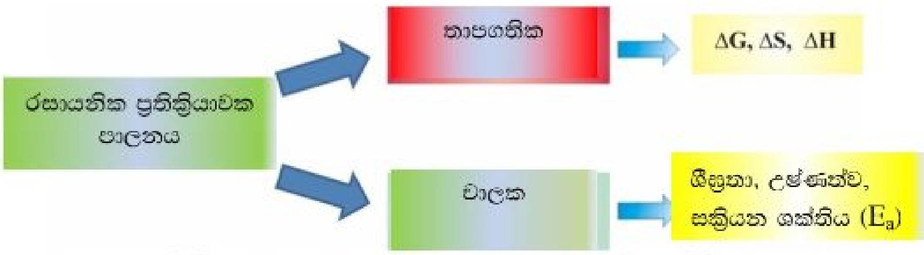
(a) ප්‍රතික්‍රියාවේ සාධ්‍යතාව: මෙය තාප ගති විද්‍යාවෙන් පෙරයිය හැකි ය. නිදසුනක් ලෙස ප්‍රතික්‍රියාවක් හා අනුබද්ධ ශක්ති විපර්යාස ΔH හා ΔG වැනි තාපගතික රාශි මඟින් ප්‍රකාශ කළ හැකි ය. තව ද නියත උෂ්ණත්වයේ දී හා පීඩනයේ දී $\Delta G < O$ වන ප්‍රතික්‍රියා සාධ්‍ය (ස්වයං සිද්ධව සිදු වන) බව අපි දනිමු. මෙයින් ප්‍රතික්‍රියාවක් කුමන දිශාවට සිදු වන්නේ දැයි කියවේ.

(b) ප්‍රතික්‍රියාවේ ප්‍රමාණය අපේක්ෂිත ඵල නිපදවමින් ප්‍රතික්‍රියාවක් කොතරම් දුරකට සිදු වන්නේ දැයි මින් පැහැදිලි කෙරෙන අතර, මෙය රසායනික සමතුලිතතාව මඟින් නිර්ණය කළ හැකි ය (12 ඒකකය). සමතුලිතතා නියමය පිළිබඳ දැනුමින් මෙය ප්‍රමාණකරණය කළ හැකි ය.

මෙයට අමතරව, අප අවධානයට පාත්‍ර විය යුතු ඒ හා සමාන වැදගත්කමකින් යුත් තවත් අංගයක් වේ. එනම් ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව හා ඒ වේගය පාලනය කරන සාධක ය. මෙහි දී යම් දන්නා අවස්ථාවක් (ප්‍රමාණය) වෙත ළඟා වීමට ප්‍රතික්‍රියාවක් ගන්නා කාලය අධ්‍යයනය කළ යුතු ය. තව ද, ප්‍රතික්‍රියක ඵල බවට පරිවර්තනය වන ආකාරය හෙවත් ප්‍රතික්‍රියාවේ යන්ත්‍රණය දත යුතු ය. මේ සියලු ප්‍රශ්නවලට පිළිතුරු 'රසායනික චාලක විද්‍යාව' යනුවෙන් හැඳින්වෙන රසායන විද්‍යාවේ ශාඛාව මඟින් සොයා ගත හැකි ය. එමඟින් ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතාව හා ඒවයේ යන්ත්‍රණ හැදෑරීමට ලක් කෙරේ.

යම් ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වීමට නම්, එය පද්ධතියේ උෂ්ණත්වය හා පීඩනය වැනි දෙන ලද තත්ත්ව යටතේ තාපගතික වශයෙන් සේ ම චාලක වශයෙන් ද අනුබල ලැබිය යුතු ය. මේ පද

සාපේක්ෂ ය. එනම්, ඵලයක අවශ්‍ය ප්‍රමාණය සෑදීමට තරම් තාපගතික ලෙස ප්‍රතික්‍රියාව අනුබල ලැබිය යුතු අතර, අවශ්‍ය කාල පරිමාණය තුළ දී සම්පූර්ණත්වය කරා යෑමට තරම් චාලක තත්ත්ව ඊට හිතකර විය යුතුය. උදාහරණ වශයෙන් න්‍යෂ්ටික ප්‍රතික්‍රියා සිදු වන්නේ තත්පරයකිනුත් භාග ගණනක් තුළ ඉතා වේගයෙනි. එහෙත් මිනිරන්, දියමන්ති බවට පරිවර්තනය වීමට වසර මිලියන ගණනක් ගත වේ. මෙයට හේතුව දෙවනුව කියන ලද ප්‍රතික්‍රියාවේ ඉදිරි ගමන සඳහා අභිභවා ලිය යුතු සක්‍රියන ශක්තියෙහි (E_a) අධික බවයි. එසේ ම, අණුක මට්ටමින්, ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය හා ඵල පාලනය කරන සිද්ධි අනුක්‍රමය හෙවත් ප්‍රතික්‍රියාවේ යන්ත්‍රණය අප විසින් සලකා බැලිය යුතු ය. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතා අධ්‍යයනය බොහෝ ක්ෂේත්‍ර සඳහා වැදගත් වේ. සමතුලිතතා නියත සාධකය, ප්‍රතික්‍රියාවේ ΔG යන තාපගතික රාශිය හා සම්බන්ධ වන බව ද මෙහිලා සැලකිල්ලට පාත්‍ර විය යුතු ය. මේ සාධක සරල වශයෙන් 1.1 රූපයේ දැක්වෙන පරිදි ක්‍රමානුරූපී ලෙස පෙන්නුම් කළ හැකි ය.



1.1 රූපය තාපගති විද්‍යාවට හා චාලක විද්‍යාවට අනුව රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල පාලනය

ප්‍රතික්‍රියාවල තාප ගතික පාලනය සිදු වන්නේ එන්තැල්පිය, එන්ට්‍රොපිය හා උෂ්ණත්වය මඟිනි. චාලක අධ්‍යයන, රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය හෙවත් ශීඝ්‍රතාව නිර්ණය කිරීමට උපකාරී වනවා පමණක් නො ව, ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා වෙනස් කළ හැකි තත්ත්ව ද විස්තර කරයි. සාන්ද්‍රණය, උෂ්ණත්වය, පීඩනය හා උත්ප්‍රේරක වැනි සාධක ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය කෙරෙහි බලපායි. මේ අධ්‍යයනවල දී ප්‍රතික්‍රියා වූ හෝ සෑදුණු ප්‍රමාණ වැනි මැනිය හැකි රාශි අධ්‍යයනය කිරීම මඟින් ඒවා වැය වුණු නැත හොත් නිපදවුණු ශීඝ්‍රතා අධ්‍යයනය කිරීම මහේක්ෂ මට්ටමින් සිදු කළ හැකි වේ. අණුක මට්ටමේ දී, දිශානතිය හා බැඳුණු ප්‍රතික්‍රියා යන්ත්‍රණ හා සංඝට්ටනයට පාත්‍ර වන අණුවල ප්‍රවේග හා ශක්ති සැලකිල්ලට ගත යුතු ය. සාමාන්‍යයෙන් මේ පරාමිති මැනීම අපහසු ය.

රසායනික ක්‍රියාවලි කෙරෙහි අවධානය යොමු කරන විට අපට පෙනී යන කරුණක් නම්, ස්ඵෝටන ප්‍රතික්‍රියා වැනි රසායනික ක්‍රියාවලි රැසක් තත්පරයකින් පංගුවක දී සිදු වී නිම වන බව ය; ඒ අතර යකඩ මල බැඳීම වැනි ක්‍රියාවලි සඳහා ඉතා දීර්ඝ කාලයක්, ඇතැම් විට ශතවර්ෂ ගණනක් ගත වන බව ය. සිල්වර් ක්ලෝරයිඩ් සුදු අවක්ෂේපය දෙමින් ජලීය සෝඩියම් ක්ලෝරයිඩ් ද්‍රාවණයක්, ජලීය සිල්වර් නයිට්‍රේට් ද්‍රාවණයක් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කිරීම වැනි ද්‍රාවණ මාධ්‍යයේ සිදු වන අයනික ප්‍රතික්‍රියා සිදු වන්නේ ඉතා කෙටි (එහෙත් දියුණු තාක්ෂණික ක්‍රමවලින් මැනිය හැකි) කාලය දී ය. මේ මට්ටමේ දී සැබැවින් ම රසායනික චාලක විද්‍යාව යටතේ අප විසින් හදාරනු ලබන්නේ ඉතා වේගයෙන් හෝ ඉතා සෙමෙන් හෝ සිදු නොවන ප්‍රතික්‍රියා පමණි. සාමාන්‍යයෙන් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක දී ප්‍රතික්‍රියක අණුවල බන්ධන බිඳීමත්, ඵල අණුවල බන්ධන තැනීමත් සිදු වේ. දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී ප්‍රබල බන්ධන බිඳෙන ප්‍රතික්‍රියාවකට වඩා දුබල බන්ධන බිඳෙන ප්‍රතික්‍රියාවක් වේගවත් බව තේරුම් ගැනීම පහසු ය. ද්‍රාවණයේ දී ප්‍රබල විද්‍යුත් විච්ඡේද්‍ය වැනි අයනික සංයෝග සම්පූර්ණයෙන් අයනීකරණය වන බැවින් අයනික ප්‍රතික්‍රියාවක දී බන්ධන බිඳීමක් සිදු නො වේ. එහෙයින් අයනික ප්‍රතික්‍රියාවක් වේගවත් ය. විවිධ ප්‍රතික්‍රියාවල දී බිඳෙන බන්ධනවල ශක්ති එකිනෙකට වෙනස් වන බැවින් ඒවා සිදු වන්නේ විවිධ වේගවලිනි. දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී අඩුවෙන් බන්ධන ප්‍රතිසංවිධානය වන ප්‍රතික්‍රියා, සැලකිය යුතු තරමින් බන්ධන ප්‍රතිසංවිධානය වන

ප්‍රතික්‍රියාවලට වඩා සාමාන්‍යයෙන් වේගවත් ය. රසායනික චාලක විද්‍යාව හෙවත් ප්‍රතික්‍රියා සම්බන්ධ චාලක විද්‍යාව යනු රසායනික ක්‍රියාවලිවල ශීඝ්‍රතා පිළිබඳ අධ්‍යයනයි. විවිධ පරීක්ෂණාත්මක තත්ත්ව රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය කෙරෙහි බලපාන්නේ කෙසේ දැයි ගවේෂණය කිරීම රසායනික චාලක විද්‍යාවට අයත් වන අතර, ඉන් ප්‍රතික්‍රියාවල යාන්ත්‍රණ හා සංක්‍රමණ අවස්ථා සම්බන්ධ තොරතුරු අනාවරණය කෙරේ. තව ද එමගින් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක ගති ලක්ෂණ විස්තර කෙරෙන ගණිතමය ආකෘති (වේග සමීකරණ) ගොඩනැඟීම ද සිදු කෙරේ. එබැවින්, පහත විස්තර කෙරෙන පරිදි ප්‍රතික්‍රියා හා ඒවායේ ශීඝ්‍රතා පිළිබඳ මූලික අවබෝධයක් ලැබීම වටනේ ය.

අතිශීඝ්‍ර (ක්ෂණික) ප්‍රතික්‍රියා

මේ ප්‍රතික්‍රියා අතිශය වේගවත් වන අතර ප්‍රතික්‍රියක එකිනෙක සමඟ ගැටුණු සැණින් සිදු වේ. මේ නිසා ඒවා ආශ්‍රිත පද්ධතියේ සිදු වන ඇතැම් වෙනස්කම් අපට දැක ගත නොහැකි ය. මේවා අයනික විශේෂ අතර සිදු වන බැවින් හැඳින්වෙන්නේ අයනික ප්‍රතික්‍රියා යනුවෙනි. තවත් බොහෝ ප්‍රතික්‍රියා උත්ප්‍රේරකවල පෘෂ්ඨ මත සිදු වේ. ඒවා ද වඩා වේගවත් වන අතර සාමාන්‍යයෙන් සිදු වන්නේ තත්පර 10^{-12} - 10^{-18} අතර කාලාන්තරයක දී ය. සාම්ප්‍රදායික ශිල්පීය ක්‍රමවලින් මේ ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතා නිර්ණය කළ නො හැකි ය. එහෙත් ඉලෙක්ට්‍රෝන හුවමාරු ක්‍රියාවලි පවා අන්වේෂණය කළ හැකි සංක්‍රාමි මිනුම් ආශ්‍රිත අති-වේග ලේසර් වර්ණාවලීක්ෂණ වැනි දියුණු තාක්ෂණික ශිල්පීය ක්‍රම දැන් අප සතු ය. අතිශීඝ්‍ර ප්‍රතික්‍රියාවලට නිදසුන් ලෙස අපට සලකා බැලිය හැකි ප්‍රතික්‍රියා කිහිපයක් නම්;

සිල්වර් නයිට්රේට්වල හා සෝඩියම් ක්ලෝරයිඩ්වල ඉතා සාන්ද්‍ර ද්‍රාවණ දෙකක් මිශ්‍ර කළ විට සිල්වර් ක්ලෝරයිඩ් අවක්ෂේප වීම

$$AgNO_3(aq) + NaCl(aq) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(aq)$$

ජලීය ද්‍රාවණ ලෙස ඇති ප්‍රබල අම්ලයක්, ප්‍රබල භස්මයකින් උදාසීන වීම

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$$

ඉතා සෙමෙන් සිදු වන ප්‍රතික්‍රියා

ඉතා සෙමෙන් සිදු වන නො එසේ නම් කාමර උෂ්ණත්වයේ දී කිසි සේත් සිදු නො වන සමහර ප්‍රතික්‍රියා ද වේ. එබැවින් එවැනි ප්‍රතික්‍රියාවල චාලකය අධ්‍යයනය කිරීම අසීරු ය. නිදසුන් සමහරක් නම්,

කාමර උෂ්ණත්වයේ දී හයිඩ්‍රජන් හා ඔක්සිජන් අතර ප්‍රතික්‍රියාව; ඉහළ උෂ්ණත්වවල දී (1000 K) මෙය අධික ලෙස ස්ඵෝටක වේ.

කාබන් හා ඔක්සිජන් අතර ප්‍රතික්‍රියාව (කෝක් ස්වයංසිද්ධ ව ගිනි නො ගන්නා අතර ප්‍රතික්‍රියා නො වී වාතයේ පවතී).

මධ්‍යස්ථ ප්‍රතික්‍රියා

ඉහත සඳහන් අන්ත දෙක අතර වන බොහෝ ප්‍රතික්‍රියා ද වේ. කාමර උෂ්ණත්වයේ දී මධ්‍යස්ථ හා මැනිය හැකි වේගවලින් සිදු වන මේවායේ චාලකය අපට විද්‍යාගාර තත්ත්වය යටතේ අධ්‍යයනය කළ හැකි ය. එවන් ප්‍රතික්‍රියා සඳහා සුලබ උදාහරණ කිහිපයක් පහත දැක්වේ.

හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල වියෝජනය:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

නයිට්‍රජන් පෙන්ටොක්සයිඩ්වල වියෝජනය:

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$$

එස්ටරයක ජලවිච්ඡේදනය:

$$CH_3COOC_2H_5(aq) + NaOH(aq) \rightarrow CH_3COONa(aq) + C_2H_5OH(aq)$$

ජලීය ද්‍රාවණයේ දී සුක්‍රෝස්වල අපවර්තනය:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$$

නයිට්‍රජන් ඩයොක්සයිඩ් හා කාබන් මොනොක්සයිඩ් අතර ප්‍රතික්‍රියාව:

$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

නයිට්‍රික් අම්ලය හා තයෝසල්ෆේට් අතර ප්‍රතික්‍රියාව:

$$Na_2S_2O_3(aq) + 2HNO_3(aq) \rightarrow S(s) + 2NaNO_3(aq) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

ෆෙරික් ක්ලෝරයිඩ් හා පොටෑසියම් අයඩයිඩ් අතර ප්‍රතික්‍රියාව:

$$2I^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ලය හා කැල්සියම් කාබනේට් අතර ප්‍රතික්‍රියාව:

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

රසායනික ක්‍රියාවලිවල ශීඝ්‍රතා, ඒවා සිදු වන තත්ත්ව වෙනස් කිරීමෙන් වැඩි කිරීමට හෝ අඩු කිරීමට හැකි ය. නිදසුනක් ලෙස, කාමර උෂ්ණත්වයේ දී ඉතා සෙමෙන් සිදු වන, $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ යන ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව, 400 ^oCක උෂ්ණත්වයක් හෝ 300 atmක පීඩනයක් පවත්වා ගැනීමෙන් හෝ උත්ප්‍රේරකයක් භාවිත කිරීමෙන් ඉහළ නැංවිය හැකි ය. ආහාර ශීතකරණයක තබා ගැනීමෙන් ඒවා නරක් වන වේගය අඩු කර ගත හැකි ය.

චාලක විද්‍යාත්මක හැදෑරීම්වලින් අපට දෙන ලද තත්ත්ව යටතේ දී යම් ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය පෙරයිය හැකි ය. එසේ ම අභිමත ශීඝ්‍රතාවකින් ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වන පරිදි තත්ත්ව හැසිරවිය හැකි ය. කර්මාන්තවල දී මෙය කාර්මික ඵල සෑදීම වේගවත් කිරීම සඳහා ප්‍රයෝජනවත් වන අතර ප්‍රතික්‍රියාවේ යන්ත්‍රණය පුරෝකථනය කිරීමට ද යොදා ගත හැකි ය.

1.2 ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව

විවිධ ප්‍රතික්‍රියා විවිධ වේගවලින් සිදු විය හැකි ය. සෙමෙන් සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවලට ඇත්තේ අඩු වේගයකි. ඉක්මනින් සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවලට වැඩි වේගයක් ඇත. ඉහත සඳහන් නිදසුන් දැක්වුණු මිනිරන්, දියමන්ති බවට පරිවර්තනය වීමේ රසායනික විපර්යාස හා පාෂාණ ජීරණය වීම ඉතා සෙමෙන් සිදු වන ප්‍රතික්‍රියා වන අතර ඒවායේ ශීඝ්‍රතාව ද අඩු ය. ස්ඵෝටන හා න්‍යෂ්ටික ප්‍රතික්‍රියා අතිවේගවත් ප්‍රතික්‍රියා වේ. ඒවාට ඇත්තේ ඇත්තේ ඉහළ ශීඝ්‍රතාවකි.

පොදු ප්‍රතික්‍රියාවක් පහත දැක්වෙන පරිදි නිරූපණය කළ හැකි ය.

$$\text{ප්‍රතික්‍රියක} \rightarrow \text{ඵල}$$

ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වීමේ දී ප්‍රතික්‍රියක වැය වේ; ඵල නිපදේ. මේ අනුව ප්‍රතික්‍රයාවක වේගය හෙවත් ශීඝ්‍රතාව, ඒකක කාලයක දී ප්‍රතික්‍රියකයක හෝ ඵලයක සිදු වන ප්‍රමාණයේ (සාන්ද්‍රණයේ) වෙනස ලෙස අර්ථ දැක්විය හැකි ය. එනම් නියත උෂ්ණත්වයක දී,

(i) එක් ප්‍රතික්‍රියකයක ප්‍රමාණය/ සාන්ද්‍රණය අඩු වීමේ ශීඝ්‍රතාව හෝ

(ii) එක් ඵලයක ප්‍රමාණය/ සාන්ද්‍රණය වැඩි වීමේ ශීඝ්‍රතාවයි

නියත උෂ්ණත්වයක් යටතේ දී සිදු වන පහත දැක්වෙන කල්පිත ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න. පද්ධතියේ පරිමාව නියතව පවතින්නේ යැයි ද උපකල්පනය කරමු.

$$A \rightarrow B$$

සාමාන්‍යයෙන්, ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව නියත උෂ්ණත්වයක දී කාලයත් සමඟ ප්‍රමාණයේ (සාන්ද්‍රණයේ - මෙය පසුව පැහැදිලි කෙරේ) වෙනස ඇසුරෙන් දැක්වීම වඩා යෝග්‍ය ය. t_i කාලයේ දී ($t = 0$ නොවේ) ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවේ A හි ආරම්භක ප්‍රමාණය $(n_A)_i$ මවුල යැය ද, t_t කාලයකට පසු ඇති A හි ප්‍රමාණය මවුල $(n_A)_t$ යැයි ද සිතමු. එබැවින් $(t_t - t_i)$ කාලාන්තරයේ දී A වල ප්‍රමාණයේ සිදු වූ වෙනස මවුල $[(n_A)_t - (n_A)_i]$ වේ.

$$\therefore \text{ Aවල ප්‍රමාණය වෙනස් වීමේ ශීඝ්‍රතාව} = \frac{[(n_A)_t - (n_A)_i]}{t_t - t_i} = \frac{\Delta(n_A)}{\Delta t}$$

එසේ ම B ඵලය සඳහා අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

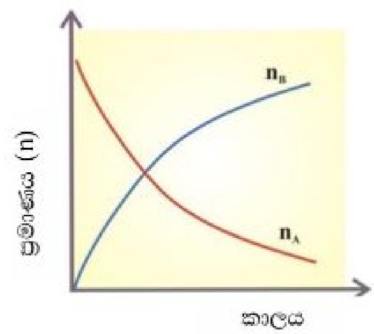
$$\text{B වල ප්‍රමාණය වෙනස් වීමේ ශීඝ්‍රතාව} = \frac{[(n_B)_t - (n_B)_i]}{t_t - t_i} = \frac{\Delta(n_B)}{\Delta t}$$

$(n_A)_t < (n_A)_i$ බැවින්, ඉහත ප්‍රතික්‍රියක ප්‍රමාණයේ වෙනසෙහි හෙවත් $\Delta(n_A)$ හි සලකුණ සෘණ වේ. ඕනෑ ම රසායනික ක්‍රියාවලියක ප්‍රමාණයේ සිදු වන වෙනස ධන රාශියක් ලෙස සැලකෙන බව වටහා ගැනීම වැදගත් ය. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියක ප්‍රමාණයේ සිදු වන වෙනසක් සඳහා අපි සෘණ ලකුණ භාවිත කරමු. මේ නිසා ප්‍රමාණය වෙනස් වීමේ ශීඝ්‍රතාව හැම විට ම ධන රාශියක් වේ. මේ අනුව ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව පහත දැක්වෙන පරිදි දැක්විය හැකිය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = -\frac{\Delta(n_A)}{\Delta t} = \frac{\Delta(n_B)}{\Delta t}$$

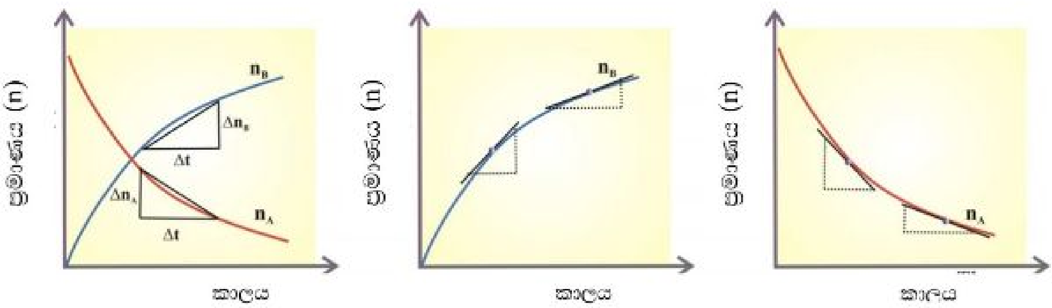
මේ අවබෝධය ද සමඟ ප්‍රතික්‍රියක ක්ෂය වීමේ හෝ ඵල ජනනය වීමේ ශීඝ්‍රතාව ලෙස, ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය, ප්‍රතික්‍රියක වල හෝ ඵල වල ප්‍රමාණය වෙනස් වීම සමඟ සම්බන්ධ කළ හැකි ය.

මේ සරල විස්තර කිරීම යටතේ, ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව ප්‍රතික්‍රියකවල හෝ ඵලවල ප්‍රමාණයේ වෙනස හා ඒ වෙනස සිදු වීමට ගත වන කාලය මත රැඳී පවතී. ඒ අනුව $A \rightarrow B$ ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාවේ විචලනය 1.2 රූපයෙන් දැක්වෙන පරිදි නිරූපණය කළ හැකි ය.



1.2 රූපය   A → B ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව යනු නියත උෂ්ණත්වයක් යටතේ දී කාලය සමඟ n_A අඩු වීමේ n_B නොහොත් වැඩි වීමේ ශීඝ්‍රතාවයි. කාලයත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව අඩු වන බව සැලකිල්ලට ගත යුතු ය.

ගණිතානුකූලව $-\frac{\Delta(n_A)}{\Delta t}$ හෝ $\frac{\Delta(n_B)}{\Delta t}$ යන රාශිය 1.3 (a) රූපයේ ප්‍රකාරව නිරූපණය කළ හැකි ය. ඉන් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව, Δt කාල ප්‍රාන්තරයේ දී $\Delta(n_A)$ හෝ $\Delta(n_B)$ ප්‍රමාණ වෙනස් වීම ලෙස පෙන්නුම් කෙරේ. මෙසේ ප්‍රකාශිත වේගය හැඳින්වෙන්නේ **මධ්‍යක වේගය** යනුවෙනි. සාමාන්‍යයෙන් ඉතා කෙටි කාලයක දී වේගය වෙනස් වන බැවින් Δt කාලාන්තරය තුළ වේගය ගණනය කිරීම සඳහා එක්එක් කාලයේ දී වේගවල සාමාන්‍යය සෙවිය යුතු ය. B ඵලය හා A ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධව පිළිවෙළින් 1.3 (b) හා 1.3 (c) රූප සටහන්වලින් පෙන්නුම් කර ඇති පරිදි කිසියම් මොහොතක දී ශීඝ්‍රතාව ඒ මොහොතේ දී වක්‍රයට අඳිනු ලබන ස්පර්ශකයේ අනුක්‍රමණයයි. ප්‍රතික්‍රියකයේ ප්‍රමාණය වෙනස් වීමේ ශීඝ්‍රතාවට අනුරූප අනුක්‍රමණය ඍණ බව රූපයෙන් පැහැදිලි ය. මින් ප්‍රකාශ කෙරෙනුයේ කාලයත් සමඟ ප්‍රමාණය අඩු වන බවයි. එබැවින් ශීඝ්‍රතාව ගණනය කිරීමේදී අපි අනුක්‍රමණය ඉදිරියෙන් ඍණ ලකුණ යොදමු. එසේ ම කාලයක් සමඟ අනුක්‍රමණය අඩු වන බව පැහැදිලි ය. මෙසේ වන්නේ ප්‍රතික්‍රියාවේ ප්‍රගතියත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියක ක්ෂය වන බැවිනි.



(a) (b) (c)

1.3 රූපය   A → B ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව; (a) Δt කාලය තුළ දී ප්‍රමාණයේ (Δn) සිදුවන වෙනස ලෙස ශීඝ්‍රතාව විස්තර කිරීම. කාලය සමඟ B ඵලයේ ප්‍රමාණය වෙනස් වන ආකාරය දැක්වෙන වක්‍රය ඇඳි ස්පර්ශකයේ අනුක්‍රමණය ලෙස අර්ථ දැක්වීම. (b) හා කාලය සමඟ A ප්‍රතික්‍රියකයේ ප්‍රමාණයේ වෙනස් වීම (c) නිරූපණය හා ශීඝ්‍රතාව වක්‍රයට අඳින ලද ස්පර්ශකයේ අනුක්‍රමණය ලෙස අර්ථ දැක්වීම. (c)හි ඍණ අනුක්‍රමණයෙන් කාලයට එරෙහිව ප්‍රතික්‍රියකවල ප්‍රමාණය අඩු වන බව දැක්වෙන අතර, වේගය ප්‍රකාශ කිරීමේ දී සලකුණ මාරු කෙරේ. (b) හා (c) හි ස්පර්ශකවල අනුක්‍රමණය අඩු වීමෙන් කාලයක් සමඟ ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය අඩු වන බව පෙන්නුම් කෙරේ.

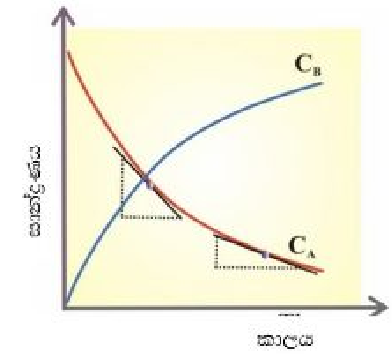
ඉහත අප විසින් සාකච්ඡා කරන ලද්දේ ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා පිළිබඳ මූලික කරුණු ය. එහි දී ප්‍රමාණයේ මිනුමක් ලෙස මවුලප්‍රමාණයේ වෙනස සලකන ලදි. ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වන බඳුනෙහි පරිමාව V, *ප්‍රතික්‍රියාවේ ප්‍රගමනයත් සමග නොවෙනස්ව පවතී යැයි* සැලකුව හොත් ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව, ඒකක පරිමාවක් තුළ ඒකක කාලයක දී සිදු වන ප්‍රතික්‍රියක හෝ ඵල ප්‍රමාණයේ වෙනස ලෙස අර්ථ දැක්විය හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වන පද්ධතියේ පරිමාව V, නියත නම් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි යː

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = \frac{\Delta(n_A)}{V\,\Delta t} = \frac{\Delta(C_A)}{\Delta t} \quad \because \ {(n_A)}/{V} = C_A : \text{සාන්ද්‍රණය}$$

එබැවින් අපට ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව ඒකක කාලයක දී ප්‍රතික්‍රියාවක ඵල හෝ ඵලවල සාන්ද්‍රණයේ සිදු වන වෙනස ලෙස ප්‍රකාශ කළ හැකි ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = -\frac{\Delta(C_A)}{\Delta t} = \frac{\Delta(C_B)}{\Delta t}.$$

මේ නිසා අපට 1.2 හා 1.3 ප්‍රස්තාරවල y අක්ෂයේ ප්‍රමාණය වෙනුවට සාන්ද්‍රණය යෙදිය හැකි අතර මින් ඉදිරියට 1.4 රූපයේ දැක්වෙන පරිදි දෙන ලද ප්‍රතික්‍රියාවක් ආශ්‍රිත ප්‍රමාණ වෙනස නියෝජනය කිරීම සඳහා සාන්ද්‍රණය යොදමු.



1.4 රූපය A → B ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව; ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව කාලයත් සමඟ සාන්ද්‍රණයේ වෙනස් වීමක් ලෙස විස්තර කිරීම; වක්‍රවල අනුක්‍රමණයේ අඩු වීමෙන් පිළිබිඹු වන පරිදි කාලයත් සමඟ ශීඝ්‍රතාව අඩු වෙයි.

මේ ප්‍රස්තාරයෙන් ප්‍රතික්‍රියාවේ ඉදිරි ගමනත් සමඟ එය වඩ වඩා සෙමෙන් සිදු වන බව ද (හැම ප්‍රතික්‍රියාවක ම සිදු නොවුණත්) පෙන්නුම් කෙරේ. මෙයින් ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව, ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා සහභාගි වන A සාන්ද්‍රණය මත රඳී පවතින බව දැක්වේ. [A] වැඩි වන විට වක්‍රයේ බෑවුම වැඩි වන බව ද ඒ නිසා ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි බව ද සැලකිල්ලට ගන්න. ප්‍රතික්‍රියාවේ පසු අවධියේ දී [A] අඩු බවත් ඒ සමඟ වක්‍රයේ බෑවුම අඩු වන බවත් පැහැදිලි ය. එනම්, A වැය වත් ම ප්‍රතික්‍රියා වේගය අඩු වේ. ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව සාන්ද්‍රණය මත රඳා පවත්නා බව මින් පෙන්නුම් කෙරේ.

ශීඝ්‍රතාවේ ඒකකː

වේගය, දෙන ලද කාලයක් තුළ සිදු වන සාන්ද්‍රණ වෙනස ලෙස අර්ථ දැක්වෙන හෙයින්, කාලය තත්පරවලින් මනින ලද්දේ නම් ශීඝ්‍රතාවේ ඒකක වන්නේ **$mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$**ය. ද්‍රාවණවල

සිදු වන ප්‍රතික්‍රියා සඳහා මේ ඒකකය පහසුවෙන් භාවිත කළ හැකි ය. වායු කලාපයේ සිදු වන ප්‍රතික්‍රියා සැලකූ කල අපට සාන්ද්‍රණ මැනීමට සිදු වන්නේ ආංශික පීඩන ලෙස ය. එබැවින් වේගයේ ඒකක වන්නේ **Pa s^{-1}** හෝ **atm s^{-1}** ය.

ප්‍රතික්‍රියාවක් සම්බන්ධව නියාමනය කරන ලද්දේ දෙන ලද වෙනසක් සිදු වීමට ගත වන කාලය නම්, ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කාලයේ පරස්පරයට සමාන (සමානුපාතික) බව වැඩි දුරටත් තේරුම් ගත හැකි ය.

A → B, ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව අපි පහත දැක්වෙන පරිදි ප්‍රකාශ කරමු.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = -\frac{\Delta(C_A)}{\Delta t} = \frac{\Delta(C_B)}{\Delta t}$$

සාන්ද්‍රණ වෙනස නියතයක් නම් හා එම වෙනස සිදු වීමට ගත වන කාලය t නම්,

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = \text{නියතය}/t$$

හෝ

$$\text{ශීඝ්‍රතාව}\ \alpha \frac{1}{t}$$

1.3 ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව හා ස්ටොයිකියොමිතිය

1.2 කොටසින් පෙන්වා දෙන පරිදි නියත උෂ්ණත්වයක් යටතේ සංවෘත දෘඪ බඳුනක (පරිමාව නියත වූ) සිදු වන A → B අකාරයේ සරල ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව Aවල සාන්ද්‍රණය අඩු වීමේ ශීඝ්‍රතාව $-\frac{\Delta(C_A)}{\Delta t}$ ලෙස හෝ Bවල සාන්ද්‍රණය වැඩි වීමේ ශීඝ්‍රතාව $\frac{\Delta(C_B)}{\Delta t}$ ලෙස ප්‍රකාශ කළ හැකි ය. මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ දී Aවල එක් මවුලයකින් Bවල එක් මවුලයක් ඇති වේ. එබැවින් එහි වේගය $-\frac{\Delta(C_A)}{\Delta t} = \frac{\Delta(C_B)}{\Delta t}$ වේ.

දැන් අපි A මවුල දෙකකින් B එක් මවුලයක් දෙන ප්‍රතික්‍රියාවක් සලකමු.

$$2A \rightarrow B$$

B එක් මවුලයක් නිපදවීමට A මවුල දෙකක් වැය කෙරෙන බැවින්, A වැය වීමේ ශීඝ්‍රතාව, B නිපදවීමේ ශීඝ්‍රතාව මෙන් දෙගුණයක් වේ. එහෙයින් ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව මෙසේ ප්‍රකාශ කළ හැකි ය.

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta(C_A)}{\Delta t} = \frac{\Delta(C_B)}{\Delta t}$$

එය මෙසේ ද ලිවිය හැකි ය:

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

මේ අනුව $aA + bB \rightarrow cC + dD$ යන සාධාරණ ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය:

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

නිදසුන 1.1

දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී පරිමාව 1.0 dm^3ක් වූ දෘඪ බඳුනක් තුළ පහත දැක්වෙන සමීකරණයට අනුව හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ් වියෝජනය වීමේ ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න. ප්‍රතික්‍රියක හා ඵල යන දෙකට ආශ්‍රයෙන් වේගය සඳහා ප්‍රකාශනයක් ලියා දක්වන්න.

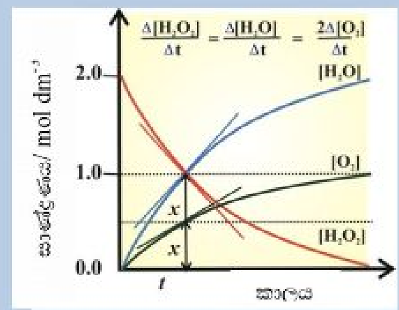
$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

පිළිතුර

දී ඇති ස්ටොයිකියොමිතියට අනුව ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වෙතැයි උපකල්පනය කරමින් කාලයත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයේ ඇති එක් එක් විශේෂයේ සාන්ද්‍රණවල විචලනය ප්‍රස්තාරගත කරන්න.

ප්‍රතික්‍රියාවේ ස්ටොයිකියොමිතියට අනුව $H_2O_2(aq)$ මවුල දෙකක්, $H_2O(l)$ මවුල දෙකක් හා $O_2(g)$ මවුල එකක් දෙයි. බඳුනෙහි පරිමාව 1.0 dm^3 බැවින්,

ආරම්භක සාන්ද්‍රණ: $H_2O_2(aq)$: $H_2O(l)$: $O_2(g)$ = 2.0 : 0.0 : 0.0 mol dm^{-3}
අවසන් සාන්ද්‍රණ: $H_2O_2(aq)$: $H_2O(l)$: $O_2(g)$ = 0.0 : 2.0 : 1.0 mol dm^{-3}



1.5 රූපය දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී ප්‍රතික්‍රියාවේ විශේෂවල සාන්ද්‍රණයේ විචලනය

ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

ශීඝ්‍රතාව $= -\frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$ හෝ $\frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = 2\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$

ඉහත ප්‍රස්තාර ප්‍රතික්‍රියාවේ ස්ටොයිකියොමිතියට/වේගයට අනුකූලව නිවැරදි පරිමාණයකට අඳින ලද බව සලකන්න. එබැවින් t කාලයකට පසුව ශීඝ්‍රතා (අනුක්‍රමණ) ප්‍රස්තාරවලින් මෙසේ ගණනය කළ හැකි ය.

$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{(-)2x}{t} = \frac{2x}{t};\ \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{2x}{t} \text{ හා } \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{x}{t}$$

මෙයින් මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව පැහැදිලිව ප්‍රකාශ වේ. මේ නිසා ප්‍රතික්‍රියාවල වේග පරීක්ෂණාත්මකව නිර්ණය කිරීමට හෝ නිමානය කිරීමට හැකි බව අපට තේරුම් ගත හැකි ය.

නිදසුන 1.2

ප්‍රතික්‍රියක හා ඵල ආශ්‍රයෙන් පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතා ලියා දක්වන්න.

(i) $Na_2CO_3(aq) + 2HCl(aq) \rightarrow 2NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$

(ii) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

පිළිතුර

(i) ශීඝ්‍රතාව $= -\frac{\Delta[Na_2CO_3(aq)]}{\Delta t} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NaCl]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO_2(g)]}{\Delta t}$

(ii) ශීඝ්‍රතාව $= -\frac{\Delta[N_2(g)]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$

නිදසුන 1.3

ඩයිනයිට්‍රජන් පෙන්ටොක්සයිඩ් $N_2O_5(g)$ පහත දැක්වෙන පරිදි වියෝජනය වේ.

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

නියත උෂ්ණත්වයක දී එක්තරා මොහොතක සංවෘත බඳුනක ඇති $N_2O_5(g)$ වියෝජනය වීමේ ශීඝ්‍රතාව 3.0×10^{-7} mol dm^{-3} s^{-1} බව සොයා ගනු ලැබිණ.

(i) $NO_2(g)$ හා (ii) $O_2(g)$ සෑදීමේ ශීඝ්‍රතා නිමානය කරන්න.

පිළිතුර

ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[N_2O_5(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2(g)]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t}$$

(i) $\frac{1}{2} \times 3.0 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[NO_2(g)]}{\Delta t}$

$$\frac{\Delta[NO_2(g)]}{\Delta t} = 6.0 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

(ii) $\frac{1}{2} \times 3.0 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1} = \frac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t}$

$$\frac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t} = 1.5 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

නිදසුන 1.4

නියත උෂ්ණත්වයක දී සංවෘත බඳුනක් තුළ පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වේ.

$$2NOBr(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

එහි NO(g) සෑදීමේ ශීඝ්‍රතාව 2.0×10^{-4} mol dm^{-3} s^{-1} බව සොයා ගනු ලැබිණ. (i) ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව හා (ii)$NOB_2(g)$ ක්ෂය වීමේ ශීඝ්‍රතාව නිමානය කරන්න.

පිළිතුර

ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව මෙසේ දැක්විය හැකි ය.

ශීඝ්‍රතාව $= -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NOBr(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO(g)]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Br_2(g)]}{\Delta t}$

(i) $\therefore$ ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව $= \frac{1}{2} \times 2.0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}s^{-1}

$= 1.0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}s^{-1}

(ii) $\frac{1}{2}\frac{\Delta[NOBr(g)]}{\Delta t} = 1.0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}s^{-1}

$\therefore \frac{\Delta[NOBr(g)]}{\Delta t} = 2.0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}s^{-1}

නිදසුන 1.5

එක්තරා කාලයක දී C_2H_4 අනුබද්ධව පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව 0.20 mol dm^{-3} s^{-1} වේ. ප්‍රතික්‍රියාවේ අනෙකුත් විශේෂ අනුබද්ධව ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා නිමානය කරන්න.

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

පිළිතුර

ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව:

ශීඝ්‍රතාව $= -\frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[CO_2(g)]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O(g)]}{\Delta t}$ න

$\frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = 0.20$ mol dm^{-3}s^{-1} බව දී ඇත.

$\frac{\Delta[O_2(g)]}{\Delta t} = 3 \times \frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = 3 \times 0.20$ mol dm^{-3}s^{-1} $= 0.60$ mol dm^{-3}s^{-1}

$\frac{\Delta[CO_2(g)]}{\Delta t} = 2 \times \frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = 2 \times 0.20$ mol dm^{-3}s^{-1} $= 0.40$ mol dm^{-3}s^{-1}

$\frac{\Delta[H_2O(g)]}{\Delta t} = 2 \times \frac{\Delta[C_2H_4(g)]}{\Delta t} = 2 \times 0.20$ mol dm^{-3}s^{-1} $= 0.40$ mol dm^{-3}s^{-1}

පූර්වෝක්ත නිදසුන්වලින්, ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව ප්‍රතික්‍රියක ක්ෂය වීමේ හෝ ඵල ජනනය වීමේ හෝ ශීඝ්‍රතාවට කෙළින් ම සමාන නොවන බව අපට පෙනේ. එය තරයේ ම රැඳී පවතිනුයේ අවධානයට පාත්‍ර වන ඒ ඒ විශේෂවල ස්ටොයිකියොමිතික සංගුණක මත ය.

එබැවින් නියත උෂ්ණත්වයක දී හා නියත පරිමාවක දී සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව පහත දැක්වෙන ප්‍රකාශනයෙන් දෙනු ලැබේ.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = \frac{1}{\nu_J}\frac{\Delta[J]}{\Delta t}$$

ν_j යනු J නම් ද්‍රව්‍යයේ ස්ටොයිමිතික සංගුණකයයි. ප්‍රතික්‍රියක විෂයයෙහි සෘණ වන අතර ඵල සඳහා එය ධන වේ.

නිදසුන 1.6

ප්‍රතික්‍රියකයේ 0.50 mol dm^{-3} s^{-1} වලින් ආරම්භ කරන ලද A →2B යන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න. තත්පර 10ක් තුළදී එය 0.00 mol dm^{-3} දක්වා පහත වැටේ. මේ කාලය තුළ B වල සාන්ද්‍රණය 0.00 mol dm^{-3} සිට 1.00 mol dm^{-3} දක්වා ඉහළ නගී. ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව ගණනය කරන්න.

පිළිතුර

$$\text{ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව} = \frac{1}{\nu_j}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$= -\frac{(0.00-0.50)\ \text{mol dm}^{-3}}{10\ \text{s}}$$

$$= 0.05\ \text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$$

හෝ

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = \frac{1}{\nu_j}\frac{\Delta[B]}{\text{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\times\frac{(1.00-0.00)\ \text{mol dm}^{-3}}{10\ \text{s}}$$

$$= 0.05\ \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

නිදසුන 1.7

300K දී පරිමාව නියත වූ ද්‍රාවණයක ඇති A හි වියෝජනය A වල සාන්ද්‍රණය $2.00\ mol\ dm^{-3}$ වන අතර තත්පර 180 කට පසු එය $1.64\ mol\ dm^{-3}$ දක්වා අඩු වේ. ප්‍රතික්‍රියාව පහත දැක්වෙන සමීකරණයට අනුව සිදු වේ.

$$2A(aq) \rightarrow 4B(aq) + C(aq)$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය ගණනය කරන්න.

පිළිතුර

$\Delta A = 1.64 - 2.00 = - 0.36\ mol\ dm^{-3}$

$\therefore - \Delta A = 0.36\ mol\ dm^{-3}$

ප්‍රතික්‍රියාවට අනුව,

ශීඝ්‍රතාව $= - ½\ [\Delta[A]/\Delta t] = ½ \times 0.36\ mol\ dm^{-3} / 180\ s$

$= 1.0 \times 10^{-3}\ mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$

1.4 ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා නිර්ණය කිරීමේ පරීක්ෂණාත්මක ශිල්ප ක්‍රම

1.1 උදාහරණයෙන් හා අනෙකුත් ගණනය කිරීම්වලින් පෙන්නුම් කෙරෙන පරිදි ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා පරීක්ෂණාත්මකව නිර්ණය කරන ලද රාශි බව අපි දනිමු. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා පරීක්ෂණාත්මකව නිර්ණය කරන්නේ කෙසේ දැයි අවබෝධ කර ගැනීම අවශ්‍ය ය. මේ සන්දර්භය තුළ, ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව නිර්ණය කිරීමට, කාලයේ ශ්‍රිතයක් ලෙස ප්‍රතික්‍රියකයක (හෝ ඵලයක) සාන්ද්‍රණය නියාමනය කිරීම අවශ්‍ය වේ. එනම්, කිසියම් ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය නිර්ණය කරනු පිණිස, නියත උෂ්ණත්වයක් යටතේ දී උචිත පරීක්ෂණාත්මක ක්‍රමයක් තෝරා ගනිමින් ප්‍රතික්‍රියකයක සාන්ද්‍රණය අඩු වීමේ වේගය හෝ ඵලයක සාන්ද්‍රණය වැඩි වීමේ වේගය හැදෑරිය යුතු ය. මෙය විවිධාකාරයෙන් කළ හැකි ය. ඒ සඳහා භාවිත කෙරෙන ශිල්ප ක්‍රම සරල වශයෙන් භේදනය නොවන හා භේදනය වන යනුවෙන් වර්ගීකරණය කළ හැකි ය. භේදනය නොවන ක්‍රමවල දී මෙය සිදු කෙරෙනුයේ ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයේ වේගයෙන් නිර්ණය කළ හැකි භෞතික ගුණයක් මිනුම් කිරීමෙනි. මේ ශිල්පීය ක්‍රම පූර්ණ වශයෙන් ම කාල විශ්ලේෂණ ක්‍රම වන අතර පරීක්ෂණාත්මක මිනුම්වල දී ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණය වෙනසකට භාජන කිරීමක් නො කරයි. උදාහරණයක් ලෙස, ද්‍රාවණයේ සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවල දී වර්ණවත් විශේෂණයක් වේ නම් එහි සාන්ද්‍රණය මැනීම සඳහා වර්ණාවලි දීප්තිමිතික ශිල්පීය ක්‍රම භාවිත කළ හැකි ය. අයන සහභාගි වේ නම් සාන්ද්‍රණ වෙනස අනාවරණය සඳහා විද්‍යුත් සන්නයනතා මිනුම් උපයෝගි කර ගත හැකි ය. වායු සහභාගි වන ප්‍රතික්‍රියා නියාමනය සඳහා නියත පරිමාවේ දී පීඩන මිනුම් යොදා ගත හැකි ය.

වර්ණාවලි දීප්තිමිතික ක්‍රම

යටත් පිරිසෙයින් ප්‍රතික්‍රියාවට සහභාගි වන ප්‍රතික්‍රියක හෝ ඵලවලින් එක් විශේෂයක්වත් වර්ණවත් වන විට මෙම ක්‍රමය යොදා ගත හැක. මෙහි දී ප්‍රතික්‍රියක හෝ ඵලයක අවශෝෂණ වර්ණාවලියෙන් ලබාගත් උචිත තරංග ආයාමයක් මඟින් එහි අවශෝෂකතාව කාලයේ ශ්‍රිතයක් ලෙස නියාමනය කරනු ලැබේ. අවශෝෂකතාව අදාළ විශේෂයේ සාන්ද්‍රණයට අනුලෝමව

සමානුපාතික බැවින් කාලයේ ශ්‍රිතයක් ලෙස අවශෝෂකතාව මැනීමෙන් ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය නියාමනය කළ හැකි ය.

සමස්ත පීඩන වෙනස මැනීමේ ක්‍රම

අප දන්නා පරිදි, දෘඪ බඳුනක් තුළ සිදු වන වායු කලාප ප්‍රතික්‍රියාවක, ඕනෑ ම අවස්ථාවක මුළු පීඩනය වායුමය ප්‍රතික්‍රියකවල හා ඵලවල ආංශික පීඩනවල වෛකයට සමාන වේ. එබැවින්, ප්‍රතික්‍රියාවේ ස්ටොයිකියොමිතිය දන්නේ නම්, මනින ලද සමස්ත පීඩනයේ ශ්‍රිතයක් ලෙස ප්‍රතික්‍රියකයක අඩු වීමේ ශීඝ්‍රතාව හෝ ඵලයක වැඩි වීමේ ශීඝ්‍රතාව නිර්ණය කිරීම සඳහා මෙය භාවිත කළ හැකි ය.

විද්‍යුත් සන්නයනය/ සන්නායකතා ක්‍රමය

නිදසුනක් ලෙස පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$R_1COOR_2(aq) + OH^-(aq) \rightarrow R_1COO^-(aq) + R_2OH(aq)$$

හයිඩ්‍රොක්සිල් (හා හයිඩ්‍රජන්) අයනවල සන්නායකතාව එතනොඒට් අයන ($R_1 = C_2H_5$) වැනි අයනවල සන්නායකතාවට වඩා බෙහෙවින් ඉහළ ය. තව ද සන්නායකතාව අයනවල සාන්ද්‍රණය මත රැඳී පවතී. එබැවින් සන්නායකතාවේ අඩු වීමක් නිරීක්ෂණය කළ හැකි ඉහත දැක්වෙන ක්‍රියාවලියෙහි හයිඩ්‍රොක්සිල් අයන ක්ෂය වීමේ වේගය පිරික්සීම සඳහා සන්නායකතාව මැනීම යෝග්‍ය ක්‍රමයක් වේ.

ප්‍රකාශ භ්‍රමණ ක්‍රමය

ඵලවල ප්‍රකාශ සක්‍රියතාව, ප්‍රතික්‍රියාවල ප්‍රකාශ සක්‍රියතාවෙන් වෙනස් වන ප්‍රතික්‍රියා සඳහා මේ ක්‍රමය සුදුසු ය. නිදසුනක් ලෙස සුක්‍රෝස්වල ජලවිච්ඡේදනයේ දී වෙනස් ප්‍රකාශ භ්‍රමණයෙන් යුත් ග්ලූකෝස් හා ෆ්රුක්ටෝස් ඇති වේ. ප්‍රකාශ භ්‍රමණය මැනීම සඳහා 'ධ්‍රැවන මානය' නමැති උපකරණය භාවිත වේ. ප්‍රකාශ භ්‍රමණය සාන්ද්‍රණයට සම්බන්ධ බැවින් ප්‍රකාශ භ්‍රමණයේ මිනුම් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාවට සම්බන්ධ ය.

වර්තනාංක ක්‍රමය

මේ ක්‍රමය, ප්‍රතික්‍රියාවේ ඉදිරි ගමනත් සමඟ සිදු වන ඵල වැඩි වීම හා ප්‍රතික්‍රියක අඩු වීම නිසා ප්‍රතික්‍රියක මිශ්‍රණයේ වර්තනාංකය වෙනස් වන්නා වූ ද්‍රව කලාපයේ සිදු වන ප්‍රතික්‍රියා සඳහා විශේෂයෙන් ප්‍රයෝජනවත් වේ.

වායු විමෝචන ක්‍රමය

ප්‍රතික්‍රියාවක එක් ඵලයක් වායුවක් නම් නිදහස් වන වායුව රැස් කර එහි පරිමාව කාලයේ ශ්‍රිතයක් ලෙස මැනිය හැකි ය. නිදසුනක් ලෙස කැල්සියම් කාබනේට් වියෝජනයේ දී කාබන් ඩයොක්සයිඩ් වායුව නිපද වේ.

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

මේ ආකාර ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතාව ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වීමේ දී විමෝචනය වන වායු පරිමාව මැනීමෙන් නිර්ණය කළ හැකි ය (මේ ඒකකයේ දී මෙවැන්නක් ඔබ විද්‍යාගාරයේ දී අත්හදා බලනු ඇත).

භේදන ශිල්ප ක්‍රම: රසායනික විශ්ලේෂණ ක්‍රමය

රසායනික විශ්ලේෂණ ක්‍රමයේ දී අවශ්‍ය නියැදිය ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයෙන් වෙන් කර ගෙන විශ්ලේෂණය කෙරේ. එස්ටරයක ජලවිච්ඡේදනයේ දී නිපද වෙන අම්ල ප්‍රමාණය සෙවීම සඳහා අනුමාපනය කිරීම මෙයට නිදසුනකි. රසායනික විශ්ලේෂණ ක්‍රමයෙන්, යම් කාලයක දී ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයේ සංයුතිය සොයා ගැනීමට නම් නියැදිය වෙන් කර ගැනීම හා විශ්ලේෂණය

අතරතුර දී ප්‍රතික්‍රියාව තව දුරටත් සිදු නො වන බව තහවුරු කර ගත යුතු ය. සාමාන්‍යයෙන් මෙය සිදු කරනු ලබන්නේ නියැදිය වෙන් කර ගත් වහා ම එහි උෂ්ණත්වය පහළ දැමීමෙනි (ශීත කිරීම).

1.5 රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපාන සාධක

සාමාන්‍යයෙන් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක පවත්නා ප්‍රතික්‍රියකවල ප්‍රමාණාත්මක සම්බන්ධතාව විස්තර කිරීමට භාවිත කෙරෙනුයේ තුලිත රසායනික සමීකරණයයි. යට දක්වන ලද කොටස් ඇසුරෙන් අප යම් අදහසක් ලබා ගත් පරිදි, මේ තුලිත සමීකරණය කොතරම් වේගයෙන් ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වේ ද යන්න පිළිබඳ කිසිදු තොරතුරක් ලබා නො දෙයි; එම තොරතුරු සපයා ගත හැක්කේ ප්‍රතික්‍රියාවේ චාලකය හෙවත් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා පිළිබඳ හැදෑරීම්වලිනි. ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව විවිධ සාධක මත රැඳී පවතී: එනම් ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය, උෂ්ණත්වය, ප්‍රතික්‍රියකවල භෞතික අවස්ථාව හා පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය හා උත්ප්‍රේරක ලක්ෂණ සහ පවත්නා ද්‍රාවකය වශයෙනි. ප්‍රතික්‍රියාවක චාලකය අධ්‍යයනය කිරීමෙන් අවශ්‍ය ඵලය ලබා ගැනීම සඳහා ප්‍රතික්‍රියා තත්ත්ව කෙසේ පාලනය කළ යුතු ද යන්න පිළිබඳ ප්‍රතිවේදයක් ලබා ගත හැකි ය.

ද්‍රාවණයක සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීම හෝ පීඩනය වැඩි කිරීම (වායු කලාපයේ සිදු වන ප්‍රතික්‍රියා සඳහා), ප්‍රතික්‍රියා පද්ධතියේ උෂ්ණත්වය ඉහළ නැංවීම, ඝනයක පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය වැඩි කිරීම හා උත්ප්‍රේරකයක් එකතු කිරීම මඟින් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව වැඩි කළ හැකි බව පහසුවෙන් තේරුම් ගත හැකි ය. මෙයට අමතරව පරීක්ෂණයක දී ද්‍රාව්‍යය (ප්‍රතික්‍රියකය) ද්‍රාවණය කිරීම සඳහා යොදා ගන්නා ද්‍රාවකයක ද ප්‍රතික්‍රියා වේගය කෙරෙහි බල පෑ හැකි ය.

සංඝට්ටන වාදය පදනම් කර ගනිමින් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදුවීම සඳහා සපුරා ලිය යුතු මූලික අවශ්‍යතා පහත විස්තර කෙරේ.

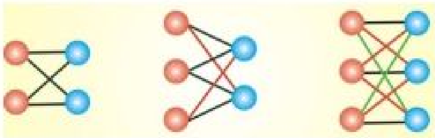
1.6 රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපාන සාධකවල බලපෑම පැහැදිලි කිරීම සඳහා අණුක චාලක වාදය (සංඝට්ටන වාදය) යොදා ගැනීම

1.6.1 සංඝට්ටන වාදය

සිව් වැනි ඒකකයෙහි (පදාර්ථයේ වායු අවස්ථාව), අප ඉගෙන ගත් පරිදි සංඝට්ටන වාදය අණුවල චලනය, ඒවායේ චාලක ශක්තිය හා එය පද්ධතියක පීඩනය හට ගන්වන ආකාරය පැහැදිලි කරයි. ඒ අනුව ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වීම සඳහා මුළු කාලය පුරා අණු සංඝට්ටන විය යුතු බවත්, සියලු සංඝට්ටන නොව, ඒවායින් යම් භාගයක් පමණක් ප්‍රතික්‍රියක, ඵල බවට පරිවර්තනය කිරීමට හේතු වන බවත් තේරුම් ගැනීම පහසු ය. මෙහි සරල අර්ථය වන්නේ සියලු සංඝට්ටන ඵල ඇති නොකරන බව ය. එසේ නම් සියලු ප්‍රතික්‍රියා මොහොතකින් අවසන් වනු ඇත. නිදසුනක් ලෙස, 1 atm හා 20 °C, දී වාතය 1 cm^3ක අඩංගු නයිට්‍රජන් $N_2(g)$ හා ඔක්සිජන් $O_2(g)$ තත්පරයක් තුළ සංඝට්ටන 10^{27}ක් සිදු කරයි. ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වීමට අවශ්‍ය එපමණක් නම් වායුගෝලය මුළුමනින් ම යුක්ත වනු ඇත්තේ NO අණුවලිනි. එහෙත් සැබවින් ම එහි NO අඩංගු වන්නේ අංශු මාත්‍රයක් පමණි. මින් පෙන්නුම් කෙරෙනුයේ ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වීම හා එහි වේගය නිර්ණය කරන එක ම සාධකය සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව නොවන බවයි. එබැවින් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වීම සඳහා පහත දැක්වෙන අවශ්‍යතා සපිරිය යුතු ය:

1. සංඝට්ටන සිදු වන පරිදි අණු එකිනෙක හමු විය යුතු ය.
2. එක්තරා ශක්ති බාධකයක් ඉක්මවා යෑමට තරම් ප්‍රමාණවත් ශක්තියකින් යුක්ත ව ඒ අණු සංඝට්ටනය විය යුතු ය. ඊට අවශ්‍ය අවම ශක්තිය ප්‍රතික්‍රියාවේ සක්‍රියන ශක්තිය යනුවෙන් හැඳින්වේ.
3. ප්‍රතික්‍රියක ඵල බවට පරිවර්තනය කිරීමට අවශ්‍ය බන්ධන බිඳීම හා බන්ධන තැනීම සිදු කිරීමට උපකාරි වන දිශානතියකින් යුක්තව ඒ අණු සංඝට්ටනය විය යුතු ය.

සංඝට්ටනය:
චාලක අනුකවාදයට අනුව ප්‍රතික්‍රියක අණු දෘඪ ගෝලාකාර වස්තු සේ සැලකේ.තත්පරයක් තුළ ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයේ ඒකක පරිමාවක සිදු වන සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව (Z) යනුවෙන් හැඳින්වේ. මූලික වශයෙන් සංඝට්ටනවාදය, ඵල සෑදීම සඳහා අංශු දෙකක් සංඝට්නය වන: (A + B → ඵල) තනි පියවර ප්‍රතික්‍රියා ආශ්‍රිතව යෙදේ. බඳුනක් තුළ අඩංගු කරන ලද A අංශු දෙකක් හා B අංශු දෙකක් අප වෙත ඇතැයි සිතමු.



(a) (b) (c)

1.6 රූපය ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයේ නියත පරිමාවක් තුළ A හා B ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණයේ වැඩි වීමත් සමඟ සංඝට්ටන සංඛ්‍යාවේ වැඩි වීම **(a)** A අණු දෙකකින් හා B අණු දෙකකින් සංඝට්ටන හතරක් ඇති වේ. **(b)** A අණු තුනක් හා B අණු දෙක් ඇති විට සංඝට්ටන හයක් (3 × 2) ප්‍රතිඵල වේ. **(c)** A හා B අණු තුන බැගින් ඇති විට සිදු විය හැකි සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව නවයකි (3 × 3). සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව මෙසේ පෙරයිය හැකි වුව ද මේ සියලු සංඝට්ටන ඵල සෑදීමක් නොකරන බව සලකන්න.

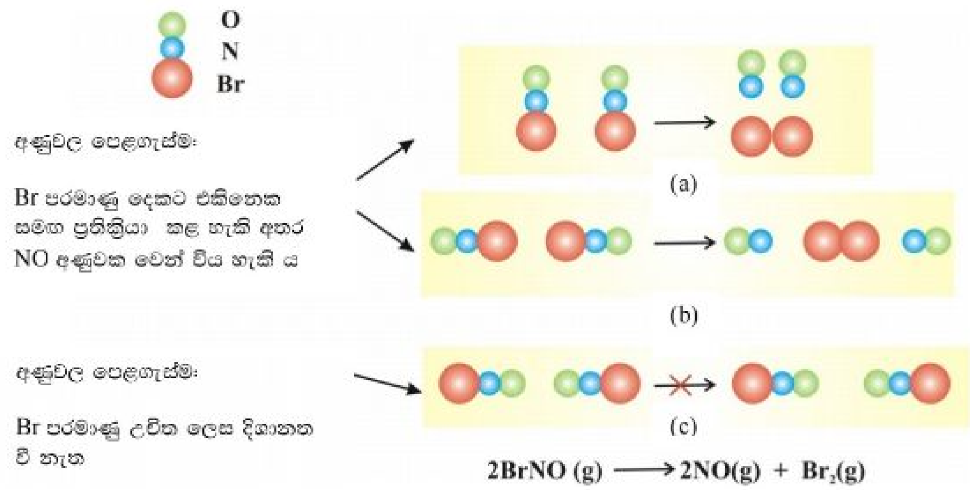
A අණු දෙකක් හා B අණු දෙකක් ඇති විට A-B සංඝට්ටන සතරක් සිදු විය හැකි බව 1.6 රූපයෙන් පෙන්නුම් කෙරේ. A අණු තුනක් හා B අණු දෙකක් ඇති විට සංඝට්ටන හයක් ද, A අණු තුනක් හා B අණු තුනක් ඇති විට සංඝට්ටන නවයක් ද, ඇති විය හැකි ය.මේ සංඝට්ටන හැකියාවෙන් පෙන්නුම් කෙරෙනුයේ සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව, ප්‍රතික්‍රියක අංශුවල ඓක්‍යය මත නොව ගුණිතය මත රඳී පවතින බවකි. එබැවින් සංඝට්ටනවාදයෙන් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව ඒකක කාලයක් තුළ ඒකක පරිමාවක සිදු වන සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව මත කෙසේ රඳී පවතී දැයි පැහැදිලි කෙරෙන අතර, එවායින් එය සාන්ද්‍රණයේ වැඩි වීම ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙසේ වැඩි කරනේ දැයි පැහැදිලි කරයි. සාමන්‍යයෙන් මේ සංඝට්ටන අවශ්‍යතාව ප්‍රතික්‍රියාව සිදු කිරීම සඳහා තෝරා ගනු ලබන මාධ්‍යය කෙරෙහි විශාල බලපෑමක් ඇති කරයි. ඝනවල පෘෂ්ඨයේ ඇති පරමාණු පමණක් වෙනත් පරමාණු හෝ අණු සමඟ ගැටෙන බැවින් ඒවා බෙහෙවින් මන්ද ප්‍රතික්‍රියක ලෙස ක්‍රියා කරයි. යකඩ මල බැඳීම ඉතා සෙමෙන් සිදු වන්නේ එබැවිනි. බොහෝ ප්‍රතික්‍රියා සිදු කරනු ලබන්නේ ප්‍රතික්‍රියක අණුවල චලනයට ඇති නිදහස නිසා ඒවාට පහසුවෙන් ගැටිය හැකි ද්‍රාවණ මධ්‍යයේ හෝ වායු කලාපයේ ය. දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී ඒකක කාලයක දී ඒකක පරිමාවක් තුළ සිදු වන සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව වැඩි වේ නම්, ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව ද වැඩි වන්නේ ය.

සංඝට්ටන දිශානතිය:
අණු දෙකක් සම්බන්ධ වන අවස්ථාවක දී ඒවාට ප්‍රතික්‍රියා කළ හැක්කේ ඒවා එකිනෙක සමඟ ස්පර්ශ වන විට බව පහසුවෙන් තේරුම් ගත හැකි ය. මේ හමු වීමේ දී පළමුවෙන් ඒවා ගැටිය යුතු ය. අනතුරුව ඒවා අතර ප්‍රතික්‍රියාව සිදු විය හැකි ය. මෙයින් අදහස් වන්නේ අණු එකිනෙක සමඟ සංඝට්නය වන්නේ වී නමුත් ඒ සියලු සංඝට්ටන ඵල ඇති නොකරන බව ය. අවශ්‍ය ඵලය සෑදීමට නම් ප්‍රතික්‍රියක අණු ගැටිය යුත්තේ උචිත දිශානතියකින් යුතුව ය. එබඳු සංඝට්ටන *සඵල සංඝට්ටන* යනුවෙන් හැඳින්වේ. සඵල සංඝට්ටන සංඛ්‍යාවේ වැඩි වීමත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි වන අතර, එය මුළු සංඝට්ටන සංඛ්‍යාවට සමානුපාතික වේ.

නිදසුන:
පහත දී ඇති තනි - පියවර BrNO වියෝජන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$2BrNO(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$$

1.7 රූපයේ පෙන්නුම් කෙරෙන පරිදි දැන් අපි BrNO අණු දෙකක් අවකාශයේ පැවතිය හැකි ආකාරය බලමු. ඵලයක් ලෙස බ්‍රෝමීන් අණු $Br_2(g)$ සෑදීමට නම්, BrNO අණු දෙකෙහි Br පරමාණු දෙක පළමු සංඝට්ටන දෙක සිදු වන රේඛාව ඔස්සේ එකිනෙක වෙත සමීප විය යුතු ය. එසේ වුව ද ඒ අණු තුන් වැනි සංඝට්ටනයේ දක්වෙන ආකාරයට සැකසේ නම් Br පරමාණු දෙකෙහි ගැටීමක් සිදු නොවන අතර, ඒ දිශානතිය ප්‍රතික්‍රියා ඵල ඇති නොකරනු ඇත. එබැවින් නිසි ගැටුම් රේඛාව හෙවත් ප්‍රතික්‍රියක අණුවල සංඝට්ටන දිශාව ප්‍රතික්‍රියා වේගය පාලනය කරයි.



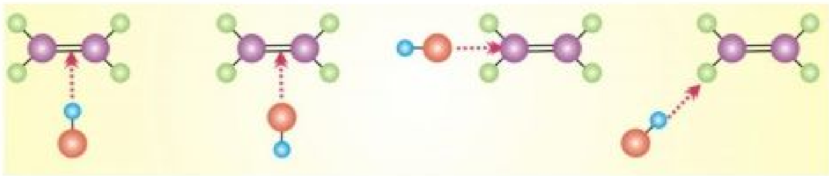
1.7 රූපය BrNO අණු දෙකක විවිධ සංඝට්ටන දිශානති **(a)** හා **(b)**, හි අණු උචිත ලෙස දිශානතව ඇති අතර, එහි ප්‍රතිඵලයක් ලෙස Br_2 අණුවක් හා NO අණු දෙකක් නිපදවේ. **(c)**හි ප්‍රතික්‍රියක අණු පෙළ ගැසී ඇති නමුත් Br පරමාණු, ඵල ඇති කිරීමට යෝග්‍ය පිහිටුමක නැත.

එතීන් හා හයිඩ්‍රජන් ක්ලෝරයිඩ් ප්‍රතික්‍රියා කර ක්ලෝරොඑතෙන් සෑදෙන තවත් තනි පියවර ප්‍රතික්‍රියාවක් සලකන්න.

$$CH_2{=}CH_2(g) + HCl(g) \rightarrow CH_3CH_2Cl(g)$$

අණු දෙකෙහි සංඝට්ටනයෙහි ප්‍රතිඵලයක් ලෙස හයිඩ්‍රජන් පරමාණුව එක් කාබන් පරමාණුවකට ද ක්ලෝරීන් පරමාණුව අනෙක් කාබන් පරමාණුවටද සම්බන්ධ කරමින් C = C ද්විත්ව බන්ධන ඒක බන්ධනයක් බවට පරිවර්තනය කරයි. ප්‍රතික්‍රියාවෙහි අවශ්‍ය ඵලය නිපදීමේ හැකියාව ඇත්තේ H-Cl බන්ධනයේ හයිඩ්‍රජන් අන්තය කාබන් - කාබන් ද්විත්ව බන්ධනයට සමීප වන විට පමණි. C = C ද්විත්ව බන්ධනය වටා ඇත්තේ සෘණ ආරෝපණ වලාවකි. ඒ වෙත Cl පරමාණුව සමීප වේ නම් එමගින් Cl පරමාණුව විකර්ශනය කෙරෙන අතර ඵල

සැදීමක් සිදු නො වේ. **1.8** රූපයෙන් සඵල සංඝට්ටන හා ඵල සැදීමට උපස්ථම්භක නොවන සංඝට්ටන සංසන්දනය කෙරේ.



(a) (b) (c) (d)

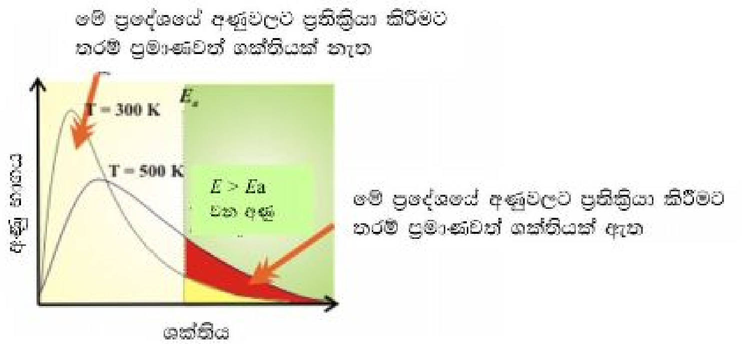
හිතකරබව	ඔව්	නැත	නැත	නැත

$$CH_2{=}CH_2(g) \; + \; HCl(g) \rightarrow \; CH_3CH_2Cl(g)$$

1.8 රූපය $CH_2{=}CH_2$ හා HCl අතර සංඝට්ටන සඳහා තිබිය හැකි දිශානති. **(a)**හි HCl වල හයිඩ්‍රජන් පරමාණුව C=C බන්ධනය වෙත යොමු වී ඇති අතර, C=C බන්ධනය ඍණ ආරෝපණයෙන් යුත් බැවින් මේ සංඝට්ටනය ඵල සැදීමට හිතකර වේ. **(b)**හි Cl පරමාණුව විකර්ශනය වන බැවින් එය ප්‍රතික්‍රියාවට හිතකර නොවේ. **(c)** හා **(d)** අවස්ථා ද ප්‍රතික්‍රියාවට හිතකර නො වේ.

සක්‍රියන ශක්ති බාධකය අභිභවා ලීම:

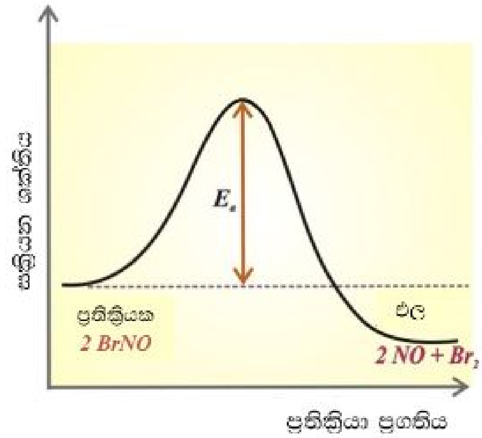
ප්‍රතික්‍රියක අණු නියැදියක අණුක චාලක ශක්තිවලට බෝල්ට්ස්මාන් ව්‍යාප්තියක් ඇති බව අපි දනිමු. ඇතැම් අණුවලට ඉහළ ශක්තියක් ද තවත් සමහරකට පහළ ශක්තියක් ද ඇති අතර බහුතරයකට ඇත්තේ මධ්‍යස්ථ ශක්තියකි. උෂ්ණත්ව දෙකක දී ප්‍රතික්‍රියක තුලකයක බෝල්ට්ස්මාන් ව්‍යාප්ති 1.9 රූපයේ දැක්වේ. සක්‍රියන ශක්තිය (**E_a**) යනුවෙන් හැඳින්වෙන ප්‍රස්තාරයේ දකුණු පසට වන්නට පෙන්වා ඇති එක්තරා අවම (පර්යන්ත) ශක්තියකට වඩා වැඩි ශක්තියකින් යුත් ප්‍රතික්‍රියක අණුවලට පමණක් ප්‍රතික්‍රියා කර ඵල සැදීමට හැකියාව ඇත. වැඩි උෂ්ණත්වයක් යටතේ දී අණුවලින් වැඩි භාගයකට සක්‍රියන ශක්තිය ඉක්මවිය හැකි බැවින් ඉහළ උෂ්ණත්ව නියැදිය වැඩි සඵල සංඝට්ටන සංඛ්‍යාවක් සිදු කරන අතර අඩු උෂ්ණත්ව නියැදියට සාපේක්ෂව ඉහළ ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාවක් පෙන්වයි.



1.9 රූපය සංඝට්ටන ශක්තිවල ව්‍යාප්තිය කෙරෙහි උෂ්ණත්වයේ බලපෑම. වැඩි උෂ්ණත්වයක දී සක්‍රියන ශක්තියට වඩා වැඩි ශක්තියෙන් යුත් අණුවල භාගය වැඩි වන අතර, එය ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි කිරීමට හේතු වේ.

ප්‍රතික්‍රියක අණු අතර අන්තර්ක්‍රියා බල අභිභවනය කරමින් ප්‍රමාණවත් ශක්තියෙන් යුත් අණු අතර හිතර සංඝට්ටනයක් සිදු වන විට, පළමුව සක්‍රිය සංකීර්ණයක්, (සංක්‍රමණ අවස්ථා)

යනුවෙන් හැඳින්වෙන අස්ථායී අණුක පොකුරක් සෑදේ. සක්‍රිය සංකීර්ණයේ ආයු කාලය ඉතා කෙටි ය. එය එක්කෝ ඵල බවට පරිවර්තනය වෙයි. නැත හොත් ආපසු ප්‍රතික්‍රියක බවට බිඳෙයි.සක්‍රියන ශක්තිය. (E_a) බිඳැවීමට භාජන වන රසායනික බන්ධනවල ස්වභාවය මත රැඳී පවතින අතර එය ප්‍රතික්‍රියකවල හා ඵලවල එන්තැල්පිවලින් ස්වායත්ත ය. BrNO(g) හි වියෝජනය නිදසුන් ලෙස ගනිමින් මීට අදාළ ශක්ති රූපසටහන **1.10** රූපයෙන් දැක්වෙයි. පසුව මේ පිළිබඳ වැඩි විස්තර සාකච්ඡා කෙරේ.



1.10 රූපය සක්‍රියන ශක්තිය (E_a) නිරූපණය කරන රූප සටහන

නිදසුනක් ලෙස, BrNO වායුවේ $2BrNO(g) \rightarrow 2NO(g) + Br_2(g)$, BrNO(g) යන වියෝජන ප්‍රතික්‍රියාවේ දී Br-N බන්ධන දෙකක බිඳීමත් එක් Br-Br බන්ධනයක් සෑදීමත් සිදු විය යුතු ය. Br-N බන්ධනයක් බිඳීමට අවශ්‍ය ශක්තිය 243 kJ mol^{-1} පමණ වන අතර ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වීමට මේ ශක්තිය අවශ්‍ය වේ. සංඝට්ටන ආකෘතියට අනුව මේ ශක්තිය සැපයෙන්නේ අණුවල චාලක ශක්තියෙනි. අණු සංඝට්ටනය වීමේ දී චාලක ශක්තිය, විභව ශක්තිය බවට පරිවර්තනය වන අතර එය බන්ධන බිඳ හෙළා පරමාණු ප්‍රතිසංවිධානය කරයි.

රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක් තාපදායක වුව ද තාපාවශෝෂක වුව ද ප්‍රතික්‍රියක ඵල බවට පරිවර්තනයට වීමට පෙර අභිභවා ලිය යුතු ශක්ති බාධකයකින් යුක්ත බව අපට සංක්ෂිප්තව පැවසිය හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියක අණුවලට ප්‍රමාණවත් ශක්තියක් සතුව ඇත් නම් සඵල සංඝට්ටනයකට පසු ඒවාට ශක්ති බාධකයේ ශීර්ෂය වෙත සමීප වී අනතුරු ව වක්‍රයේ දකුණු පසට ගොස් ඵල බවට පරිවර්තනය විය හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියාවක සක්‍රියන ශක්තිය අඩු නම් සඵල/ හිතකර සංඝට්ටනවල භාගය විශාල වන අතර, ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය වැඩි ය. අනෙක් අතට සක්‍රියන ශක්තිය වැඩි නම් සඵල සංඝට්ටනවල භාගය අල්ප වන අතර, ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය අඩු ය. උෂ්ණත්වය වැඩි කළ විට සිදු වන සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව වැඩි වන අතර, ඒ අනුව ඒකක පරිමාවක් තුළ ඒකක කාලයක දී සිදුවන සඵල සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව ද වැඩි වේ. එම නිසා ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි වේ.

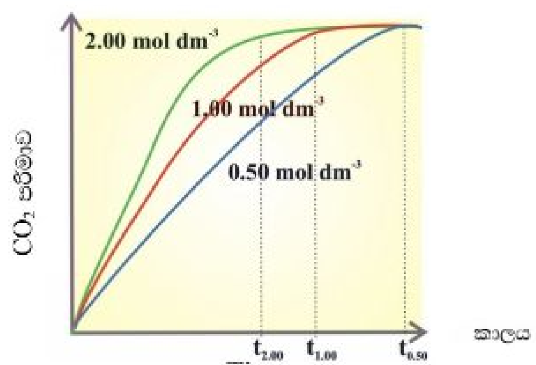
සාන්ද්‍රණයේ බලපෑම්

$A + B \rightarrow$ ඵල ආකාර රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක දී A හා B යන ප්‍රතික්‍රියක අණු (පරමාණු හෝ අයන) එකිනෙක සමග ගැටී ඵල බවට පරිවර්තනය වේ. ගැටීමක් සිදු නොවේ නම්, ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව ශුන්‍ය වේ. ඒකක පරිමාවක අඩංගු අණු සංඛ්‍යාව වැඩි කරන ලද්දේ නම් ඒවා අතර ඝට්ටන වැඩි වන බැවින් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි වේ. මෙහි අර්ථය නම් ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය

වැඩි වූ විට සාමාන්‍යයෙන් ප්‍රතික්‍රියා වේගය වැඩි වන බවයි. ද්‍රව හා වායු සහභාගී වන ප්‍රතික්‍රියාවල ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීම ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි කිරීමට හේතු වේ. ඇතැම් ප්‍රතික්‍රියාවල දී, යම් ප්‍රතික්‍රියකයක සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීමෙන් ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපෑමක් ඇති නොවීමට ඉඩ ඇත. (මේ පිළිබඳ විස්තර මතු කොටසක දී සාකච්ඡා කෙරේ). මේ සාන්ද්‍රණ බලපෑම ආදර්ශනය සඳහා ඝන කැල්සියම් කාබනේට් හා හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ලය අතර ප්‍රතික්‍රියාවක් භාවිතයට ගත හැකි ය.

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

උක්ත ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය අම්ලයේ සාන්ද්‍රණය වෙනස් කිරීමෙන් වෙනස් කළ හැකි ය. (කැල්සියම් කාබනේට් කැබලිවල තරම ද වෙනස් කළ හැකි අතර එය ප්‍රතික්‍රියකවල භෞතික ස්වභාවය යටතට ගැනේ). කැල්සියම් කාබනේට් කැබලි විශාල නම් හා වැඩිපුර තිබේ නම්, ඝනයෙන් අල්ප වූ භාගයක් පමණක් ප්‍රතික්‍රියා වන බව මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ දී නිරීක්ෂණය කරනු ලැබ ඇත. කාලයත් සමඟ හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ලය වැය වන හෙයින් එහි සාන්ද්‍රණය අඩු වන අතර ප්‍රතික්‍රියා වේගය ද අඩු වේ. එබැවින් ද්‍රාවණයේ pH අගය, කැල්සියම් කාබනේට්වල ස්කන්ධයේ අඩු වීම හෝ කාබන් ඩයොක්සයිඩ් පරිමාවේ වැඩි වීම මැනීමෙන් ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව නියාමනය කළ හැකි ය. සෑදෙන එක ම වායුමය විශේෂය කාබන් ඩයොක්සයිඩ් බැවින් පහසු ම නියාමන ක්‍රමය වන්නේ නිදහස් වන එම වායු පරිමාව මැනීම ය. එක්තරා පරීක්ෂණයක දී අප විසින් දන්නා කැල්සියම් කාබනේට් ප්‍රමාණයක්, වෙන වෙන ම 0.50, 1.00 හා 2.00 mol dm^{-3} හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ල ද්‍රාවණවල දන්නා පරිමාවක් $(\sim 100\ cm^3)$ හා ප්‍රතික්‍රියා කරවා කාලයත් සමඟ සෑදෙන කාබන් ඩයොක්සයිඩ් පරිමාව මනින ලද්දේ නම් පහත දැක්වෙන ප්‍රතිඵල නිරීක්ෂණය කළ හැකි වනු ඇත (1.11 රූපය).



1.11 රූපය දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී හයිඩ්රොක්ලෝරික් අම්ල සාන්ද්‍රණය සමඟ $CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(l) + CO_2(g)$ ප්‍රතික්‍රියාව මඟින් නියත CO_2 වායු පරිමාවක් ජනනය වීමට ගත වන කාලයේ විචලනය

ඉහත ප්‍රස්තාරයෙන්, හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ල සාන්ද්‍රණයේ වැඩි වීමත් සමඟ නියත කාබන් ඩයොක්සයිඩ්පරිමාවක් නිපදවීමට ගත වන කාලය අඩු වන බව $(t_{2.00} < t_{1.00} < t_{0.50})$ පෙනී යයි. එනම්, හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ල සාන්ද්‍රණයේ වැඩි වීමත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව වැඩි වේ. මෙසේ ශීඝ්‍රතාව වැඩි වීමට හේතුව සංඝට්ටනවාදයෙන් පැහැදිලි කෙරේ; ඉහළ සාණ්ද්‍රණවල දී ඒකක කාලයක දී $CaCO_3$ හි ඒකක ක්ෂේත්‍රඵලයන් මත සංඝට්ටන වැඩිවන

අතර එමඟින් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි වෙයි. ඉදිරි කොටසක දී මේ පිළිබඳ වඩාත් සවිස්තරව සාකච්ඡා කෙරේ.

වැඩි වන සාන්ද්‍රණයත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා වේගය වැඩි වීම ඉහත විස්තරයෙන් පැහැදිලි කෙරෙන නමුදු ඇතැම් ප්‍රතික්‍රියා වර්ග (බහු පියවර) ආශ්‍රිතව මෙය මෙසේ සිදු නොවන බව සැලකිය යුතු ය. නිදසුනක් ලෙස එකිනෙකට බෙහෙවින් වෙනස් වේගවලින් යුත් පියවර ශ්‍රේණියකින් සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවක් සලකන්න. මෙහි ඇතැම් පියවර වේගයෙන් ද ඇතැම් පියවර සෙමෙන් ද සිදු වේ.

A හා B ප්‍රතික්‍රියක දෙක ප්‍රතික්‍රියා කොට P ඵලය නිපදවීම පහත දී ඇති පියවර දෙකෙන් සිදු වන්නේ යැයි සිතමු.

$$A(aq) \rightarrow X(aq)$$: **සෙමෙන්**

$$B(aq) + X(aq) \rightarrow P$$: **වේගයෙන්**

ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවෙහි සමස්ත ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව, A වලින් X සෑදෙන, **සෙමෙන්** සිදු වන්නා වූ පියවරෙන් පාලනය වන්නේ ය. මෙය ප්‍රතික්‍රියාවක **වේග නිර්ණ පියවර** ලෙස හැඳින්වෙයි.

A වල සාන්ද්‍රණය වැඩි කළ හොත්, ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි පළමු වන පියවරෙහි වේගය වැඩි වන බව පැහැදිලි ය. කෙසේ වුව ද, B වල සාන්ද්‍රණය වැඩි කළ හොත්, දෙවැනි පියවරෙහි වේගය වැඩි වන නමුත් X නිපදවෙන්නා හා ම මේ පියවර ඉතා වේගයෙන් සිදු වන බැවින් සමස්ත ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි එය කිසිදු බලපෑමක් නො කරයි. එබැවින් එවැනි බහු පියවර ප්‍රතික්‍රියාවල දී වේගවත් පියවරට සහභාගි වන යම් ප්‍රතික්‍රියකයක සාන්ද්‍රණයේ වැඩි වීම, ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි කිසිදු බලපෑමක් නො පෙන්වයි. මේ වර්ගයේ ප්‍රතික්‍රියා සඳහා නිදසුන් සමහරක් න්‍යෂ්ටිකාමී ආදේශන ප්‍රතික්‍රියා අතර දක්නට ලැබේ.

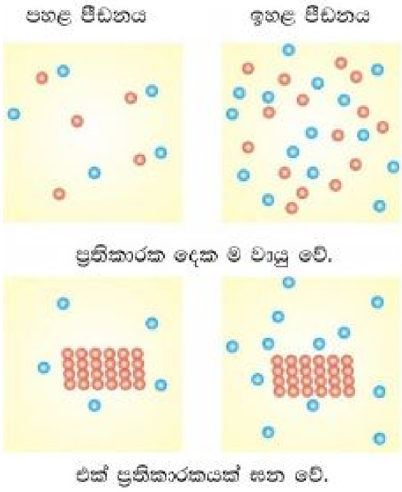
පීඩනයේ බලපෑම්

පීඩනය වැඩි කිරීම, වායුමය ප්‍රතික්‍රියක සහභාගි වන ප්‍රතික්‍රියාවල වේගය වැඩි කරයි. ඝන හෝ ද්‍රව පමණක් සහභාගි වන ප්‍රතික්‍රියාවල වේගය කෙරෙහි පීඩන වෙනසෙහි බලපෑමක් නැත. නිදසුනක් ලෙස හේබර් ක්‍රමයෙන් ඇමෝනියා නිෂ්පාදනය කිරීමේ දී ඉතා ඉහළ පීඩන මඟින් ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව ඉහළ නැංවේ. වායුවක පීඩනය වැඩි කිරීම හා දෙන ලද වායු ස්කන්ධයක සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීම හරියට ම එක ම ආකාර ක්‍රියාවකි. පහත දැක්වෙන පරිදි පරිපූර්ණ වායු සමීකරණය ඇසුරෙන් මෙය අවබෝධ කර ගත හැකි ය.

$$PV = nRT$$

දෙන ලද වායු ස්කන්ධයක් සඳහා ඉහත සමීකරණය මෙසේ ප්‍රතිසංවිධානය කළ හැකි ය:

නියත උෂ්ණත්වයක දී දෙන ලද පරිමාවක් සඳහා $P = \frac{n}{v}RT = CRT$ වේ. නියත උෂ්ණත්වයක දී RT ගුණිතය නියතයක් බැවින් පීඩනය, සාන්ද්‍රණයට අනුලෝමව සමානුපාතික ය. පීඩනය නැංවූ විට වෙන් වෙන් වර්ගවල හෝ එක ම වර්ගයේ හෝ අංශු අතර සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව ද එනයින් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව ද ඉහළ යන බව පැහැදිලි ය. ප්‍රතික්‍රියා වන අණු දෙක ම වායුමය වූ පද්ධති සඳහා සේ ම එකක් වායුමය හා අනෙක ඝන අවස්ථාවේ වූ පද්ධති සඳහා ද මෙය සත්‍ය වේ (1.11රූපය).



1.12 රූපය පීඩනයේ බලපෑම: පීඩනය වැඩි කිරීම වායුමය ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණය වැඩි කරයි.

උෂ්ණත්වයේ බලපෑම

උෂ්ණත්වයේ වෙනස් වීම, ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපාන බව වටහා ගත හැකි ය. අණුවල ශක්තිය පිළිබඳ මැක්ස්වෙල් - බෝල්ට්ස්මාන් ව්‍යාප්තියට අනුව ඉහත විස්තර කළ පරිදි උෂ්ණත්වය වැඩි වන විට ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි වේ. කාමර උෂ්ණත්වය ආසන්නයේ දී සිදු වන බොහෝ ප්‍රතික්‍රියාවල (සියලු ප්‍රතික්‍රියාවල නො වේ) වේගය සෑම 10 ^{o}C උෂ්ණත්ව නැඟීමක් සමග දළ වශයෙන් දෙගුණ වේ. ඇතැම් ප්‍රතික්‍රියා සැබැවින් ම ක්ෂණික ය (ඉතා වේගවත් ය). ද්‍රාවණගත අයනවලින් අද්‍රාව්‍ය ඝනයක් සාදන්නා වූ අවක්ෂේපණ ප්‍රතික්‍රියා හා ද්‍රාවණයේ සිදු වන, අම්ලයකින් ලැබෙන හයිඩ්‍රජන් අයන හා ක්ෂාරයකින් පැමිණෙන හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයන අතර ප්‍රතික්‍රියාව මීට නිදසුන් වේ. මෙයින් එකක් රත් කිරීමෙන් ප්‍රතික්‍රියා වේගයෙහි සැලකිය යුතු හෝ පිළිගත හැකි වෙනසක් සිදු නො වේ.

4 ඒකකයේ (පදාර්ථයේ වායු අවස්ථාව) විස්තර කරන ලද පරිදි පද්ධතියක උෂ්ණත්වය ඉහළ නැංවූ විට එහි අඩංගු අණුවල/අංශුවල මධ්‍යක චාලක ශක්තිය වැඩි වේ. මධ්‍යක චාලක ශක්තිය වැඩි වන විට අංශු වැඩි වේගයකින් චලනය වෙමින් ඒකක කාලයක් තුළ (ඒකක පරිමාවක) ඇති වන සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව වැඩි කරයි. මෙය සඵල ගැටුමක් ඇති කිරීමට ප්‍රමාණවත් ශක්තියක් සහිත (වෙනත් අයුරකින් කිවහොත් සක්‍රියන ශක්තිය ඉක්මවා ඇති) අණු භාගය වැඩි කිරීමට හේතු වේ. මේ සාධක දෙක ම ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි කරයි. එහෙයින් උෂ්ණත්වයේ වැඩි වීමත් සමඟ සියලු (බොහෝ) ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතාව වැඩි වේ. මේ පිළිබඳ වැඩි විස්තර පසු කොටසක දී විස්තර කරනු ලැබේ. මීට විලෝම වශයෙන් උෂ්ණත්වයේ අඩු වීමත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතාව අඩු වන්නේ ය. නිදසුනක් ලෙස ශීතනය, බැක්ටීරියාවල ගුණනයට හේතු වන ජෛව රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල වේගය අඩු කිරීමෙන් ආහාරවල බැක්ටීරියා වර්ධන වේගය අඩු කිරීමට යොදා ගනී.

මෙයට අමතරව, එකකට වැඩි ප්‍රතික්‍රියා ගණනක් සිදු වීමට ඉඩ ඇති පද්ධතිවල එකිනෙකට වෙනස් ප්‍රතික්‍රියා තත්ත්ව යටතේ දී එක ම ප්‍රතික්‍රියකවලට වෙනස් ඵල නිපදවිය හැකි ය. උදාහරණයක් ලෙස 100 ^{o}Cක පමණ උෂ්ණත්වයක් යටතේ දී තනුක සල්ෆියුරික් අම්ලය ඇති විට එතනෝල්, ඩයිඑතල් ඊතර් බවට පරිවර්තනය වේ.

$$2CH_3CH_2OH(aq) \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3(aq) + H_2O(l)$$

එහෙත් 180 °C දී මීට සම්පූර්ණයෙන් වෙනස් ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වී ප්‍රධාන ඵලය ලෙස එතීන් (එතිලීන්) නිපදවයි.

$$CH_3CH_2OH(aq) \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_4(g) + H_2O(l)$$

ප්‍රතික්‍රියකවල භෞතික ස්වභාවය

ප්‍රතික්‍රියක අණු දෙකක් අතර එක ම ද්‍රව කලාපය තුළ සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවක් සලකන්න. ප්‍රතික්‍රියක දෙක ම හෝ ඉන් එකක් හෝ ඝනයක් වන විට, නොඑසේ නම් ඒවා අමිශ්‍ර්‍ය වෙන් වෙන් ද්‍රාවණ කලාපවල පවතින විට ඒවා අතර සංඝට්ටන සිදු වීමේ සංඛ්‍යාතයට වඩා වැඩි සංඛ්‍යාතයකින් මෙහි දී ප්‍රතික්‍රියක අණු එකිනෙක සමග ගැටේ. ප්‍රතික්‍රියක අණු සමජාතීය ද්‍රාවණයක ඒකාකාරී ලෙස පැතිරී ඇතොත්, ඒකක කාලයක දී ඒකක පරිමාවක් තුළ සිදුවන සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව, සාන්ද්‍රණය හා උෂ්ණත්වය මත රඳා පවතී. විෂයජාතිය ප්‍රතික්‍රියාවක දී ප්‍රතික්‍රියක වෙනස් කලාප තුළ (ඝන/ වායු) ඇති අතර ප්‍රතික්‍රියක අතර සංඝට්ටන ඇති වන්නේ කලාප දෙක අතර අතුරු මුහුණතේ දී පමණි. ඒකක කාලයක දී ඒකක පරිමාවක් තුළ ඇතිවන ගැටුම් සංඛ්‍යාව සමජාතිය පද්ධතිවලට සාපේක්ෂව සැලකිය යුතු තරමින් අඩු වේ. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව ද අඩු වේ. සාමාන්‍යයෙන් ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතාව වායු අවස්ථාව > ද්‍රව අවස්ථාව > ඝන අවස්ථාව යන ආකාරයෙන් භෞතික ස්වභාවය මත රැඳී පවතී. විෂමජාතිය ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව වඩා සංඝනීභූත කලාපයේ පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය මත රැඳී පවතී.

මෝටර් වාහන එංජින්වල ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලයේ බලපෑම ප්‍රයෝජනයට ගැනේ. එක් එක් සිලින්ඩරය තුළට විදිනු ලබන පෙට්‍රල් පුලිඟු පේනුවෙන් හට ගන්නා පුළිඟුම්වලින් දල්වා දහනයට භාජන කෙරේ. පෙට්‍රල් සිලින්ඩරය තුළට පෙට්‍රල් විදිනු ලබන්නේ අන්වීක්ෂීය බිඳිති වශයෙනි. එම ස්වරූපයේ දී එහි පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය වඩා විශාල වන අතර දහරක් ලෙස සිලින්ඩරය ඇතුළු කිරීමේ දීම වඩා වැඩි වේගයෙන් දහනය විය හැකි ය. එපරිද්දෙන් ම කුඩා කොටස් බවට වෙන් කරන ලද යකඩ සෙමෙන් දහනය විය හැකි (හෝ කොහෙත් ම දහනය විය නො විය හැකි) මුත් දැල්ලක් තුළට ඉසිනු ලැබූ යකඩ ධූලි ප්‍රචණ්ඩ ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු කරයි.

ප්‍රතික්‍රියක සැලකූ කල, සියුම් ලෙස කුඩු කරන ලද ඝනයක් ඒ ස්කන්ධයෙන් ම යුත් තනි කැබැල්ලකට වඩා වේගයෙන් ප්‍රතික්‍රියා කරයි. ඒ තනි කැබැල්ලේ පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලයට වඩා වැඩි පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලයක් කුඩු කරන ලද ඝනයට ඇති නිසා ය.

විද්‍යාගාරයේ ඔබ විසින් සිදු කරනු ලබන කැල්සියම් කාබනේට් හා හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ලය අතර ප්‍රතික්‍රියාව මෙයට උදාහරණයකි. කුඩු ලෙස ඇති කැල්සියම් කාබනේට්, ඒ ස්කන්ධයෙන් ම යුත් කිරිගරුඬ හෝ හුනුගල් කැබලිවලට වඩා වේගයෙන් තනුක හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ලය සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කරන බව ඔබට නිරීක්ෂණය කළ හැකි ය.

හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්හි උත්ප්‍රේරිත වියෝජනයේ දී ඝන මැංගනීස් (IV) ඔක්සයිඩ් බොහෝ විට උත්ප්‍රේරකයක් ලෙස භාවිතයට ගැනේ. උත්ප්‍රේරකය කුඩක් ලෙස ඇති විට, ඒ උත්ප්‍රේරක ස්කන්ධය ම කණිකා ලෙස ඇති විට දී වඩා වැඩි වේගයෙන් ඔක්සිජන් නිදහස් වේ.

මැග්නීසියම් ලෝහය හා තනුක හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ලය අතර ප්‍රතික්‍රියාවේ දී මැග්නීසියම් පරමාණු හයිඩ්‍රජන් අයන සමඟ සංඝට්ටනය වේ. මෙහි දී ද ලෝහයේ පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපාන්නේ ය. සියුම් මැග්නීසියම් කුඩු මැග්නීසියම් පටියට වඩා වැඩි වේගයෙන් හයිඩ්‍රජන් වායුව නිදහස් කරයි.

ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි ප්‍රතික්‍රියකවල භෞතික ස්වභාවය පමණක් නොව ඒවායේ රසායනික බන්ධනවල ස්වභාවය ද ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපායි.

පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියා දෙක සලකන්න.

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ ………… (a)
$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$ ………… (b)

මෙහි (a) ප්‍රතික්‍රියාව (b) ප්‍රතික්‍රියාවට වඩා වේගවත් ය. ඊට හේතුව (a) ප්‍රතික්‍රියාවේ දී එක් $N = O$ බන්ධනයක් පමණක් බිඳිය යුතු වීමත් (b) ප්‍රතික්‍රියාවේ දී $C - H$ බන්ධන හතරක් බිඳිය යුතු වීමත් ය. පහත දැක්වෙන්නේ තවත් ප්‍රතික්‍රියා යුගලකි.

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ ………… (c)
$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ ………… (d)

NOහි බන්ධනය, COහි බන්ධනයට වඩා දුබල බැවින් NOහි බන්ධනය වඩා පහසුවෙන් බිඳේ. එබැවින් (c) ප්‍රතික්‍රියාවට වඩා වේගවත් ය.

ද්‍රාවකයේ බලපෑම

ද්‍රාව්‍ය අංශුවල ප්‍රතික්‍රියා වේගය කෙරෙහි ද්‍රාවකයේ ස්වභාවය ද බලපාන්නේ ය. විවිධ ද්‍රාවක තුළ දී එක ම ප්‍රතික්‍රියාව වෙනස් වේගවලින් සිදුවන අතර එය භාවිතා කල ද්‍රාවකයේ ධ්‍රැවියතාව මත රඳා පවතී.

ප්‍රතික්‍රියා වේග නිර්ණය කිරීමෙහිලා ද්‍රාවක දුස්ස්‍රාවිතාව ද වැදගත් ය. අධික ලෙස දුස්ස්‍රාවී ද්‍රාවක තුළ දී දිය වූ අංශුවල ව්‍යාප්ත වීම දුස්ස්‍රාවිතාව අඩු ද්‍රාවක තුළ දීට වඩා සෙමෙන් සිදු වේ. එබැවින් එවැනි ද්‍රාවක තුළ දී ඒකක කාලයක දී ඒකක පරිමාවක් තුළ සිදු වන අංශුවල සංඝට්ටන සංඛ්‍යාතය ද අඩු ය. මේ නිසා ද්‍රාවකයේ දුස්ස්‍රාවිතාව වැඩි වීමත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාවඅඩු වෙයි.

උත්ප්‍රේරකවල බලපෑම

උත්ප්‍රේරකයක් යනු සමස්ත රසායනික වෙනසකට භාජන නො වී ප්‍රතික්‍රියාවක මාර්ගය වෙනස් කරමින් හා ප්‍රතික්‍රියා වේගය වැඩි කරමින් ඊට සහභාගි වන ද්‍රව්‍යයකි. නිදසුනක් ලෙස $CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$ යන ප්‍රතික්‍රියාව කාමර උෂ්ණත්වයේ දී ඉතා සෙමෙන් සිදු වන්නක් වන අතර, උත්ප්‍රේරකයක් ඇතුළු කිරීමෙන් එහි ශීඝ්‍රතාව වැඩි කළ හැකි ය. මීට අමතරව උත්ප්‍රේරකයක් නැති විට දීමට වඩා උත්ප්‍රේරකයක් හමුවේ දී හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල වියෝජනය වේගයෙන් සිදු වේ. බොහෝ උත්ප්‍රේරක යම් ප්‍රතික්‍රියාවකට සුවිශේෂ වන බැවින්, සිදු වීමට ඉඩ ඇති ප්‍රතික්‍රියා කිහිපයක් අතුරින් එකක පමණක් වේගය වැඩි කිරීමෙන් ඒවා බොහෝ විට ප්‍රතික්‍රියා ඵලය නිර්ණය කරන්නේ ය. උත්ප්‍රේරකයක් සහිතව සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවක දී ඇතැම් විට ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණයේ වැඩි වීම ප්‍රතික්‍රියා වේගය වැඩි නොකිරීමට ඉඩ ඇත. නිදසුනක් ලෙස, ද්‍රාවණ මාධ්‍යයේ ඉහළ සාන්ද්‍රණයකින් යුත් ප්‍රතික්‍රියක සහිතව සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවක් ම, සියුම්ව කුඩු කරන ලද ඝන උත්ප්‍රේරකයකට අල්ප ප්‍රමාණයක් යෙදූ විට උත්ප්‍රේරක පෘෂ්ඨය සම්පූර්ණයෙන් ම ප්‍රතික්‍රියක අංශුවලින් වැසී යයි. මෙවිට උත්ප්‍රේරකය එහි උපරිම ශක්‍යතාවෙන් ක්‍රියාත්මකව පවතින බැවින් ද්‍රාවණ සාන්ද්‍රණය තවදුරටත් වැඩි කිරීම ප්‍රතික්‍රියා වේගය කෙරෙහි බලපෑමක් නො කරයි. ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි මේ ආචරණවල බලපෑම හා ප්‍රතික්‍රියා යන්ත්‍රණ පිළිබඳ වැඩි දුර විස්තර වෙන ම කොටසක සාකච්ඡා වේ.

1.7 ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණය උචිත ලෙස හැසිරවීමෙන් ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය පාලනය කිරීම

1.7.1 ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය ප්‍රකාශ කිරීම: මධ්‍යක, යම් මොහොතක දී (තත්කාල) හා ආරම්භයේ දී වේග

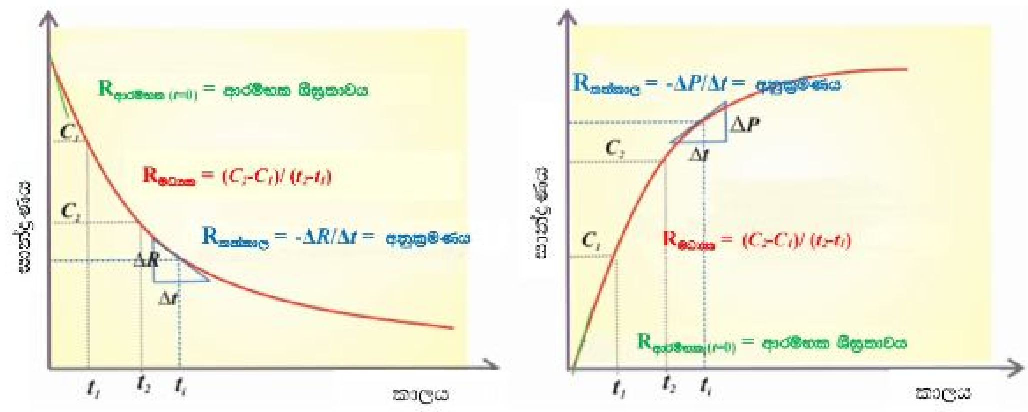
ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි ප්‍රතික්‍රියාවක් ඉදිරියට සිදු වත් ම වේගය වෙනස් වෙයි. A හා B අතර වායු කලාපයේ සිදු වන පහත දැක්වෙන කල්පිත ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$$

හැම A අණුවකට ම B අණුවක් ප්‍රතික්‍රියා කරන අතර එබැවින් [A] හා [B] සමාන වේගයෙන් අඩු වේ. එබැවින් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

298 K දී සංවෘත බඳුනක් තුළ දන්නා [A] කින් ප්‍රතික්‍රියාව අරඹා එකතු කිරීමට පසු තත්පර 10 කාලාන්තරවල දී A සාන්ද්‍රණය මනින ලද්දේ යැයි සිතමු. මින් ලද ප්‍රතිඵල 1.13 රූපයේ දැක්වෙන පරිදි ප්‍රස්තාරගත කළ හැකි ය. කාලයත් සමඟ *ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය අඩු වන* බැවින් ප්‍රතික්‍රියාවේ ප්‍රගතියත් සමඟ එහි වේගය *අඩු වෙයි* (A අණු ප්‍රතික්‍රියා කරන විට, සඵල සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව අඩුවන අතර එනයින් ශීඝ්‍රතාව ද අඩු වෙයි). කාලයට එරෙහිව ඵල සාන්ද්‍රණය අප විසින් ප්‍රස්තාරගත කරන ලද්දේ නම් ප්‍රතිඵල වන්නේ විලෝම වක්‍රයයි. කාලය සමඟ සාන්ද්‍රණයේ ප්‍රස්තාරය අනුසාරයෙන් පහත දැක්වෙන තෙවැදෑරුම් ශීඝ්‍රතා අර්ථ දැක්විය හැකි ය.



(a) (b)

1.13 රූපය මධ්‍යක, යම් මොහොතක දී හා ආරම්භක වේගවල අර්ථ දැක්වීම් හා ප්‍රස්තාරික නිරූපණ: (a) ප්‍රතික්‍රියක ආශ්‍රිත වේග වෙනස (b) ඵල සඳහා වේග වෙනස. වේග ප්‍රමාණයේ සලකුණ සෘණ වන බවත් (බෑවුම සෘණ බැවින්) ඵල සඳහා වේගයේ සලකුණ ධන බවත් සලකන්න. එබැවින් ගණනය කිරීම්වල දී ප්‍රතික්‍රියක වැය වීමේ ශීඝ්‍රතාව (-1)න් ගුණ කෙරේ.

මධ්‍යක වේගය

දෙන ලද කාල පරිච්ඡේදයක් **මධ්‍යක වේගය** යනු වක්‍රය දිගේ ලක්ෂ්‍ය දෙකක් සම්බන්ධ කරන රේඛාවේ බෑවුමයි. 100s කාලාන්තරයේ දී මධ්‍යක වේගය ලබා ගනුයේ කලාන්තරය තුළ සාන්ද්‍රණ වෙනස ගත වූ කාලයෙන් බෙදීමෙනි. නිදසුනක් ලෙස $C_1 = 3.50 \times 10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$ හා $C_2 = 0.50 \times 10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$ නම්,

$$\text{වේගය}_{\,0\text{-}100} - \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta \text{t}} = -\frac{[0.50 \times 10^{-5} - 3.50 \times 10^{-5}]\ \text{mol dm}^{-3}}{[100-0]\text{s}} = 3.0 \times 10^{-7}\ \text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$$

ප්‍රතික්‍රියාවේ පළමු 100 s තුළ තත්පරයට $3.0 \times 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}$ මධ්‍යක වේගයන් [A] අඩු වන බව මින් පෙන්නුම් කෙරේ. කෙසේ වුව ද වක්‍රය දිගේ ඕනෑ ම ලක්ෂ්‍යක දී වේගය $3.0 \times 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ වන බවක් මින් නො හැඟවේ. කාලයත් සමඟ වක්‍රයේ බෑවුම අඩු වන බවත්, එහෙයින් (මධ්‍යක) වේගය ද අඩු විය යුතු බවත් අපට පහසුවෙන් අවබෝධ කර ගත හැකි ය.

මෙහි තේරුම නම් කෙටි පරතර ඇතුළත ශීඝ්‍රතාව මධ්‍යක අගයට වඩා අඩු හෝ වැඩි විය හැකි බව ය. ඉහත නිමානයේ දී 100 s මුළු කාලාන්තරය තුළ [A] හි අඩු වීමෙන් ඕනෑම වඩා කෙටි කාලාන්තරයක් තුළ ශීඝ්‍රතාව පෙන්නුම් නොකෙරේ. වඩා කෙටි කාලාන්තර දෙකක් තුළ මධ්‍යක වේග අප විසින් ගණනය කරන ලද්දේ නම් මේ ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතා වෙනස පැහැදිලි වෙයි. නිදසුන් ලෙස පළමු 10 s තුළ $C_1 = 3.50 \times 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$ හා $C_2 = 3.00 \times 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$ වී නම් මධ්‍යක වේගය පහත දැක්වෙන පරිදි වේ.

$$\text{වේගය}_{\,0\text{-}10} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta \text{t}} = -\frac{[3.00 \times 10^{-5} - 3.50 \times 10^{-5}]\ \text{mol dm}^{-3}}{[10-0]\text{s}} = 5.0 \times 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

එසේ ම, $50 - 60\ \text{s}$ කාලාන්තරයේ දී $C_1 = 1.00 \times 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$ හා $C_2 = 0.75 \times 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$ වී නම් මධ්‍යක වේගය මෙසේ වෙයි.

$$\text{වේගය}_{\,50\text{-}60} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta \text{t}} = -\frac{[0.75 \times 10^{-5} - 1.00 \times 10^{-5}]\ \text{mol dm}^{-3}}{[60-50]\ \text{s}} = 2.50 \times 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

යම් මොහොතක දී වේගය (තත්කලා වේගය)

සලකනු ලබන කාලාන්තරයක් සඳහා නියතයක් වන මධ්‍යක වේගය, කිසියම් මොහොතක දී ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය පෙරැයීම සඳහා යොදා ගත නො හැකි ය. එබැවින් කිසියම් මොහොතක දී වේගය ප්‍රකාශ කිරීම සඳහා තත්කාල වේගය යොදා ගැනේ. කිසියම් මොහොතක දී ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය **තත්කාල වේගය** යනුවෙන් හැඳින්වේ. වේග වක්‍රයෙහි යම් ලක්ෂ්‍යකට අඳින ලද ස්පර්ශකයේ බෑවුමෙන් අදාළ මොහොතේ දී ප්‍රතික්‍රියාවේ තත්කාල වේගය ලැබේ.

උදාහරණයක් සඳහා, 50.0 s දී තත්කාල වේගය

මෙය ගණනය කිරීම සඳහා 50.0 s දී වක්‍රය සඳහා අඳින ලද ස්පර්ශකයේ බෑවුම ගණනය කළ යුතු ය. සලකන ලද අදාළ ලක්ෂ්‍යයන් වන්නේ $(65, 1.25 \times 10^{-5})$ සහ $(35, 0.75 \times 10^{-5})$

$$\text{වේගය}_{\,50} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{[(0.75 - 1.25) \times 10^{-5}]\ \text{mol dm}^{-3}}{[65-35]s} = 1.70 \times 10^{-7} \text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

තත්කාල වේගය, මධ්‍යක වේගයෙන් වෙනස් වන බව මින් ඉතා පැහැදිලි ය. සාමාන්‍යයෙන් *ප්‍රතික්‍රියා වේගය* යන්න අප භාවිත කරන්නේ *තත්කාල වේගය* හැඟවීමට ය.

ආරම්භක වේගය

ආරම්භක වේගය යනු ප්‍රතික්‍රියක මිශ්‍ර කරන ලද මොහොතේ දී (එනම් $t = 0$ දී) තත්කාල වේගයයි. ආරම්භක වේගය ගණනය කරනු ලබන්නේ $t = 0$ දී (1.13 රූපය) වක්‍රයට අඳින ලද ස්පර්ශකයේ අනුක්‍රමයෙනි. රසායනික චාලක විද්‍යාවේ අනෙකුත් පරාමිති නිර්ණය කිරීම සඳහා සාමාන්‍යයෙන් ආරම්භක වේග මැනීම සිදු කරනු ලැබේ.

ප්‍රතිවර්ත්‍ය ප්‍රතික්‍රියාවල දී ආරම්භක වේග භාවිතය යම්යම් සංකූලතා මතු කරයි. ප්‍රතික්‍රියාවක් ඉදිරි දිශාවට (ප්‍රතික්‍රියක→ඵල) සිදු වත් ම ඵලය වැඩි වේ. මෙය පසු ප්‍රතික්‍රියාව (ඵල → ප්‍රතික්‍රියක) වඩා වේගයෙන් සිදු වීමට හේතු වේ. සමස්ත (ශුද්ධ) වේගය සෙවීම සඳහා අප ඉදිරි හා පසු ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාවල වෙනස ගණනය කළ යුතු ය. එහෙත් ආරම්භක වේගය සෙවීමේ දී $t = 0$ වන අතර ඵල සාන්ද්‍රණය නොගිණිය හැකි ය. එබැවින් පසු ප්‍රතික්‍රියාව නිමානය කිරීම් කෙරෙහි බලපෑමක් නො කරයි.

එබැවින් සරලව ගත හොත් ආරම්භක වේගය හෙවත් $t = 0$ දී තත්කාල වේගය පවතිනුයේ, ප්‍රතික්‍රියක මිශ්‍ර කළ වහා ඵල රැස් වීමට ප්‍රථමයෙනි.

1.7.2 ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි සාන්ද්‍රණයේ බලපෑම

වේග නියමය

සඵල සංඝට්ටනවල සංඛ්‍යාතය ප්‍රතික්‍රියා වේගය පාලනය කරන බව ඉහත කොටසින් අපි දැනගනිමු. වැඩි සඵල සංඝට්ටන සංඛ්‍යාවක් යනු වැඩි ශීඝ්‍රතාවකි. අණු අතර සංඝට්ටනවල සංඛ්‍යාතය වැඩි කෙරෙන ක්‍රම දෙකකි. ඒ දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී නියත පරිමාවක අඩංගු අණු සංඛ්‍යාව වැඩි කිරීම හෝ උෂ්ණත්වය වැඩි කිරීමෙන් ඒවායේ චාලක ශක්තිය වැඩි කිරීම වේ. නියත පරිමාවක අඩංගු අණු සංඛ්‍යාව වැඩි කිරීම යනු සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීමයි.

ඉහත දක්වන ලද පරිදි ද්‍රව හා වායු සම්බන්ධ වන බොහෝ ප්‍රතික්‍රියාවල ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීමේ දී ප්‍රතික්‍රියා වේගය වැඩි වේ. ඒ සංඝට්ටනවල සංඛ්‍යාතයවැඩි කිරීම නිසාය. සමහර අවස්ථාවල දී එක් ප්‍රතික්‍රියකයක සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීම ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපෑමක් නොකරන අතර හැම විට ම ප්‍රතික්‍රියකයක සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කිරීම ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාවදෙගුණ නො කරයි. ඒ නිසා යම් යම් ආකෘති ඇසුරෙන් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව, සාන්ද්‍රණය මත යැපීමේ ලක්ෂණය ප්‍රමාණාත්මකව අවබෝධ කර ගැනීම අවශ්‍ය ය.

පහත දැක්වෙන සරල ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$A \rightarrow B$$

අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} \propto [A]$$

$$\therefore \text{ශීඝ්‍රතාව} = k[A]$$

මෙහි ***k*** **යන සමානුපාතික නියතය "වේග නියතය"** නම් වේ. ඉහත ප්‍රකාශනය $A \rightarrow B$ ප්‍රතික්‍රියාවේ **"වේග නියම ප්‍රකාශනය හෝ වේග නියමය"** නම් වේ. මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව A වල සාන්ද්‍රණයට සමානුපාතික බව අපට පැවසිය හැකි ය. A සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කිරීම වේගය දෙගුණ කරන අතර අපට වේග නියමය මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A]^1 = k[A]$$

පහත දැක්වෙන වියෝජන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$NH_4NCO(aq) \rightarrow (NH_2)_2CO(aq)$$

ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවෙහි ශීඝ්‍රතාව $NH_4NCO(aq)$ සාන්ද්‍රණයේ වර්ගයට සමානුපාතික බව පරීක්ෂණාත්මකව සොයා දැන ඇත්තේ ය. එනම් $NH_4NCO(aq)$ සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කළ විට ශීඝ්‍රතාව සිව් ගුණ වේ. එබැවින් මේ ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා වේග නියමය මෙසේ ලිවිය හැකි ය:

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k[NH_4NCO(aq)]^2$$

ඉහත ප්‍රකාශනය අනුව වේග නියමය කොටස් තුනකින් සමන්විත වන බව පෙනේ.

k**: වේග නියතය;** දෙන ලද ප්‍රතික්‍රියාවක වේග නියතයට සංඛ්‍යාවක් හා (අදාළ) ඒකක ඇත. විවිධ ප්‍රතික්‍රියාවල වේග නියතය එකිනෙකට වෙනස් ය. එක ම ප්‍රතික්‍රියාවක වුව ද එය විවිධ උෂ්ණත්වවලදී වෙනස් ය.

$[NH_4NCO(aq)]$: ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණය; එක් ප්‍රතික්‍රියකයකට වඩා පවතින විට, ඉන් එකක්, කිහිපයක් හෝ සියල්ල ම හෝ සමීකරණයට ඇතුළත් විය හැකි ය. ඇතැම් විට එක් ප්‍රතික්‍රියකයක් හෝ වැඩි ගණනක් වේග නියමයට ඇතුළත් නොවිය හැක්කේ ය.

2: එක් එක් ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධ පෙළ; බොහෝ විට මෙය 1, 2 වැනි පූර්ණ සංඛ්‍යාවක් වුව ද සමහර විට භාගයක් වුව ද විය හැකි ය. පෙළ 1 නම් එය වේග නියම ප්‍රකාශනයේ ලියනු නො ලැබේ. ප්‍රතික්‍රියාවක පෙළ 2ට වඩා වැඩි වීමට ද පිළිවන. එහෙත් ඒ පිළිබඳව මෙහි දී සාකච්ඡා නො කෙරේ.

පහත දී ඇති ප්‍රතික්‍රියා සඳහා පරීක්ෂණාත්මක ව නිර්ණය කරන ලද වේග නියම මෙසේ ය:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g) : \quad \text{ශීඝ්‍රතාව} = k[NO(g)]^2[O_2(g)]$$
$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g) : \quad \text{ශීඝ්‍රතාව} = k[NO_2(g)]^2$$

A හා B ප්‍රතික්‍රියක අතර පහත දැක්වෙන පරිදි සාමාන්‍යකරණය කරන ලද ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$aA + bB \rightarrow \text{ඵල}$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා වේග නියමය පහත දී ඇති පරිදි ලිවිය හැකි ය:

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = \boldsymbol{k}\,[A]^x[B]^y$$

මේ නිදසුනෙන් පෙන්නුම් කෙරෙන පරිදි Aවල හා Bවල සාන්ද්‍රණ ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි කෙසේ බලපාන්නේ දැයි පෙන්වනු පිණිස ඒවා x හා y යන යම් බලයකට නැංවිය යුතු ය. මේ බල, ප්‍රතික්‍රියාවේ A හා B **අනුබද්ධ පෙළ** යනුවෙන් හැඳින්වේ. $(x + y)$ වලට ප්‍රතික්‍රියාවේ **සමස්ත පෙළ** යැයි කියනු ලැබේ.

එනම්, යම් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක වේග නියම ප්‍රකාශනයේ ප්‍රතික්‍රියවල සාන්ද්‍රණ පද නංවා ඇති බලවල ඓක්‍යය එහි සමස්ත පෙළ වේ.

A අනුබද්ධ ප්‍රතික්‍රියා පෙළ 0 (ශුන්‍ය) නම්, එහි අර්ථය වන්නේ A වල සාන්ද්‍රණය ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බල නොපාන බවයි. ගණිතානුකූලව ශුන්‍ය බලයට නංවන ලද ඕනෑ ම සංඛ්‍යාවක් 1ට සමාන වේ. අදාළ සාන්ද්‍රණ පදය වේග සමීකරණයෙන් ඉවත් වන්නේ එබැවිනි.

එබැවින්, වේග නියමය යනු, රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක තුලිත රසායනික සමීකරණයෙන් දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියා කරන විශේෂවල ස්ටොයිකියෝමිතික සංගුණකවල සමාන වන හෝ සමාන නො වන යම් බලයකට නංවන ලද ඒ ඒ ප්‍රතික්‍රියකයේ මවුලික සාන්ද්‍රණ ඇසුරෙන් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව ප්‍රකාශ කරන්නා වූ ප්‍රකාශනයයි.

නිරීක්ෂිත වේග නියම ඇති ප්‍රතික්‍රියා සඳහා නිදසුන් කිහිපයක් හදාරමින්, ඒවායේ පෙළ පිළිබඳව සලකා බලමු. හයිඩ්‍රජන් වායුව, NO වායුව සමග මෙසේ ප්‍රතික්‍රියා කරයි.

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$$

මෙහි වේග නියමය මෙසේ යඃ

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k[NO(g)]^2\,[H_2(g)]$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාව NO අනුබද්ධයෙන් දෙවැනි පෙළ වේ. තුලිත සමීකරණයේ හයිඩ්‍රජන්වල ස්ටොයිකියෝමිතික සංගුණකය 2 වුව ද ප්‍රතික්‍රියාව H_2 අනුබද්ධ ව පළමු වන පෙළ වේ. ප්‍රතික්‍රියාවේ සමස්ත වශයෙන් තුන් වැනි පෙළ වේ.

නයිට්‍රජන් මොනොක්සයිඩ් හා ඕසෝන් අතර ප්‍රතික්‍රියාව මෙසේ ය.

$$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

මෙහි වේග නියමය නම්,

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k[NO(g)]\,[O_3(g)]$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාව NO අනුබද්ධයෙන් පළමු පෙළ ද O_3 අනුබද්ධයෙන් පළමු පෙළ ද වන අතර එහි සමස්ත වශයෙන් දෙවැනි පෙළ වේ.

පහත දැක්වෙන පරිදි 2-බ්‍රෝමෝ-2-මෙතිල්ප්‍රොපේන් (2-bromo-2-methylpropane) ජලවිච්ඡේදනය වේ.

$$(CH_3)_3CBr(l) + H_2O(l) \rightarrow (CH_3)_3COH(l) + HBr(aq)$$

මෙහි වේග නියමය මෙසේ ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k[(CH_3)_3CBr(l)]$$

උක්ත ප්‍රතික්‍රියාව 2-බ්‍රෝමෝ-2-මෙතිල්ප්‍රොපේන් අනුබද්ධව පළමු පෙළ වේ. තුලිත සමීකරණයෙහි ජලයේ ස්ටොයිකියෝමිතික සංගුණකය 1 වුව ද ප්‍රතික්‍රියාව ජලය අනුබද්ධව ශුන්‍ය පෙළ වේ. ජලය ද එහි ප්‍රතික්‍රියකයක් බව දැක්වීම අවශ්‍ය නම් අපට වේග නියමය මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k[(CH_3)_3CBr(l)]\,[H_2O(l)]^0$$

සමස්ත වශයෙන් මෙය පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවකි.

ඉහත නිදසුන්වලින් වැදගත් කරුණක් ඉස්මතු වේ.

ඕනෑ ම ප්‍රතික්‍රියාවක වේග නියමය ඊට අදාළ තුලිත රසායනික සමීකරණය දෙස බලා පෙරයිය නො හැකි ය; එය පරීක්ෂණාත්මකව නිර්ණය කළ යුත්තකි. වේග නියතය උචිත ඒකක සහිත සංඛ්‍යාවක් වන්නේ වී නමුත් පොදුවේ වේග නියමයක් විස්තර කරන විට අපි එය සාමාන්‍යයෙන් k ලෙස ලියමු. එහෙත් ඕනෑ ම අගයක් එක්තරා උෂ්ණත්වයක දී ඒ සඳහා සත්‍ය විය හැකි ය.

ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය හැම විට ම ප්‍රකාශ කෙරෙනුයේ mol dm^{-3} s^{-1} ඒකක ඒකක ඇසුරෙනි. ප්‍රතික්‍රියා *ශූන්‍ය පෙළ, පළමු පෙළ, දෙවැනි පෙළ* ආදි වශයෙන් වර්ගීකරණය කළ හැකි ය. කාලය තත්පරවලින් මනින ලද්දේ යැයි උපකල්පනය කරමින් *වේගයේ නියතයේ ඒකක* පහත දැක්වෙන පරිදි ව්‍යුත්පන්න කළ හැකි ය.

ශූන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියා

A → ඵල යන ප්‍රතික්‍රියාව සලකමු.

ප්‍රතික්‍රියාව ශූන්‍ය පෙළ නම්, වේග නියමය මේ යඃ

$$\text{වේගය} = k$$

එබැවින් kහි ඒකක වේගයෙහි ඒකක ම වේ. එනම්, mol dm^{-3} s^{-1} වේ.

පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියා

A →ඵල යන ප්‍රතික්‍රියාව සලකමු.

ප්‍රතික්‍රියාව **පළම වැනි** පෙළ නම්, වේග නියමය මේ යඃ

$$\text{වේගය} = k\,[\mathrm{A}]$$

$$k\text{හි ඒකක;} = \text{වේගය}/[\mathrm{A}] = \frac{\mathrm{mol\,dm^{-3}s^{-1}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}} = \mathbf{s^{-1}}$$

දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියා

A →ඵල හෝ A + B → ඵල ප්‍රතික්‍රියා සලකන්න. ප්‍රතික්‍රියාව දෙවැනි පෙළ නම් වේග නියමය පහත පරිදි වේ.

ප්‍රතික්‍රියාව **දෙවැනි** පෙළ නම්, වේග නියමය මේ යඃ

$$\text{වේගය} = k\,[\mathrm{A}]^2 \text{ හෝ } \text{වේගය} = k\,[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

$$\mathrm{k}\text{හි ඒකක} = \text{වේගය}/\,[\mathrm{A}]^2 = \frac{\mathrm{mol\,dm^{-3}s^{-1}}}{\mathrm{mol^2\,dm^{-6}}} = \mathrm{mol^{-1}\,dm^3s^{-1}}.$$

නිදසුන 1.8

පහත දී ඇති සමීකරණයට අනුව මෙතිල් ඇසිටේට්, හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයන සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කරයි.

$$CH_3COOCH_3(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + CH_3OH(aq)$$

මීට අදාළ වේග නියමය මෙසේ ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[CH_3COOCH_3(aq)][OH^-(aq)]$$

එක් එක් ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධයෙන් ප්‍රතික්‍රියාවේ පෙළ හා ප්‍රතික්‍රියාවේ සමස්ත පෙළ කුමක් ද?

පිළිතුර

වේග නියමයේ එක් එක් සාන්ද්‍රණ පදයේ දකුණු පස උඩු පෙළක් නැති බැවින් ඒ එක එකක් අනුබද්ධයෙන් ප්‍රතික්‍රියාව CH_3COOCH_3 අනුබද්ධව පළමු පෙළ ද OH^- අනුබද්ධව පළමු පෙළ ද වේ. එහි සමස්ත පෙළ 2(1+1=2) වේ.

උදාහරණ ලෙස පහත දී ඇති ප්‍රතික්‍රියාවල පරීක්ෂණාත්මකව නිර්ණය කරන ලද වේග නියම කෙරෙහි සැලකිල්ල යොමු කරමු.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g) : \qquad \text{ශීඝ්‍රතාව} = k[NO(g)]^2[O_2(g)]$$

ප්‍රතික්‍රියාව NO (g) අනුබද්ධයෙන් දෙවැනි පෙළ ද O_2 (g) අනුබද්ධයෙන් පළමු පෙළ ද වේ. ප්‍රතික්‍රියාවේ සමස්ත පෙළ 3 වේ.

$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g) : \qquad \text{ශීඝ්‍රතාව} = k[NO_2(g)]^2$$

ප්‍රතික්‍රියාව NO_2 (g) අනුබද්ධව දෙ වැනි පෙළ ද CO (g) අනුබද්ධව ශූන්‍ය පෙළ ද වේ. ප්‍රතික්‍රියාවේ සමස්ත පෙළ 2 වේ.

නිදසුන **1.9**

පහත දී ඇති එක් එක් වේග නියතය අනුසාරයෙන් ප්‍රතික්‍රියා පෙළ හඳුනා ගන්න.

පිළිතුර

(i)$k = 5.6 \times 10^{-5}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$

දෙවැනි පෙළ වේග නියතයක ඒකකය $mol^3\ dm^{-1}s^{-1}$

$\therefore\ k = 5.6\times10^{-5}\ mol^3\ dm^{-1}s^{-1}$ දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක් නිරූපණය කරයි.

(ii)$k = 3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$.

පළමු පෙළ වේග නියතයක ඒකකය s^{-1} වේ. $\therefore\ k = 3\times10^{-4}\ s^{-1}$ යන්නෙන් පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක් නිරූපණය වේ.

ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය හා වේග නියතය අතර වෙනස පහත දැක්වෙන 1.1 වගුවෙන් සාරාංශ කෙරෙන අතර, ඉන් ඒ දෙක අතර ඇති විය හැකි ව්‍යාකූලතා මඟහැරේ.

වගුව 1.1 ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය හා වේග නියතය අතර වෙනස

ප්‍රතික්‍රියා වේගය	වේග නියතය
ප්‍රතික්‍රියක, ඵල බවට පරිවර්තනය වීමේ වේගයයි.	සමානුපාතිකතා නියතයකි.
කාලයත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය අඩු වීමේ වේගය ලෙස හෝ ඵල සාන්ද්‍රණය වැඩි වීමේ වේගය ලෙස හෝ මනිනු ලැබේ.	එක් එක් ප්‍රතික්‍රියකය ඒකක සාන්ද්‍රණයෙන් යුක්ත වන විට ප්‍රතික්‍රියා වේගයට සමාන වේ.
ප්‍රතික්‍රියකවල ආරම්භක සාන්ද්‍රණ මත රැඳී පවතී.	ප්‍රතික්‍රියකවල ආරම්භක සාන්ද්‍රණවලින් ස්වායත්ත ය. නියත උෂ්ණත්වයක දී නියත අගයක් ඇත.

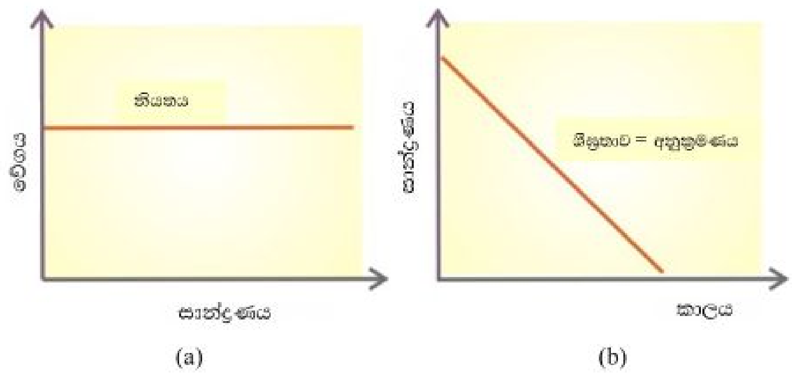
1.7.3 ශුන්‍ය පෙළ, පළමු පෙළ හා දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවල සාන්ද්‍රණය සමඟ වේගයේ වෙනස් වීමෙහි ප්‍රස්තාරික නිරූපණය

ශුන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියා

ශුන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියා යනු ප්‍රතික්‍රියා වේගය, ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයෙන් ස්වායත්ත වූ ප්‍රතික්‍රියා ය. නැත හොත් ප්‍රතික්‍රියා වේගය ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයේ ශුන්‍ය බලයට සමානුපාතික ප්‍රතික්‍රියා ය. පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$\mathrm{A} \rightarrow \text{ඵල}$$
$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[\mathrm{A}]^0 = k$$

එහෙයින් දෙන ලද ඕනෑ ම A සාන්ද්‍රණයක දී ප්‍රතික්‍රියා වේගය නොවෙනස්ව පවතී; එනම් වේගය සාන්ද්‍රණය මත නොරැඳෙන නියතයකි. මේ නිසා සාන්ද්‍රණයට එරෙහි වේග ප්‍රස්තාරය 1.14 (a). රූපයේ දැක්වෙන ආකාරයේ තිරස් සරල රේඛාවකි. වෙනත් වචනවලින් කිව හොත් කාලයත් සමඟ සාන්ද්‍රණයේ සිදු වන වෙනස නියතයක් වන අතර, එය 1.14 (b) රූපයෙන් පෙන්වා ඇති පරිදි සාන්ද්‍රණ-කාල ප්‍රස්තාරයේ අනුක්‍රමයෙන් ලබා ගත හැකි ය.



1.14 රූපය ශුන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක (a) සාන්ද්‍රණයටඑරෙහිව ප්‍රතික්‍රියා වේගයේ වෙනස් වීම හා (b) කාලයට එරෙහිව ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයේ වෙනස් වීම

ශූන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක හැසිරීම පහත දැක්වෙන ආකාරයට ද විස්තර කළ හැකි ය.

පහත දී ඇති ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න:

$$A + B \rightarrow \text{ඵල}$$

ප්‍රතික්‍රියා වේගය සඳහා ප්‍රකාශනය වන්නේ,

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[\mathrm{A}]^{\mathrm{a}}[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}}$$

Bහි සාන්ද්‍රණය ඉතා ඉහළ යැයි ද ප්‍රතික්‍රියාවක සිදු වන අතරතුර එහි සාන්ද්‍රණ වෙනස නොසලකා හැරිය හැකි යැයි ද උපකල්පනය කරන්න. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියා වේගය මෙසේ ලියා දැක්විය හැකි ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k'\,[\mathrm{A}]^{\mathrm{a}}$$

$$\text{මෙහි } k' = k[\mathrm{B}]^{\mathrm{b}} \text{ වේ}$$

A අනුබද්ධයෙන් ප්‍රතික්‍රියාව ශූන්‍ය පෙළ හෙයින් වේගය $= k' =$ නියතයක්

මේ අනුව සාන්ද්‍රණයට එරෙහි වේගයේ ප්‍රස්තාරය ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි තිරස් සරල රේඛාවකි.

ප්‍රකාශ-රසායනික ප්‍රතික්‍රියා සමහරක් හා විෂමජාතීය ප්‍රතික්‍රියා කිහිපයක් ශූන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියා සඳහා නිදසුන් වේ. එබඳු ප්‍රතික්‍රියා විරල ය.

හයිඩ්‍රජන් හා ක්ලෝරීන් අතර ප්‍රකාශ-රසායනික ප්‍රතික්‍රියාව:

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \xrightarrow{h\nu} 2HCl\,(g)$$

මේ ප්‍රකාශ-රසායනික ප්‍රතික්‍රියාව ශූන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවකි. හයිඩ්‍රජන් හා ක්ලෝරීන් වායු ජලය මත තබා ප්‍රතික්‍රියාව අධ්‍යයනය කෙරේ. සෑදෙන හයිඩ්‍රජන් ක්ලෝරයිඩ් ජලයේ ද්‍රාවණය වීම නිසා බඳුන තුළ ජල මට්ටම ඉහළ නැගීන වේගය සැලකිල්ලට ගැනීමෙන් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව අධ්‍යයනය කෙරේ. හයිඩ්‍රජන් හා ක්ලෝරීන් වායු ඉවත් වන වේගයත් ජල මට්ටම ඉහළ නැගීන වේගයත් එක හා සමාන වේ. එනම් ප්‍රමාණ වෙනස් වුව ද වායු කලාපයේ සාන්ද්‍රණය කාලයත් සමඟ වෙනස් නො වේ.

රත් වූ ප්ලැටිනම් පෘෂ්ඨයක් මත N_2O වායුවේ වියෝජනය:

$$N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + 1/2\, O_2(g)$$

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k[N_2O]^0 = k \text{ හෝ,}$$

$$\frac{\Delta[N_2O]}{\Delta t} = k$$

මොලිබ්ඩිනම් හෝ ටංස්ටන් උත්ප්‍රේරකය හමුවේ ඇමෝනියා වායුවේ වියෝජනය ශූන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවකි.

$$2NH_3(g) \xrightarrow{Mo} N_2(g) + 3H_2(g)$$

උත්ප්‍රේරක පෘෂ්ඨය සම්පූර්ණයෙන් ම පාහේ ඇමෝනියා අණුවලින් වැසී යයි. ඇමෝනියා වායුවේ පීඩනය හෝ සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීමෙන් පෘෂ්ඨය මත වායු අවශෝෂණය වෙනස් කළ නො හැකි ය. එබැවින් ඵලය නිපදුණත්, වායු කලාපයේ සාන්ද්‍රණය නියතව පවතී. එබැවින් මේ ප්‍රතික්‍රියාවට ඇත්තේ ශූන්‍ය පෙළ චලනයකි.

ශූන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියා සඳහා තවත් උදාහරණ:

$H^+(aq)$ අයන හමුවේ ඇසිටෝන්වල අයඩීනීකරණය

$$CH_3COCH_3(aq) + I_2(aq) \xrightarrow{H^+(aq)} ICH_2COCH_3(aq) + HI(aq)$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග සමීකරණයට $[I_2]$ සාධකය ඇතුළත් නොවන බව පරීක්ෂණාත්මකව සොයා ගෙන ඇත. එනම්,

ශීඝ්‍රතාව $= k[CH_3\ COCH_3(aq)][H^+(aq)]$

$[I_2(aq)]$සාන්ද්‍රණයට සාපේක්ෂව ප්‍රතික්‍රියාව ශූන්‍ය පෙළ බව තහවුරු වේ.

ශූන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවල ලක්ෂණ

ප්‍රතික්‍රියාවේ සාන්ද්‍රණය කාලයත් සමඟ රේඛීය ලෙස අඩු වේ.

ප්‍රතික්‍රියාව අවසන් වීමට ගත වන කාලය, එනම් $[A]$ ශූන්‍ය වන කාලය පහත සම්බන්ධතාවෙන් දෙනු ලැබේ.

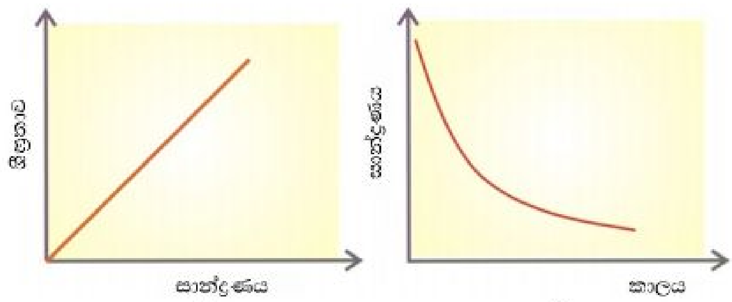
$\boldsymbol{t}_{\text{අවසන් වීමට}} = \frac{[A]_0}{k}$ = (ආරම්භක සාන්ද්‍රණය)/ (ශීඝ්‍රතා නියතය)

පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියා

මේ පන්තියේ ප්‍රතික්‍රියාවල ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයේ පළමු වන බලයට සමානුපාතික වේ. ඉහත $A \rightarrow$ ඵල ප්‍රතික්‍රියාව ම සලකා බැලූ කල්හි,

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A]$$

මෙය $y = mx$ ආකාර සම්බන්ධතාවක් වන අතර සාන්ද්‍රණයට එරෙහි වේගයේ ප්‍රස්තාරය 1.15(a) රූපයේ දැක්වෙන ආකාරයේ මූල ලක්ෂ්‍ය (0,0) හරහා යන සරල රේඛාවකි. එහි, කාලය සමඟ සාන්ද්‍රණය විචලනය වන ආකාරය දක්වන ප්‍රස්තාරයේ 1.15(b) රූපයේ දැක්වෙන ආකාරයේ වක්‍රයකි.



(a) (b)

1.15 රූපය පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක (a) ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයට එරෙහිව ප්‍රතික්‍රියා වේගයේ විචලනය (අනුක්‍රමණය = වේග නියතය) හා (b) කාලයත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයේවිචලනය

මෙය තවත් ආකාරයකට සලකා බලමු.

අපට මෙසේ ලිවිය හැකි යඃ

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A]$$

දෙපසෙහි ම ප්‍රකෘති ලඝු අගය ගැනීමෙන්

$$\log(\text{ශීඝ්‍රතාව}) = \log[A] + \log(k)$$

එබැවින් ලඝු (වේගය) හා ලඝු [A] අතර ප්‍රස්තාරයේ $y = mx + c$ ආකාර වන අතර (මතු ඉදිරිපත් කෙරෙන) 1.17 රූපයේ දැක්වෙන පරිදි එහි අනුක්‍රමණය 1 ද අන්තඃඛණ්ඩය එහි ලඝු k ද වේ.

ඉහත සාකච්ඡා කරන ලද පරිදි පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක වේග නියතයකට ඇත්තේ (ප්‍රතිලෝම) කාල ඒකකයක් (s^{-1}) පමණි. ඊට සාන්ද්‍රණ ඒකක නැත. මෙහි අර්ථය නම්, පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක k හි සංඛ්‍යාත්මක අගය සාන්ද්‍රණය නියෝජනය වන ඒකකවලින් ස්වායත්ත බව ය. (k = (ශීඝ්‍රතාව/සාන්ද්‍රණය) = $\frac{\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{\text{mol dm}^{-3}}$) එබැවින් පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක සාන්ද්‍රණ ඒකකය වෙනස් කළ විට දී පවා k හි සංඛ්‍යාත්මක අගය නොවෙනස්ව පවතී. එහෙත් කාල ඒකකයේ වෙනසත් සමඟ එය වෙනස් වේ. උදාහරණයක් ලෙස 6.0×10^{-3} min^{-1} වන k, 1.0×10^{-4} s^{-1} ලෙස ද ලිවිය හැකි ය. එනම්, k හි සංඛ්‍යාත්මක අගය වෙනස් වී ඇත.

පහත දැක්වෙන්නේ පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියා සඳහා නිදසුන් කිහිපයකි.

ජලීය මාධ්‍යයේ හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල වියෝජනයඃ

$$H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

ඛනිජ අම්ල හමුවේ මෙතිල් ඇසිටේට්වල ජලවිච්ඡේදනයඃ

$$CH_3COOCH_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow CH_3COOH(aq) + CH_3OH(aq)$$

ඛනිජ අම්ල හමුවේ උක් සීනිවල අපවර්තනය:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(l) \xrightarrow{H^+} C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$$

ජලීය ද්‍රාවණයේ ඇමෝනියම් නයිට්‍රයිට්වල වියෝජනය:

$$NH_4NO_2(aq) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(l)$$

ඩයැසෝ ව්‍යුත්පන්නවල ජලවිච්ඡේදනය:

$$C_6H_5N{=}NCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow C_6H_5OH(aq) + N_2(g) + HCl(aq)$$

වායු කලාපයේ ප්‍රතික්‍රියා සලකා බලනු ලබන අවස්ථාවල දී වේග නියමයෙහි සාන්ද්‍රණ පද වෙනුවට පීඩන පද භාවිත කිරීම අවශ්‍ය ය. නිදසුනක් ලෙස $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ යන ප්‍රතික්‍රියාව පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවකැයි සිතමු. පද්ධතියේ ආරම්භක ($t = 0$ දී) පීඩනය P_1, ද t කාලයකට පසු පීඩනය P_2 තෙක් වෙනස් වූයේ ද නම් ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා වේග නියමය ලියන ආකාරය අප විසින් අවබෝධ කර ගත යුතු ය.

මෙහි A හි ආංශික පීඩනය එහි වියෝජනය නිසා $-x$ ප්‍රමාණයකින් අඩු වී යැයි උපකල්පනය කළ හොත් B හා C එකළුකෙහි පීඩනයේ වැඩි වීම $+x$ වේ. එබැවින් අපට පද්ධතිය මෙසේ ගොඩනැංවිය හැකි ය.

	$A(g) \rightarrow$	$B(g) +$	$C(g)$
ආරම්භක	P_1	0	0
t කාලයේ දී	P_1-x	x	x

එබැවින් t කාලයක දී මුළු පීඩනය $= (P_1-x) + x + x = P_1 + x = P_2$

$$\therefore x = P_2 - P_1$$

t කාලයක දී A පීඩනය $= P_1-x = P_1 - (P_2 - P_1) = 2P_1 - P_2$

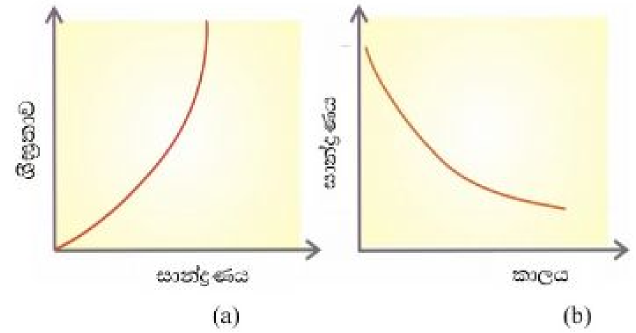
එබැවින් ප්‍රතික්‍රියා පෙළ සහ වේග නියත නිර්ණයේ දී මේ පීඩන පද භාවිතයට ගත හැකි ය.

දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියා

මේ ප්‍රතික්‍රියා වර්ගයෙහි ප්‍රතික්‍රියා වේගය, ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයේ දෙවැනි බලයට සමානුපාතික වේ. එනම්, අදාළ ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කළ විට ප්‍රතික්‍රියා වේගය සිව් ගුණ වේ. මේ අනුව A → ඵල යන සාධාරණ ප්‍රතික්‍රියාව සැලකූ විට:

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A]^2$$

මෙය $y = mx^2$ ආකාරය ගන්නා අතර වේගය හා සාන්ද්‍රණය අතර ප්‍රතික්‍රියාව 1.16(a) රූපයේ දැක්වෙන ආකාරයේ මූල්‍ය ලක්ෂ්‍යය (0,0) හරහා යන ඉහළට නැඹුරු වක්‍රයකි. මෙහි කාලයට එරෙහි සාන්ද්‍රණයේ විචලනය වක්‍රයකි. කෙසේ වුව ද, 1.16(b) රූපයේ දැක්වෙන පරිදි එහි බෑවුම, පළමු පෙළ ප්‍රස්තාරයක බෑවුමට වඩා වැඩි ය.



1.16 රූපය දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක **(a)** ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයට එරෙහිව ප්‍රතික්‍රියා වේගයේ විචලනය හා **(b)** කාලයත් සමඟ ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයේ විචලනය

මෙය අපි තවත් අයුරකින් සලකා බලමු.

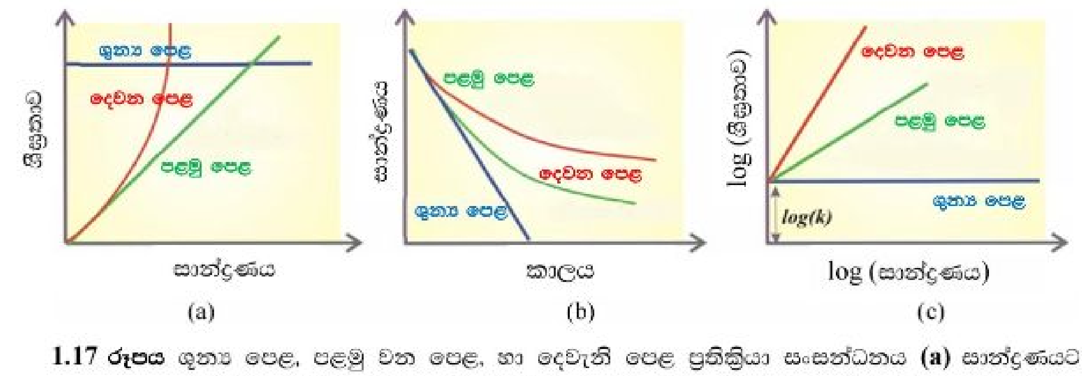
අපට මෙසේ ලිවිය හැකි යඃ

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[\text{A}]^2$$

දෙපසෙහි ම ලඝු අගය ගැනීමෙන්;

$$\log(\text{ශීඝ්‍රතාව}) = 2\log[\text{A}] + \log(k)$$

එබැවින් ලඝු (වේගය) ට එරෙහි ලඝු [A] ප්‍රස්තාරය $y = mx + c$ ආකාර එකක් වන අතර එහි අනුක්‍රමණය 2 ද, අන්තඃඛණ්ඩය ලඝු k ද වේ. ශුන්‍ය පෙළ, පළමු පෙළ හා දෙවැනි ප්‍රතික්‍රියා අතර වෙනස්කම් පහසුවෙන් තේරුම් ගත හැකි වන පරිදි 1.17 රූපය ඒවා සම්පිණ්ඩනය කරමින් සසඳයි.



1.17 රූපය ශුන්‍ය පෙළ, පළමු වන පෙළ, හා දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියා සංසන්ධනය **(a)** සාන්ද්‍රණයට එරෙහිව ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාවේ විචලනය. ශුන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක, [A] හි අගය කුමක් වුව ද වේගය වෙනස් නොවන බැවින් ප්‍රස්තාරය තිරස් සරල රේඛාවකි. පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය [A]ට අනුලෝමව සමානුපාතික බැවින් ප්‍රස්තාරය ඉහළට බෑවුම් වන සරල රේඛාවකි. දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය [A] සමඟ ඝාතීය ලෙස වැඩි වන බැවින් ප්‍රස්තාරය ඉහළට බෑවුම් වන වක්‍රයකි. **(b)** කාලයත් සමඟ සාන්ද්‍රණයේ විචලනය. ශුන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක කාලය සමඟ [A]හි අඩු වීම වෙනස් නො වේ. පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක, කාලය ගත වත් ම ඒ අඩු වීම මන්දනය වේ. දෙ වැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අඩු වීම වඩාත් වැඩි ය. **(c)** ලඝු (සාන්ද්‍රණය) සමඟ ලඝු (වේගය) හි වෙනස් වීම. ශුන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක ප්‍රස්තාරය තිරස් රේඛාවකි. පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක ප්‍රස්තාරය අනුක්‍රමණය 1 වූ සරල රේඛාවක් වන අතර දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක ප්‍රස්තාරය අනුක්‍රමණය 2 වූ සරල රේඛාවකි.

නිදසුන 1.10

පහත දැක්වෙන පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

328 K දී N_2O_5 හි සාන්ද්‍රණය 2.00×10^{-2} mol dm^{-3} වූ කල්හි එහි වියෝජන වේගය 1.00×10^{-2} mol dm^{-3} s^{-1} බව සොයා ගන්නා ලදි. 328 K දී ප්‍රතික්‍රියාවේ පළමු පෙළ වේග නියතය ගණනය කරන්න.

පිළිතුර

ශීඝ්‍රතාව $= k\,[A] = 1.00 \times 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3} s^{-1}$

$$\therefore k = \frac{1.00 \times 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{2.00 \times 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}} = 0.50\ s^{-1}$$

නිදසුන 1.11

ඔක්සිජන් හා නයිට්‍රජන් මොනොක්සයිඩ් අතර පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$O_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

300 K දී ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමය මෙසේ යː

300 K දී වේගය $= k\ [O_{2(g)}]\,[NO(g)]^2$

$O_2(g)$ හි හා NO(g) හි සාන්ද්‍රණ පිළිවෙළින් 1.00×10^{-2} හා 2.00×10^{-2} mol dm^{-3} වන විට, 300 K දී ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව 3.20×10^{-3} mol dm^{-3} s^{-1} බව සොයා ගන්නා ලදි. 300 K දී ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියතය ගණනය කරන්න.

පිළිතුර

$k =$ ශීඝ්‍රතාව$/([O_{2(g)}]\,[NO(g)]^2)$

$$= \frac{3.20 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{[1.00 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3}]\,[2.00 \times 10^{-2}\ \text{mol dm}^{-3}]^2}$$

$$k = 8.00 \times 10^{2}\text{dm}^{6}\ \text{mol}^{-2}\ \text{s}^{-1}$$

නිදසුන 1.12

දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී පහත දී ඇති කල්පිත ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී සිදු කරන ලද පරීක්ෂණයක දී A හා B වල සාන්ද්‍රණ පිළිවෙළින් 1.00×10^{-5} mol dm^{-3} හා 1.00 mol dm^{-3} වූ කල ප්‍රතික්‍රියා වේගය 5.00×10^{-4} mol dm^{-3} s^{-1} බව සොයා ගන්නා ලදී. A වල සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කළ විට ප්‍රතික්‍රියා වේගය දෙගුණ වන බව ද නිරීක්ෂණය කෙරිණ. ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියතය ගණනය කරන්න.

පිළිතුර

අපට ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමය මෙසේ ලිවිය හැකි ය:

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A]^x\,[B]^y$$

Aහි සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කළ විට වේගය දෙගුණ වන බව දී ඇත. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාව A අනුබද්ධව පළමු පෙළ වන බව අපට නිගමනය කළ හැකි ය. A සාන්ද්‍රණයට වඩා බෙහෙවින් වැඩි B සාන්ද්‍රණය මත ($1.00\times10^{-5} <<< 1.00$ mol dm^{-3}) වේගය කෙසේ රැඳී පවතී දැයි අවබෝධ කර ගත යුතු වේ. ප්‍රතික්‍රියාව B සාන්ද්‍රණයේ බලපෑමෙන් තොර බව පැහැදිලි ය. එබැවින් වේග නියමය යළි මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k'[A]$$

$$k' = \frac{5.00\times10^{-4}\ \text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{1.00\times10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}} = 50\ \text{s}^{-1}$$

පහත දී ඇති නිදසුන, ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය හා පෙළ අතර සම්බන්ධතාව පිළිබඳ අදහසක් දෙයි.

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

ඉහත දැක්වෙන කල්පිත ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමය,

$$\text{වේගය} = k\,[A]\,[B]^2$$

යන්නෙන් දෙනු ලැබේ.

(a) A හා B යන දෙකෙහි ම සාන්ද්‍රණ 1.0 mol dm^{-3} වෙතැයි සිතමු.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව}_1 = k\,[1.0][1.0]^2\ \text{mol}^3\,\text{dm}^{-9} = k\ \text{mol}^3\,\text{dm}^{-9}$$

Bහි සාන්ද්‍රණය 1.0 mol dm^{-3} නියතව තබා ගනිමින් A සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කළ හොත්

$$\text{ශීඝ්‍රතාව}_2 = k\,[2.0][1.0]^2\ \text{mol}^3\text{dm}^{-9} = 2k\ \text{mol}^3\,\text{dm}^{-9}$$

එනම්, A සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කළ විට වේගය දෙගුණ වන අතර මින් ප්‍රතික්‍රියාව A අනුබද්ධව පළමු පෙළ බව අනාවරණය වේ.

(b) A සාන්ද්‍රණය 1.0 mol dm^{-3}හි නියතව තබා ගනිමින් B සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කළ හොත්,

ශීඝ්‍රතාව$_3$ = k [1.0][2.0]^2 mol^{3}dm^{-9} = 4k mol^{3}dm^{-9}

එනම්, B සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කළ විට වේගය සිව් ගුණ වන අතර මින් ප්‍රතික්‍රියාව B අනුබද්ධව දෙවැනි පෙළ බව අනාවරණය වේ.

1.7.4 ප්‍රතික්‍රියා පෙළ හා වේග නියතය (වේග නියමය) නිර්ණය කිරීමේ ක්‍රම

ඉහත අවසන් නිදර්ශන දෙකෙන් පෙන්නුම් කෙරෙන පරිදි එක් ප්‍රතික්‍රියකයකට සාපේක්ෂව අනෙක් ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණය විශාල ලෙස වැඩිපුර ඇතොත් ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණය විශාල ලෙස වැඩිපුර ඇතොත් ඒ වැඩිපුර ඇති ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණය ප්‍රතික්‍රියාව පුරා නියතව පවතිතැ'යි සැලකිය හැකි ය. මේ උපග්‍රහණය, එකකට වැඩි ප්‍රතික්‍රියක ගණනක් සහභාගි වන ප්‍රතික්‍රියාවල චලනය හැදෑරීම සඳහා භාවිත කළ හැකි අතර ඊට සුදුසු පරිදි පරීක්ෂණ සැලසුම් කිරීම ද කළ හැකි ය.

මේ සඳහා මූලික ප්‍රවේශ දෙකක් වේ. ඉන් පළමු වැන්න නම්, කිසියම් ප්‍රතික්‍රියාවක් දිගින් දිගට ම නියාමනය කරමින් එහි ප්‍රතිඵල ලබා ගැනීමයි. දෙවැන්න වන්නේ, ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණ වෙනස් කරමින් ප්‍රතික්‍රියාවේ ආරම්භක ශීඝ්‍රතාවේ සිදු වන වෙනස විශ්ලේෂණය කිරීමයි.

මින් පළමු ප්‍රවේශයේ දී එක් ප්‍රතික්‍රියකයක හැර අන් සියලු ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණය ඉතා ඉහළ අගයක පවත්වා ගනිමින් පරීක්ෂණ සිදු කෙරේ. නිදසුනක් ලෙස,

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමය මෙසේ යː

ශීඝ්‍රතාව = $k\,[A]^x[B]^y$

B සාන්ද්‍රණය $[A]_0$ ට වඩා බොහෝ ඉහළින් පවත්වා ගෙන ඇතැයි සිතමු. මෙහි දී ප්‍රතික්‍රියාව පුරා [B] නියතව පවතී යැ'යි සැලකිය හැකි ය. එබැවින් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි යː

ශීඝ්‍රතාව= $k'[A]^x$

එවිට

$k' = k\,[B]^y$

දෙපසෙහි ම ලඝු අගය ගැනීමෙන්ː

log (ශීඝ්‍රතාව) = y log[A] + log(k')

මෙය සරල රේඛාවක සමීකරණයයි. අනුක්‍රමණය y ද අන්තඃඛණ්ඩය log k'ද log (වේගයට) log [A] ප්‍රස්තාරය ඇඳීමෙන් ප්‍රතික්‍රියා පෙළ හා වේග නියතය නිර්ණය කළ හැකි ය.

x හා k නිර්ණය කිරීම සඳහා A වැඩිපුර සාන්ද්‍රණයක තබා පරීක්ෂණ ක්‍රියාවලිය යළි සිදු කළ හැකි ය.

ආරම්භක වේග ක්‍රමය

අප දන්නා පරිදි වේග නියම ව්‍යුත්පන්න කෙරෙනුයේ ප්‍රතික්‍රියා සමීකරණවලින් නො ව, පරීක්ෂණාත්මක දත්තවලිනි. ආරම්භක වේග ක්‍රමය, දෙන ලද ප්‍රතික්‍රියාවක චලනය විමර්ශනය කරමින් එහි වේග නියතය හා පෙළ සොයා ගැනීමට උපකාරී වන පරීක්ෂණාත්මක ක්‍රමවේදයකි. එහි දී එක් එක් ප්‍රතික්‍රියකයේ විවිධ ආරම්භක සාන්ද්‍රණ සහිතව ප්‍රතික්‍රියාව බහුවාර ගණනක් සිදු කෙරේ. ප්‍රතික්‍රියා පෙළ නිර්ණය කරනු සඳහා එක් එක් පරීක්ෂණයේ ආරම්භක වේගය ප්‍රතික්‍රියකවල ආරම්භක සාන්ද්‍රණ සමඟ සංසන්දනය කෙරේ. මේ ක්‍රමය බොහෝ විට පහත දැක්වෙන පරිදි ක්‍රියාත්මක කෙරේ.

සරලව කිව හොත් ආරම්භක වේග පරීක්ෂණවල දී ප්‍රතික්‍රියාවක ඉතා කලින් සිදු වන පහසුවෙන් මැනිය හැකි සිදු වීමක් සඳහා ගත වන කාලය මනිනු ලැබේ. උදාහරණ වශයෙන් මෙය *වායුවක දෙන ලද පරිමාවක් නිදහස් වීමට, අවක්ෂේපයක මැනිය හැකි ප්‍රමාණයක්* සෑදීමට හෝ *වර්ණ විපර්යාසයක් ඇති වීමට* ගත වන කාලය විය හැකි ය. තව ද, දෙන ලද කාලාන්තරයකට පසු ප්‍රතික්‍රියාව නවතා අනුමාපන ද සිදු කළ හැකි ය.

අනතුරුව, අනෙකුත් ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණ, ද්‍රාවණයේ මුළු පරිමාව හා උෂ්ණත්වය ආදී අනෙකුත් සියලු සාධක නියතව තබා ගනිමින් ප්‍රතික්‍රියාවේ එක් සංරචකයක සාන්ද්‍රණය වෙනස් කරනු ලැබේ. මෙහි දී නව සාන්ද්‍රණ සමඟ, යම් සිද්ධියක් සිදු වීමට ගත වන කාලය මැනිය යුතු ය. සැලකිල්ලට පාත්‍ර වූ ද්‍රව්‍යයේ සාන්ද්‍රණ පරාසයක් සඳහා මෙය පුනරාවර්තව සිදු කරනු ලැබේ. මෙහිලා සැලකිය යුතු තරමේ පුළුල් සාන්ද්‍රණ පරාසයක් ආවරණය කිරීම වටනේ ය. ආරම්භක සාන්ද්‍රණයේ සිට එහි අඩක් දක්වා හෝ ඊටත් අඩු ප්‍රමාණයකට සාන්ද්‍රණය වෙනස් කරමින් කියවීම පහක් හෝ වැඩි ගණනක් ගැනීම යෝග්‍ය වේ.

මින් අදහස් වන්නේ එක් එක් ප්‍රතික්‍රියකය සඳහා, අනෙකුත් ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණ හා තත්ත්ව නියතව තබා ගනිමින් එම ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කර (වෙනස් කර) යටත් පිරිසෙයින් ප්‍රතික්‍රියා යුගලක් සිදු කළ යුතු බව ය. මින් වේගය කෙරෙහි වන බලපෑම ඒ ප්‍රතික්‍රියකයට සීමා කෙරේ.

සාන්ද්‍රණය දෙගුණ කිරීමේ දී බොහෝ විට ආරම්භක වේගය භාජන වේ තුන් ආකාරයක වෙනස් විය හැකි ය.

(a) වේගය වෙනස් නො වේ. මින් ගම්‍ය වන්නේ වේගය එම ප්‍රතික්‍රියකයෙන් ස්වායත්ත බවයි. ප්‍රතික්‍රියාව එකී ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධව පළමු පෙළ වේ.

(b) වේගය දෙගුණ වේ. මින් අදහස් වන්නේ වේගය ඒ ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණයට සමානුපාතික බවයි. ප්‍රතික්‍රියාව එකී ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධව පළමු වන පෙළ වේ.

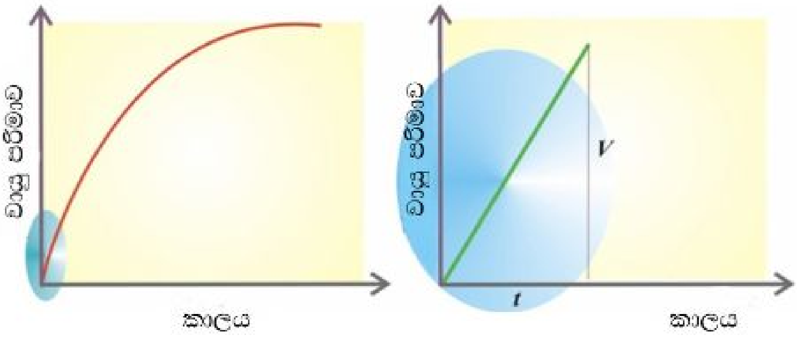
(c) වේගය සිව් ගුණ වේ. මින් ගම්‍ය වන්නේ වේගය ඒ ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණයේ වර්ගයට සමානුපාතික බවයි. ප්‍රතික්‍රියාව එකී ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධව දෙවැනි පෙළ වේ.

එක් එක් ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධව පෙළ සොයා ගත් පසු ඕනෑ ම පරීක්ෂණ ප්‍රතිඵලයක් ගෙන අදාළ සාන්ද්‍රණ අගයයන් හා මනින ලද වේගය එහි ආදේශ කිරීමෙන් *k*හි සංඛ්‍යාත්මක අගය නිර්ණය කළ හැකි ය.

ආරම්භක වේග පරීක්ෂණවල ප්‍රතිඵල ගවේෂණය කිරීම

ආරම්භක වේග පරීක්ෂණයකට සරල නිදසුනක් ලෙස වායුවක් නිපදෙන ප්‍රතික්‍රියාවක් සලකමු. මෙය ලෝහ-අම්ල ප්‍රතික්‍රියාවක් හෝ හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ් උත්ප්‍රේරිත වියෝජනය හෝ විය හැකි ය. මෙහි දී කාලය සමඟ විමෝචනය වන වායු පරිමාව මනින ලද්දේ යැයි උපකල්පනය

කරමු. කාලයට එරෙහිව නිදහස් වූ වායු පරිමාව ප්‍රස්තාරගත කල විට ලැබෙන වක්‍රය 1.18 රූපයෙන් දැක්වේ.

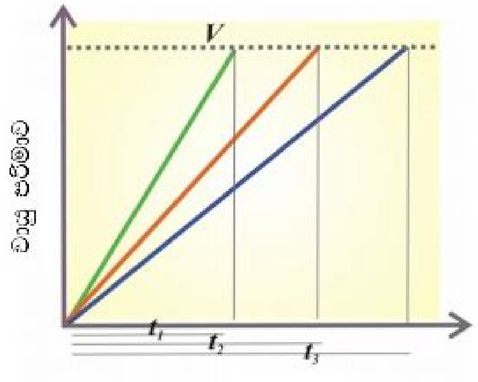


(a) (b)

1.18 රූපය ආරම්භක වේග පරීක්ෂණයක දී විමෝචනය වන වායුවක පරිමාව මැනීම. (a) කාලය සමඟ වායු පරිමාවේ වෙනස් වීම; ආරම්භයේ දී ඉතා වේගයෙන් පරිමාව වැඩි වන අතර, ප්‍රතික්‍රියාවේ ප්‍රගතියත් සමඟ එය මන්දනය වේ. (b) a හි අඳුරු කළ කොටසෙහි විශාලිත දැක්ම; ආරම්භයේ දී පරිමාවේ වැඩි වීම රේඛීය වේ. එබැවින් දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී අවශ්‍ය ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය වෙනස් කිරීමෙන් වායුවේ නියත පරිමාවක් නිපදවීමට ගත වන කාලය මැනිය හැකි වේ.

ප්‍රස්තාරයේ බෑවුම මැනීමෙන් ඕනෑ ම ලක්ෂ්‍යයක දී ප්‍රස්තාරයේ වේගය පිළිබඳ මිනුමක් ලබා ගත හැකි බව අපි දනිමු. අපට අවශ්‍ය වන්නේ ආරම්භක වේගය බැවින්, ප්‍රතික්‍රියාව ආරම්භ වන මොහොතේ දී ම ප්‍රස්තාරයේ බෑවුම සොයා ගත යුතු වේ. ($t \sim 0$ s දී) ඇත්තෙන් ම, කාලය $= 0$ ඇතැම් වෙනස් වීම් නිරීක්ෂණය කිරීම කළ නොහැකි ය. එබැවින් අපි පද්ධතියේ දෙන ලද/ නියත වෙනසක් (නියත පරිමාවක් වැනි) සිදු වීමට ගත වන කාලය මනිමු. කෙසේ වුව ද ආරම්භක මොහොතේ දී විශේෂයේ සාන්ද්‍රණය බොහෝ දුරට ම ආරම්භක සාන්ද්‍රණය වන බැවින් සිද්ධිය මැනීම සිදු කරන අතරතුර එකී ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණිය වෙනස නොසැලකිය හැකි යැයි උපකල්පනය කෙරේ.

සමස්ත පරාසය පුරා කාලය සමඟ පරිමා වෙනස් වීම වක්‍රයකට අනුගත බව 1.18(a) රූපයෙන් පෙන්නුම් කෙරේ. පළමු වක්‍රයේ කව කර ඇති කොටස හෙවත් ආරම්භක කොටස විශාලනය කිරීමෙන් එය දළ වශයෙන් සරල රේඛාවක් බව පෙනී යයි. (රූපය 1.18(b)) ප්‍රතික්‍රියාවේ මුල් ම අවස්ථාව සලකන කල්හි එය සාධාරණ උපකල්පනයකි. $t \sim 0$ s දී වක්‍රයට ස්පර්ශකයක් ඇඳීමෙන් ද මෙය ලබා ගත හැකි ය. සරල වශයෙන් මෙහි අනුක්‍රමණය V/t වේ. ප්‍රතික්‍රියකයේ වෙනස් (අඩු) සාන්ද්‍රණ භාවිත කරමින් පරීක්ෂණය යළි සිදු කර පෙර පරිදි ප්‍රතික්‍රියාව ආරම්භයේ දී ඒ වායු පරිමාව ම නිදහස් වීමට ගත වන කාලය මනින ලද්දේ යැයි සිතමු. මෙහි දී නියත වායු පරිමාව විමෝචනය වීමට ගත වන කාලය වෙනස් වන අතර එහි ප්‍රතිඵල ලෙස ලැබෙනුයේ 1.19 රූපයේ දක්වා ඇති ආකාරයේ ප්‍රස්තාරයකි.



1.19 රූපය ආරම්භක වේග පරීක්ෂණයක වෙනස් සාන්ද්‍රණවලින් යුත් ප්‍රතික්‍රියකයෙන් නියත වායු පරිමාවක් විමෝචනය වීමට ගත වන කාලය මැනීම. ප්‍රතික්‍රියාව ආරම්භයේ දී රේඛීය සම්බන්ධතාවක් නොමැති කල්හි, ස්පර්ශකයේ අනුක්‍රමණය නිර්ණය කළ යුතු ය.

මේ පරීක්ෂණවලින් ආරම්භක ශීඝ්‍රතා (තත්පරයක දී විමෝචනය වූ වායු පරිමාව ආශ්‍රයෙන්) පහත දැක්වෙන පරිදි නිර්ණය කළ හැකි ය:

1 පරීක්ෂණය: ආරම්භක වේගය$_1$ = V/t_1

2 පරීක්ෂණය: ආරම්භක වේගය$_2$ = V/t_2

ඉහත පරීක්ෂණ දෙකේ දී නියත වායු පරිමාවක් (V) විමෝචනය වීමට ගත වන කාලය මනින ලද හෙයින් ලැබුණු ආරම්භක වේග සංසන්දනය කිරීම පහසු ය. උක්ත ප්‍රතිඵල දෙකෙන් ආරම්භක වේගය ගත වූ කාලයට ප්‍රතිලෝමව සමානුපාතික වන බව පැහැදිලි ය. එබැවින්,

$$\text{ආරම්භක වේගය} \propto \frac{1}{t}$$

මේ ආකාරයේ පරීක්ෂණවල තව දුරටත් කෙරෙන ගණනය කිරීම්වලින් තොරව $\frac{1}{t}$ ආරම්භක ශීඝ්‍රතාවේ මිනුමක් ලෙස යොදා ගත හැකි ය.

එබැවින් අදාළ ප්‍රතික්‍රියකයේ/ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණය වෙනස් කරමින් මනින ලද ආරම්භක වේග, ප්‍රතික්‍රියාවල පෙළ හා වේග නියතයේ අගය නිර්ණය කිරීම සඳහා භාවිත කළ හැකි ය. පහත දී ඇති නිදර්ශන මේ ආකාර පරීක්ෂණ සඳහා යම් ප්‍රතිවේදයක් සපයයි.

නිදසුන:

දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී සිදු වන පහත දැක්වෙන කල්පිත ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$A + 2B \rightarrow C + D$$

පොදු පද ඇසුරෙන් ප්‍රකාශිත එහි වේග නියමය වන්නේ,

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k[A]^m[B]^n$$

m හා n වල අගයයන් සෙවීම සඳහා එක් ප්‍රතික්‍රියකයක සාන්ද්‍රණය වෙනස් කරමින් හා අනෙක් ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණය නියතව තබා ගනිමින් පරීක්ෂණ ශ්‍රේණියක් සිදු කර ආරම්භක වේගය මනින ලදී. පරීක්ෂණ ප්‍රතිඵල පහත වගුවේ දැක්වේ.

වගුවේ දත්ත භාවිතකර m, n හා k සඳහා අගයයන් ගණනය කරන්න.

1.2 වගුව ගණනය කිරීම සඳහා දත්ත සමූහය

පරීක්ෂණය	ආරම්භක [A]/ mol dm^{-3}	ආරම්භක [B]/ mol dm^{-3}	ආරම්භක වේගය/ mol dm^{-3} s^{-1}
1	2.5×10^{-2}	3.0×10^{-2}	1.75×10^{-3}
2	5.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	3.50×10^{-3}
3	2.5×10^{-2}	6.0×10^{-2}	3.50×10^{-3}

1. A අනුබද්ධ පෙළ (m) සෙවීම

[B] නියතව පවතින අතර [A] දෙගුණ වන 1 හා 2 පරීක්ෂණවල ප්‍රතිඵල ඇසුරෙන් m සොයා ගත හැකි ය. පළමු ව, මේ පරීක්ෂණ දෙකෙහි පොදු වේග නියම සමීකරණ අතර අනුපාතය ගන්න.

$$(\text{ශීඝ්‍රතාව}_1/\text{ශීඝ්‍රතාව}_2) = \frac{k\,[A]_1^m[B]_1^n}{k[A]_2^m[B]_2^n}$$

1 හා 2 පරීක්ෂණවල $[B]_1 = [B]_2 = 3.0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} වන අතර උෂ්ණත්වය නියත බැවින් k නියතයකි.

එබැවින් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි යː

$$(\text{ශීඝ්‍රතාව}_1/\text{ශීඝ්‍රතාව}_2) = \frac{[A]_1^m}{[A]_2^m}$$

$$\frac{1.75 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}}{3.50 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\ \text{s}^{-1}} = \frac{(2.5 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3})^m}{(5.0 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3})^m}$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^m$$

$$\therefore\ \boldsymbol{m = 1}$$

[A] දෙගුණ වන විට වේගය දෙගුණ වන බැවින් ප්‍රතික්‍රියාව A අනුබද්ධව පළමු වන පෙළ වේ.

2. B අනුබද්ධ පෙළ (n) සෙවීම.

[A] නියතව පවතින හා [B] දෙගුණ වන 1 හා 3 පරීක්ෂණ ප්‍රතිඵල සැසඳීමෙන්ː

$$(\text{ශීඝ්‍රතාව}_1/\text{ශීඝ්‍රතාව}_3) = \frac{k\,[A]_1^m[B]_1^n}{k[A]_3^m[B]_3^n}$$

1 හා 3 පරීක්ෂණවල $[A]_1 = [A]_3 = 2.5 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} වන අතර උෂ්ණත්වය නියත බැවින් k නියතයකි.

එබැවින් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි යඃ

$$(\text{ශීඝ්‍රතාව}_1/\text{ශීඝ්‍රතාව}_3) = \frac{[B]_1^n}{[B]_3^n}$$

$$\frac{1.75\times10^{-3}\,\text{mol dm}^{-3}\,\text{s}^{-1}}{3.50\times10^{-3}\,\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}} = \frac{(3.0\times10^{-2}\,\text{mol dm}^{-3})^n}{(6.0\times10^{-2}\,\text{mol dm}^{-3})^n}$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

$$\therefore \boldsymbol{n} = \mathbf{1}$$

[B] දෙගුණ වන විට වේගය දෙගුණ වන බැවින් ප්‍රතික්‍රියාව B අනුබද්ධව පළමු වන පෙළ වේ.

එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමය මේ යඃ

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A][B]$$

1 පරීක්ෂණය වැන්නක උචිත අගයයන් ආදේශ කිරීමෙන් k වල අගය ලබා ගත හැකි ය.

$$1.75\times10^{-3}\,\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1} = k\,(2.5\times10^{-2})(3.0\times10^{-2})\,\text{mol}^2\,\text{dm}^{-6}$$

$$k = \frac{1.75\times10^{-3}\,\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{7.50\times10^{-4}\,\text{mol}^2\,\text{dm}^{-6}} = 2.3\,\text{mol}^{-1}\,\text{dm}^3\,\text{s}^{-1}$$

සටහන: A හා B යන සාන්ද්‍රණ දෙක ම එක විට දෙගුණ කළ හොත් ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවේ ආරම්භක ශීඝ්‍රතාවට කුමක් වේ ද ?
එක විට [A] හා [B] යන දෙක ම දෙගුණ කළ හොත් ශීඝ්‍රතාව සිව් ගුණ (7.00×10^{-3} mol dm^{-3} s^{-1}) විය යුතු ය. මින් පරීක්ෂණයෙන් ව්‍යුත්පන්න කරන ලද වේග නියමය ස්ථිර වේ.

B අනුබද්ධ පෙළ 1 වුවත් තුලිත සමීකරණයේ B හි සංගුණකය 2 වීම විශේෂයෙන් සැලකිල්ලට ගන්න. එබැවින් ඉහත සඳහන් කරන ලද පරිදි ප්‍රතික්‍රියා පෙළ පරීක්ෂණාත්මකව නිර්ණය කළ යුතු වේ (තුලිත සමීකරණය මඟින් කළ නොහැක).

නිදසුන 1.13
300 K දී ඔක්සිජන් හා නයිට්‍රජන් මොනොක්සයිඩ් අතර සත්‍ය ප්‍රතික්‍රියාව සැලකිල්ලට ගන්න. $O_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

මෙහි සාමාන්‍ය වේග නියමය නම්,

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[O_2(g)]^m[\,NO(g)]^n$$

වගුවේ දැක්වෙන දත්ත භාවිත කරමින්, 300 K දී ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමය ව්‍යුත්පන්න කරන්න.

පරීක්ෂණය	ආරම්භක $[O_2(g)]$ හෝ $[O_2(g)]_0$/ mol dm^{-3}	ආරම්භක $[NO(g)]$ හෝ $[NO(g)]_0$/ mol dm^{-3}	ආරම්භක වේගය/ mol dm^{-3} s^{-1}
1	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.20×10^{-3}
2	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	6.40×10^{-3}
3	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	12.80×10^{-3}
4	3.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	9.60×10^{-3}

$[O_2(g)]_0$ හා $[NO(g)]_0$ ආරම්භක සාන්ද්‍රණ වේ.

පිළිතුරු
1. $O_2(g)$ අනුබද්ධ පෙළ (m) සෙවීම

$[O_2]$ දෙගුණ වන හා $[NO]$ නියතව පවත්නා 1 හා 2 පරීක්ෂණ සැසඳීමෙන් අපට m ලබා ගත හැකි ය. පළමුව මේ පරීක්ෂණ දෙකෙහි වේග අනුපාතය ගන්න.

$$(\text{ශීඝ්‍රතාව}_1/\text{ශීඝ්‍රතාව}_2) = \frac{k\,[O_2]_1^m[NO]_1^n}{k[O_2]_2^m[NO]_2^n}$$

1 හා 2 පරීක්ෂණවල $[NO]_1 = [NO]_2 = 2.0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} වන අතර උෂ්ණත්වය නියත බැවින් k නියතයකි.

එබැවින් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය. $(\text{ශීඝ්‍රතාව}_1/\text{ශීඝ්‍රතාව}_2) = \frac{[O_2]_1^m}{[O_2]_2^m}$

$$\frac{3.20 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{6.40 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}} = \frac{(1.0 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3})^m}{(2.0 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3})^m}$$

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^m$$

$$\therefore\ \boldsymbol{m = 1}$$

$[O_2]$ දෙගුණ වන විට වේගය දෙගුණ වන බැවින් ප්‍රතික්‍රියාව O_2 අනුබද්ධව පළමු වන පෙළ වේ.

4 වැනි පරීක්ෂණ ප්‍රතිඵල m = 1 බව සනාථ කරයි. එහි දී සාන්ද්‍රණය තුන් ගුණ වූ විට වේගය ද තුන් ගුණයකින් වැඩි වේ.

2. [NO] අනුබද්ධව පෙළ (n) සෙවීම.

$[O_2]$ නියතව පවත්වා ගනිමින් [NO] දෙගුණ කෙරෙන 1 හා 3 සැසඳීමෙන්:

$$(\text{ශීඝ්‍රතාව}_1/\text{ශීඝ්‍රතාව}_3) = \frac{k\,[O_2]_1^m[NO]_1^n}{k[O_2]_3^m[NO]_3^n}$$

1 හා 3 පරීක්ෂණවල $[O_2]_1 = [O_2] = 1.0 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} වන අතර උෂ්ණත්වය නියත නිසා k නියතයක් වේ.

එබැවින් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$(\text{ශීඝ්‍රතාව}_1/\ \text{ශීඝ්‍රතාව}_3) = \frac{[NO]_1^n}{[NO]_3^n}$$

$$\frac{3.20 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{12.8 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}} = \frac{(2.0 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3})^n}{(4.0 \times 10^{-2}\text{mol dm}^{-3})^n}$$

$$\frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

$$\therefore\ \mathbf{n = 2}$$

[NO] දෙගුණ වන විට වේගය සිව් ගුණයකින් වැඩි වන බැවින් ප්‍රතික්‍රියාව NO අනුබද්ධව දෙවැනි පෙළ වේ. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමය වන්නේ,

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} \quad = k\,[O_2(g)][N_2(g)]^2$$

සටහන: ඇතැම් අවස්ථාවල මෙවැනි ගණනය කිරීම්වල දී හරියට ම පූර්ණ වන සංඛ්‍යා නො ලැබේ. නිදසුනක් ලෙස 1 පරීක්ෂණයෙහි ආරම්භක වේගය 3.10×10^{-3} mol dm^{-3} s^{-1} වී නම් එවිට,

$$\frac{3.10 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}}{6.40 \times 10^{-3}\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}} = 0.485$$

$$0.485 = \left(\frac{1}{2}\right)^m = (0.500)^m.$$

මෙය මෙසේ විසඳිය හැකි ය:

$$\log(0.485) = m \log(0.500)$$

$$m = \frac{\log(0.485)}{\log(0.500)} = 1.04 \text{ හෝ } m = \frac{\log(0.500)}{\log(0.500)} = 1 \ \ (0.485 \sim 0.500)$$

m පූර්ණ සංඛ්‍යාවක් බැවින් $m - 1$

1 පරීක්ෂණය වැන්නක වේග ප්‍රකාශනයෙහි අදාළ අගයයන්හි ආදේශ කිරීමෙන් k වල අගය ලබා ගත හැකි ය.

$$3.20 \times 10^{-3} \mathrm{mol\ dm^{-3} s^{-1}} = k\ (1.0 \times 10^{-2})(2.0 \times 10^{-2})^2 \mathrm{mol^3\ dm^{-9}}$$

$$k = \frac{3.20 \times 10^{-3} \mathrm{mol\ dm^{-3} s^{-1}}}{4.0 \times 10^{-6} \mathrm{mol^3\ dm^{-9}}} = 8.00 \times 10^{2} \mathrm{mol^{-2}\ dm^{6}\ s^{-1}}$$

ඉහත ආකාර ගණනය කිරීම්වලට අතිරේකව, පරීක්ෂණ කිහිපයකින් ලබා ගත් දත්ත උපයෝගි කර ගනිමින් $\frac{1}{t}$ ට එරෙහිව ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණ විචල්‍ය ප්‍රස්තාරගත කළ හැකි ය. ඒ ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධව ප්‍රතික්‍රියකය පළමු පෙළ නම් ප්‍රතිඵලය වන්නේ සරල රේඛාවකි. ඒ පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව සාන්ද්‍රණයට සමානුපාතික බැවිනි.

ප්‍රස්තාරයක වක්‍රයක් නම් ප්‍රතික්‍රියාව පළමු වන පෙළ නොවේ. එය දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක් විය හැකි ය; (නැත හොත් භාගික පෙළක් සහිත ප්‍රතික්‍රියාවක් විය හැකි ය.)

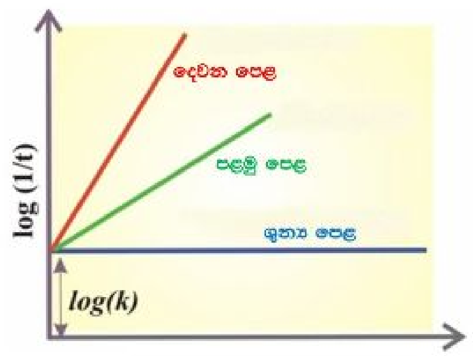
ආරම්භක වේග කිහිපයකින් යුත් මෙවැනි විශ්ලේෂණ සඳහා හොඳ ම ක්‍රමය වන්නේ ලඝු ප්‍රස්තාරයක් ගොඩනැඟීමයි. යට සාකච්ඡා කරන ලද පරිදි A අනුබද්ධයෙන් n පෙළ වූ ප්‍රතික්‍රියාවක වේග සමීකරණය මේ යඃ

ශීඝ්‍රතාව = k [A]^n

දෙපසෙහි ලඝු අගය ගැනීමෙන්,

log (ශීඝ්‍රතාව) = n log[A] + log k

එබැවින් ලඝු (වේගය)ට එරෙහි ලඝු [A] ප්‍රස්තාරය සරල රේඛාවක් වන අතර, එහි බෑවුම n හෙවත් ප්‍රතික්‍රියාවේ පෙළ වේ. ප්‍රස්තාරයේ අන්තඃඛණ්ඩය ලඝු k වේ. මෙයින් k ලබා ගත හැකි ය.



1.20 රූපය ආරම්භක වේග පරීක්ෂණවලින් ලබා ගත හැකි ප්‍රස්තාරවල හැඩ (1.17(a) රූපය ද ලබා ගත හැකිය)

ප්‍රතික්‍රියාවේ නියත ප්‍රමාණයකින් සිදු වීමට ගත වන කාලය මැනීමෙන් ද එක්තරා ආකාරයක පරීක්ෂණ සැලසුම් කිරීමට හා සිදු කිරීමට හැකි ය. අදාළ ප්‍රස්තාර ඇඳීමෙන් ප්‍රතික්‍රියා පෙළ

අපෝහනය කළ හැකි ය. පහත දී ඇත්තේ ඔබ ප්‍රායෝගික අත්පොතෙහි ඇතුළත් කර ඇති උදාහරණ කිහිපයකි.

තයෝසල්ෆේට්-අම්ල ප්‍රතික්‍රියාව

සෝඩියම් තයෝසල්ෆේට් ද්‍රාවණයකට තනුක නයිට්‍රික් අම්ලය එකතු කිරීමේ දී පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වී, ළා කහ පැහැති සල්ෆර් සෙමෙන් අවක්ෂේප වේ.

$$Na_2S_2O_3(aq) + 2HNO_3(aq) \rightarrow S(s) + 2NaNO_3(aq) + SO_2(g) + H_2O(l)$$

මේ පද්ධතියෙහි, ඉතා අල්ප, නිත්‍ය සල්ෆර් ප්‍රමාණයක් අවක්ෂේප වීමට ගත වන කාලය මැනීම සඳහා ඉතා සරල එහෙත් ඵලදායි ක්‍රමයක් වේ. මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ දී අවක්ෂේපයක් සෑදෙන බැවින් දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී, ප්‍රතික්‍රියාවල වෙනස් වූ සාන්ද්‍රණ යටතේ ස්ථිර සල්ෆර් ප්‍රමාණයක් අවක්ෂේප වීමට ගත වන කාලය මැනීමට පුළුවන.

කතිර ලකුණක් (x) අඳින ලද කඩදාසියක් මත ප්ලාස්කුවක් හෝ කුඩා බීකරයක් තබා කතිරය නොපෙනී යන තෙක් ප්‍රතික්‍රියක මිශ්‍රණයට ඉහළින් බලනු ලැබේ. පළමුව තයෝසල්ෆේට් ද්‍රාවණයෙන් දන්නා ප්‍රමාණයක් බීකරයට දමා අනතුරුව විවිධ සාන්ද්‍රණවලින් යුත් තනුක අම්ල ද්‍රාවණයෙන් කුඩා ප්‍රමාණයක් ඊට එකතු කරමින් කතිරය නොපෙනී යෑමට ගත වන කාලය මනිනු ලැබේ (පරීක්ෂණය සවිස්තර ලෙස ඔබේ ප්‍රායෝගික අත්පොතෙහි සාකච්ඡා කර ඇත). මේ පරීක්ෂණයේ දී සෝඩියම් තයෝසල්ෆේට් ද්‍රාවණයේ සැබෑ සාන්ද්‍රණය දැනගැනීම අනවශ්‍ය ය; ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයේ මුළු පරිමාව ඇසුරින් එක් එක් ද්‍රාවණයේ සාපේක්ෂ සාන්ද්‍රණය නිමානය කර ගත හැකි බැවිනි. නිදසුනක් ලෙස සෝඩියම් තයෝසල්ෆේට් ද්‍රාවණයෙන් 40 cm^3 ක් හා ජලය 10 cm^3ක් අඩංගු ද්‍රාවණයක සාන්ද්‍රණය මුල් සාන්ද්‍රණයෙන් 80%කි. තයෝසල්ෆේට් ද්‍රාවණයෙන් 10 cm^3ක් හා ජලය 40 cm^3ක් අඩංගු ද්‍රාවණයක සාන්ද්‍රණය මුල් සාන්ද්‍රණයෙන් 20%කි.

කාල මිනුම් පිළිබඳ දත්ත ලබා ගැනීමෙන් පසු තයෝසල්ෆේට් සාන්ද්‍රණයට එරෙහිව $\frac{1}{t}$ හි විචලනය ප්‍රස්තාරගත කළ හැකි ය. එයින් තයෝසල්ෆේට් ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධ පෙළ අපෝහනය කළ හැකි ය. මීට අමතරව, ප්‍රායෝගික අත්පොතෙහි විස්තර කර ඇති පරිදි මින් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි උෂ්ණත්වයේ බලපෑම ද පරීක්ෂා කළ හැක්කේ ය.

අයඩීන් ඔරලෝසු පරීක්ෂණ

'අයඩීන් ඔරලෝසු' යන නමින් හැඳින්වෙන ප්‍රතික්‍රියා කිහිපයක් ම වෙයි. ඒ සියල්ල ඵලයක් ලෙස අයඩීන් නිපදවන්නා වූත් නියත අයඩීන් ප්‍රමාණයක් නිපදවීමට ගත වන කාලය මැනීමට උපකාරී වන්නා වූත් ප්‍රතික්‍රියා ය. වඩාත් හුරුපුරුදු ප්‍රතිකාරක යොදා ගන්නා බැවින් මෙය ඉන් සරලත ම ප්‍රතික්‍රියා වේ. නිදසුනක් ලෙස, ආම්ලික තත්ත්ව යටතේ දී හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ් විසින් අයඩයිඩ් අයන ඔක්සිකරණය කිරීමේ ප්‍රතික්‍රියාවේ චාලකය, 'අයඩීන් ඔරලෝසු' පරීක්ෂා මඟින් නියාමනය කළ හැකි ය. ආම්ලික මාධ්‍යයේ අයඩයිඩ් අයන පහත දැක්වෙන පරිදි හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කරයි.

$$H_2O_2(aq) + 2I^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2H_2O(l)$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ දී කුඩා අයඩීන් ප්‍රමාණයක් සෑදී ඇති විට එය පිෂ්ටය භාවිත කර නියාමනය කළ හැකි ය. අයඩීන් තද නිල් පැහැති සංකීර්ණයක් දෙමින් පිෂ්ට ද්‍රාවණය සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කරන අතර ද්‍රාවණය නිල් පැහැයට හරවයි. ආරම්භයේ දී ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයට පිෂ්ට ද්‍රාවණයෙන්

කුඩා පරිමාවක් (බිංදු කිහිපයක්) එකතු කරන ලද්දේ නම්, අයඩීන්වල පළමු අංශු මාත්‍රය සෑදුණු වහා ම ද්‍රාවණය නිල් පැහැයට හැරේ.

කෙසේ වුව ද වර්ණ විපර්යාසය ක්ෂණිකව සිදු වන හෙයින් හුදෙක් අයඩීන් එකතු කිරීම ප්‍රතික්‍රියාවේ චාලකය හැදෑරීමට උපකාරි නො වේ. එබැවින් නිපදුණු අයඩීන් ඉවත් කිරීම සඳහා තවත් ක්‍රමෝපායක් උපයෝගි කර ගැනේ. සෝඩියම් තයෝසල්ෆේට් ද්‍රාවණයක් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කරන හෙයින් නිපදුණු අයඩීන්වලින් යම් ප්‍රමාණයක් ඉවත් කිරීම සඳහා එය භාවිත කළ හැකි ය.

$$2S_2O_3^{2-}(aq) + I_2(aq) \rightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

පිෂ්ටය සහිත ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයට සෝඩියම් තයෝසල්ෆේට් ද්‍රාවණයෙන් ඉතා ස්වල්ප වූ දන්නා ප්‍රමාණයක් එකතු කළ හොත් එය ආරම්භයේ දී නිපදුණු අයඩීන් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කරයි. එබැවින් අයඩීන්, පිෂ්ටය කෙරෙහි බලපෑමක් ඇති නොකරන අතර, එබැවින් නිල් පැහැය දර්ශනය වීමක් ද සිදු නො වේ. එහෙත් අල්ප සෝඩියම් තයෝසල්ෆේට් ප්‍රමාණය ක්ෂය වූ පසු ඊළඟට නිපදෙන අයඩීන් ලෝහය, පිෂ්ටය සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කිරීම වළකන කිසිවක් නැත. එබැවින් එසැණින් මිශ්‍රණය නිල් පැහැ වන අතර විවිධ පරීක්ෂණාත්මක තත්ත්ව යටතේ නිල් පැහැය දිස් වීමට ගත වන කාලය මැනිය හැකි ය.

මේ පරීක්ෂණයේ දී අන් සියල්ල නියතව තබා ගනිමින් එක් එක් අවස්ථාවේ හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ් සාන්ද්‍රණය හෝ අයඩයිඩ් අයන සාන්ද්‍රණය වෙනස් කරමින් ඒ එක එකක් විෂයයෙහි පෙළ සෙවීමට ඔබට අවකාශ ලැබේ.

පහත දී ඇති ප්‍රතික්‍රියාවේ චාලකය හැදෑරීමේ මීට සමාන පරීක්ෂණයක් ඔබේ ප්‍රායෝගික අත් පොතෙහි ඇතුළත් කර ඇත.

$$2I^-(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \rightarrow I_2(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

ඉහත සඳහන් පරීක්ෂණවලට අමතරව ආරම්භක වේග ක්‍රමය හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල උත්ප්‍රේරිත වියෝජනයේ චාලකය හැදෑරීමට ද භාවිත කළ හැකි ය. ඒ දෙන ලද උෂ්ණත්වයේ දී නිපදෙන ඔක්සිජන් වායු පරිමාව නියාමනය කිරීමෙනි.

පරිස්සමෙන් සැලසුම් කරන ලද පරීක්ෂණවලින් ප්‍රතික්‍රියාවල චාලකය හැදෑරිය හැකි බව ඉහත නිදසුන් පෙන්වා දෙයි. එවැනි පරීක්ෂණ සිදු කිරීමේ දී පහත දැක්වෙන අවශ්‍යතා සපිරිය යුතු බව සැලකිය යුතු ය.

i. ශීඝ්‍රතා, උෂ්ණත්වයත් සමඟ සාතිය ලෙස වෙනස් වන බැවින් හොඳ උෂ්ණත්ව පාලකයක් භාවිත කර උෂ්ණත්වය පාලනය කිරීම. (ප්‍රායෝගික පරීක්ෂණයේදී මෙය උගන්වනු ලබයි)

ii. නිවැරදි කාල මානයක් තෝරා ගැනීම

iii. ප්‍රතික්‍රියකවල හෝ ඵලවල හෝ සාන්ද්‍රණය උචිත ක්‍රමයකින් නිර්ණය කිරීම. ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණයේ, ඉක්මනින් නිර්ණය කළ හැකි භෞතික ගුණයක් මැනීමෙන් මෙය සිදු කළ හැකි ය.

එක් ප්‍රතික්‍රියාවක ප්‍රගතිය හැදෑරීම

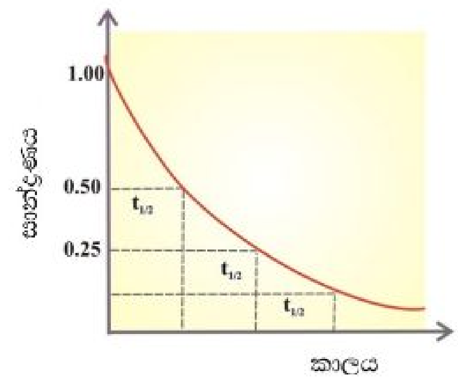
ආරම්භක වේග පරීක්ෂණ කිහිපයක් කරනු වෙනුවට යම් ප්‍රතික්‍රියාවක් ආරම්භයේ සිට අවසානය දක්වා නියාමනය කිරීමෙන් ද ප්‍රතික්‍රියා පෙළ පිළිබඳ තොරතුරු සපයා ගත හැකි ය.

මෙය කළ හැකි ක්‍රම දෙකකි. එකක් නම් කාලාන්තරවල දී මිශ්‍රණයෙන් නියැදි ඉවතට ගනිමින්, උචිත අනුමාපනයක් මඟින් එක් ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණය කෙසේ වෙනස් වන්නේ දැයි සොයා බැලීමයි. අනෙක නම් ප්‍රතික්‍රියාවේ ප්‍රගතියත් සමඟ වෙනස් වූ වර්තනාංකය, අවශෝෂකතාව වැනි යම් භෞතික ගුණයක් මැනීමට ලක් කිරීමයි. ඉක්බිති සාන්ද්‍රණය සඳහා ලැබෙන අගයයන් කාලය එරෙහිව ප්‍රස්තාරගත කරන අතර, විවිධ ලක්ෂ්‍යවල දී ප්‍රතික්‍රියා වේග ප්‍රස්තාරයෙන් ලබා ගැනේ. අවසානයේ දී, ලඝු (සාන්ද්‍රණයට) එරෙහිව ලඝු (ශීඝ්‍රතාව) ප්‍රස්තාරගත කිරීමෙන් ප්‍රතික්‍රියාවේ පෙළ නිමානය කෙරේ.

ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය ($t_{1/2}$)

ප්‍රතික්‍රියාවක් ඉදිරියට යත් ම ප්‍රතික්‍රියකයේ/ ප්‍රතික්‍රියකවල සාන්ද්‍රණය අඩු වේ. කාලය, සාන්ද්‍රණයට සම්බන්ධ කරන, ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව පිළිබඳ මිනුමක් නම් අර්ධ ජීව කාලයයි. ප්‍රතික්‍රියාවක දළ ශීඝ්‍රතාව විස්තර කිරීමට අර්ධ ජීව කාල සංකල්පය ප්‍රයෝජනවත් ය. ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය යනු ආරම්භක ප්‍රතික්‍රියක ප්‍රමාණය ඉන් අඩක් දක්වා වැය වීමට ගත වන කාලයයි.

වෙනත් වචනවලින් කිව හොත් ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය යනු ප්‍රතික්‍රියකයක ආරම්භක සාන්ද්‍රණය ඉන් අර්ධයක් දක්වා අඩු වීමට ගත වන්නා වූ කාලයයි. එය $\mathbf{t_{1/2}}$ යන්නෙන් සංකේතවත් කෙරෙන අතර ඒ කෙරෙහි උෂ්ණත්වය බලපායි. මෙය 1.21 රූපයෙන් නිරූපණය කෙරේ.



1.21 රූපය පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලයේ අර්ථ දැක්වීම

උදාහරණයක් ලෙස හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල පළමු වන පෙළ වියෝජනය සලකන්න. මිනිත්තු 600 කාලාන්තරවල දී හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල සාන්ද්‍රණය පහත දී ඇති වගුවෙන් පෙන්නුම් කෙරේ.

වගුව 1.3 මිනිත්තු 600 කාලාන්තරවල දී හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල සාන්ද්‍රණය

කාලය/ මිනිත්තු	අර්ධ ජීව කාල ගණන	ඉතිරි වූ භාගය	$[H_2O_2]$/ mol dm^{-3}
0	0	1	0.020
600	1	1/2	0.010
1200	2	1/4	0.005
1800	3	1/8	0.0025
2400	4	1/16	0.0013
3000	5	1/32	0.00065

පළමු වන මිනිත්තු 600 දී සාන්ද්‍රණය 0.020 mol dm^{-3} සිට 0.010 mol dm^{-3} දක්වා අඩු වී ඇති බව සැලකිල්ලට ගන්න. එනම් එය අඩකින් අඩු වී ඇත. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවේ අර්ධ ජීව කාලය මිනිත්තු 600 වේ. එබැවින් තවත් මිනිත්තු 600ක් ගත වන විට (t =600 සිට t =1200 දක්වා) යළිත් සාන්ද්‍රණය අඩකින් අඩු වේ. සාන්ද්‍රණය 0.010 mol dm^{-3} සිට 0.005 mol dm^{-3} දක්වා අඩු වීමට ද මිනිත්තු 600 ක අර්ධ ජීව කාලයක් ගත වේ. වගුවේ දක්වා ඇති පරිදි අනුයාත අර්ධ ජීව කාල, සාන්ද්‍රණ භාගය $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{32}$ ආදී වශයෙන් වූ ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණ දෙයි.

පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය

පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය $\mathbf{t_{1/2}}= \frac{0.693}{k}$ * යන්නෙන් දෙනු ලැබේ.
මෙහි k යනු වේග නියතයයි.

දෙන ලද උෂ්ණත්වයක දී දෙන ලද ප්‍රතික්‍රියාවක් සඳහා k නියතයක් වන බැවින් ද, ප්‍රකාශනයට කිසිදු සාන්ද්‍රණ පදයක් ඇතුළත් නො වන බැවින් ද, පළමු පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය ප්‍රතික්‍රියකයේ ආරම්භක සාන්ද්‍රණයෙන් ස්වායත්ත වූ නියතයකි.

මෙහි අර්ථය නම්, අප විසින් පළමු පෙළ චාලකයෙන් යුත් ප්‍රතික්‍රියාවක්, 2.00 mol dm^{-3} ප්‍රතික්‍රියක සාන්ද්‍රණයකින් ආරම්භ කරන ලද්දේ නම් හා මිනිත්තු 20ක දී එය 1.00 mol dm^{-3} දක්වා අඩු වී නම් ප්‍රතික්‍රියාවේ අර්ධ ජීව කාලය මිනිත්තු 30 වේ. වෙනත් අයුරකින් කිව හොත් පළමු වන මිනිත්තු 20 දී ප්‍රතික්‍රියාවෙන් 50%ක්, මිනිත්තු 40 දී 75%ක්, මිනිත්තු 60 දී 87.5%ක් ආදී වශයෙන් සම්පූර්ණ වේ. මෙය 1.21 රූපයෙන් පැහැදිලි වේ.

නිදසුන 1.14

එක්තරා පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය මිනිත්තු 20.0 කි.

i. ප්‍රතික්‍රියාවේ k ගණනය කරන්න.

ii. මේ ප්‍රතික්‍රියාවෙන් 75%ක් සම්පූර්ණ වීමට කොපමණ කාලයක් ගත වේ ද?

පිළිතුරු

i. පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ යන්නෙන් දෙනු ලැබේ.

$20.0 \text{ min} = \frac{0.693}{k}$

$k = \frac{0.693}{20 \text{ min}} = 3.47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

ii. ප්‍රතික්‍රියාවෙන් 75%ක් සම්පූර්ණ ය යන්නෙන් හැඟවෙන්නේ ප්‍රතික්‍රියකයෙන් 25% ක් ඉතිරිව ඇති බව හෙවත් ප්‍රතික්‍රියාව දෙවැනි අර්ධ ජීව කාලයට අවතීර්ණව ඇති බව ය. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවෙන් 75%ක් සම්පූර්ණ වීමට ගත වී ඇති කාලය අර්ධ ජීව කාල දෙකක් හෙවත් මිනිත්තු 40ක් වේ.

පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක 99.9%ක් සම්පූර්ණ වීමට ගත වන කාලය අර්ධ ජීව කාල ($t_{1/2}$), 10ක් බව පෙන්වන්න.

සියයට 99.9ක් සම්පූර්ණ වූ පසු ඉතිරි ප්‍රමාණය 0.100% හෙවත් 0.001 කි.

අර්ධ ජීව කාල n සංඛ්‍යාවකට පසු ඉතිරි සාන්ද්‍රණය $\frac{1}{2n} = \frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1024} = 0.001$ ලෙස ලිවිය හැකි ය.

එබැවින් පළමු වන පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක 99.9%ක් සම්පූර්ණ වීමට ගත වන කාලය අර්ධ ජීව කාල 10කි.

ශුන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය,

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \ *$$

යන ප්‍රකාශනයෙන් දෙනු ලැබේ. $[A]_0$ යනු ආරම්භක සාන්ද්‍රණයයි. එහෙයින් ශුන්‍ය පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක අර්ධ ජීව කාලය ආරම්භක සාන්ද්‍රණය මත රැඳී පවතී.

* මේ සමීකරණයේ ව්‍යුත්පන්න කිරීම අ.පො.ස (උ/පෙළ) රසායන විද්‍යා පරීක්ෂණයේ දී ඇගයීමට භාජනය නො කෙරේ.

1.8 ප්‍රතික්‍රියා වේගය කෙරෙහි භෞතික ස්වභාවයේ බලපෑම (පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය)

1.1 කොටසින් ප්‍රතික්‍රියා වේගය කෙරෙහි ප්‍රතික්‍රියකවල භෞතික ස්වභාවයේ බලපෑම පිළිබඳ සැකෙවින් විස්තර කෙරිණ. ප්‍රතික්‍රියාවලට ඝන ප්‍රතික්‍රියක සහභාගි වන කල්හි ඒවා සියුම් කුඩක් බවට පත් කිරීමෙන් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි වේ. ඒ එවිට පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය වැඩි වී ප්‍රතික්‍රියා වන අංශු අතර සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව වැඩි වන බැවිනි.

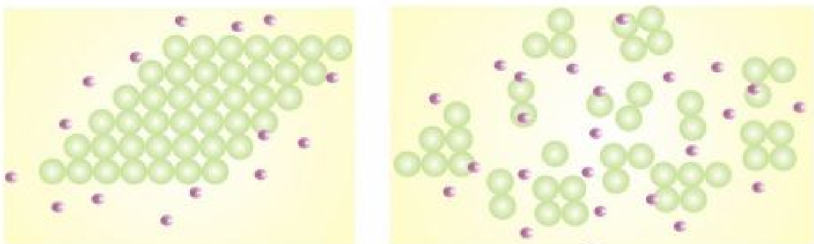
ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි වායු අවස්ථාව > ද්‍රව අවස්ථාව > ඝන අවස්ථාවයන අනුපිළිවෙළ අනුව ප්‍රතික්‍රියා වේගය භෞතික ස්වභාවය මත රැඳී පවතී. විෂමජාතීය ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය වඩාත් සංඝනීභූත කලාපය මත රැඳෙයි. ඝන ප්‍රතික්‍රියක විෂයයෙහි, යම් ඝන ප්‍රතික්‍රියකයක් තනි කැබැල්ලක් ලෙස පවතින විට දීට වඩා වැඩි වේගකින් ඒ ස්කන්ධය ම සියුම් ලෙස කුඩු කළ විට ප්‍රතික්‍රියා කරයි. ඒ තනි කැබැල්ලෙහි පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලයට වඩා වැඩි වේගයකින් ඒ ස්කන්ධය ම සියුම් ලෙස කුඩු කළ විට ප්‍රතික්‍රියා කරයි. ඒ තනි කැබැල්ලෙහි පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලයට වඩා වැඩි වර්ගඵලයක් එය කුඩු කළ විට ඊට හිමි වන බැවිනි.

නිදසුනක් ලෙස කැල්සියම් කාබනේට් හා හයිඩ්‍රොක්ලෝරික් අම්ලය අතර ප්‍රතික්‍රියාවේ දී මාබල් හෝ හුනුගල් කැබලිවලට වඩා වැඩි ශීඝ්‍රතාවකින් කුඩු කරන ලද කැල්සියම් කාබනේට් සමාන ස්කන්ධයක් හයිඩ්‍රොරොක්ලෝරික් අම්ලය සමඟ වේගයෙන් ප්‍රතික්‍රියා කරන බව ඔබට විද්‍යාගාරයේ දී නිරීක්ෂණය කළ හැකි ය.

හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල උත්ප්‍රේරිත වියෝජනයේ දී බොහෝ විට ඝන මැංගනීස් (IV) ඔක්සයිඩ් උත්ප්‍රේරකයක් ලෙස යොදා ගැනේ. උත්ප්‍රේරකය කැටිති ලෙස ඇති විට දීට වඩා වැඩි වේගයකින් ඒ ස්කන්ධය ම කුඩු ලෙස පවතින විට ඔක්සිජන් වායුව නිදහස් වේ.

මේ අවස්ථාවල දී ඝනයේ වැඩි වන පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලයත් සමඟ සංඝට්ටනවල සංඛ්‍යාතය වැඩි වන අතර එනයින් ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි වේ.

මැග්නීසියම් හා තනුක හයිඩ්‍රොරොක්ලෝරික් අම්ලය අතර ප්‍රතික්‍රියාව මේ සඳහා තවත් උදාහරණයකි. මෙහි දී මැග්නීසියම් පරමාණු හයිඩ්‍රජන් අයන සමඟ සංඝට්ටනය වේ. 1.22 රූපයෙන් පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලයේ බලපෑම තව දුරටත් තේරුම් ගත හැකි ය.



සීමිත සංඝට්ටන (a) | වැඩි සංඝට්ටන (b)

1.22 රූපය අංශුවල තරම ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි බලපාන ආකාරය (a) විශාල අංශුවකට ප්‍රතික්‍රියක අංශු සමඟ ගැටීමට ඇති පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය අඩු ය. අණු සංඝට්ටනය වන්නේ පිටත පෘෂ්ඨයේ පමණි. (b) සමාන පරමාණු සංඛ්‍යාවක් ඇතුළත් ඝන ප්‍රතික්‍රියකය සියුම් අංශු බවට කුඩු කරන ලද්දේ නම් ප්‍රතික්‍රියක අණු සමඟ ගැටීමට ඇති පෘෂ්ඨීය වර්ගඵලය වැඩි වන අතර එනිසා ප්‍රතික්‍රියා වේගය ද වැඩි වේ.

1.9 ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව කෙරෙහි උත්ප්‍රේරකවල බලපෑම

කර්මාන්තවල දී ප්‍රතික්‍රියාවල ශීඝ්‍රතාව වැඩි කිරීමේ වාසි බොහෝ ය. ඉහළ උෂ්ණත්වවලට ප්‍රතික්‍රියාවක් වේගවත් කළ හැකි වුවත් කර්මාන්ත ක්‍රියාවලියේ දී ශක්තිය වියදම් අධික වූවකි. හැරත් බොහෝ කාබනික හා ජෛවීය ද්‍රව්‍ය උෂ්ණත්ව-සංවේදී ය. මේ නිසා බොහෝ විට උත්ප්‍රේරක ප්‍රතික්‍රියාවක් වේගවත් කිරීම සඳහා යොදා ගැනේ. **උත්ප්‍රේරකයක්** යනු ක්ෂය වීමෙන් තොරව ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය වැඩි කරන ද්‍රව්‍යයකි. එහෙයින් ප්‍රතික්‍රියාවක් වේගවත් කිරීමට අවශ්‍ය වන්නේ උත්ප්‍රේරකයකින් අල්ප, ස්ටොයිකියෝමිතික නොවන ප්‍රමාණයකි.

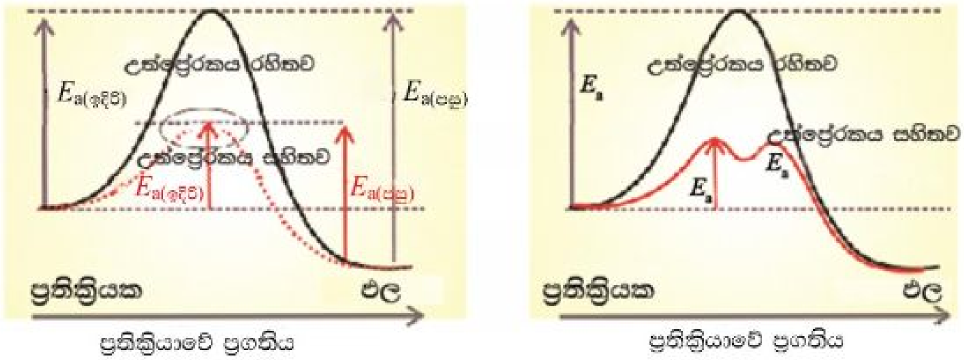
උත්ප්‍රේරකයක් යනු ශුද්ධ රසායනික විපර්යාසයකට භාජන නොවෙමින් ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය වැඩි කරන ද්‍රව්‍යයකි. *එය උත්ප්‍රේරිත නො වූ ප්‍රතික්‍රියාවේ සෙමෙන් සිදු වන වේග නිර්ණ පියවර මඟහරිමින් ප්‍රතික්‍රියාවට අඩු සක්‍රියන ශක්තියෙන් යුත් විකල්ප මාර්ගයක් සපයමින් ක්‍රියාත්මක වන අතර, එනයින් ඒ උෂ්ණත්වයේ දී ම වැඩි ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාවක් දක්වයි.*

අප දන්නා පරිදි සමජාතීය හා විෂමජාතීය යනුවෙන් මූලික වශයෙන් උත්ප්‍රේරක දෙවර්ගයක් වේ. විෂමජාතීය උත්ප්‍රේරකයක් වෙන ම කලාපයක පවතී (උදා: වායු කලාපයේ සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවල දී ඝන උත්ප්‍රේරක). සමජාතීය උත්ප්‍රේරකයක් යනු ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණය පවත්නා කලාපයෙහි ම පවතින්නකි (උදා: ජලීය ද්‍රාවණයේ අම්ල උත්ප්‍රේරිත ප්‍රතික්‍රියා).

පහත දී ඇති නිදසුන ප්‍රතික්‍රියා වේගය සම්බන්ධව උත්ප්‍රේරකයක කෘත්‍යය විස්තාරණය කර දක්වයි: ද්‍රාවණයේ ඇති හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ් වියෝජනයේ සක්‍රියන ශක්තිය $76\ kJ\ mol^{-1}$ වන අතර, කාමර උෂ්ණත්වයේ දී ප්‍රතික්‍රියාව සෙමෙන් සිදු වේ. අයඩයිඩ් අයන ස්වල්පයක් එකතු කළ විට සක්‍රියන ශක්තිය $57\ kJ\ mol^{-1}$ දක්වා පහත වැටෙන අතර වේග නියතය 2000 සාධකයකින් වැඩි වේ.

මීට අමතරව, ජෛව උත්ප්‍රේරක ලෙස වර්ගීකරණය කරනු ලබන එන්සයිම ක්‍රියාවෙන් ඉතා සුවිශේෂ වන අතර, ඒවාට ඒවා මඟින් පාලනය වන ප්‍රතික්‍රියා කෙරෙහි ප්‍රබල බලපෑමක් ඇති කළ හැකි ය. සුක්‍රෝස්වල අම්ල ජලවිච්ඡේදනයෙහි සක්‍රියන ශක්තිය $107\ kJ\ mol^{-1}$ වන අතර සැකරේස් එන්සයිමය එය $36\ kJ\ mol^{-1}$ දක්වා අඩු කරයි. මෙය ශරීර උෂ්ණත්වයේ දී (310 K) 1012 සාධකයකින් ප්‍රතික්‍රියාව ත්වරණය වීමට අනුරූප වේ.

ඇතැම් ද්‍රව්‍ය ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව අඩු කරයි. ඒවා නිශේධක යනුවෙන් හැඳින්වේ. පැහැදිලිව ම ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි කරන ද්‍රව්‍යය උත්ප්‍රේරක වේ. සාමාන්‍යයෙන් උත්ප්‍රේරක බාහිර ද්‍රව්‍ය වේ. එහෙත්, සමහර විට ප්‍රතික්‍රියාවේ දී සෑදෙන ඵලයකට උත්ප්‍රේරකයක් ලෙස ක්‍රියා කළ හැකි ය. එවැන්නකට ස්වයං උත්ප්‍රේරකයක් යැයි කියනු ලබන අතර, ඒ සංසිද්ධිය ස්වයංඋත්ප්‍රේරණය ලෙස හැඳින්වේ. ප්‍රතික්‍රියා වේගය කෙරෙහි උත්ප්‍රේරකයක භූමිකාව 1.23 රූපයේ දක්වා ඇති පරිදි විදහා දැක්විය හැකි ය.



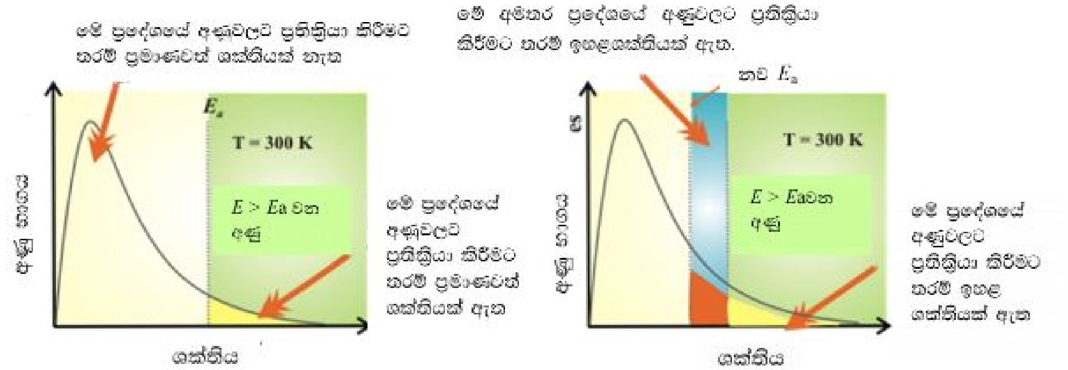
(a) (b)

1.23 රූපය උත්ප්‍රේරකයක් සහිතව හා රහිතව ප්‍රතික්‍රියා පැතිකඩ සංසන්දනය ප්‍රතික්‍රියාවකට උත්ප්‍රේරකයක් එකතු කිරීමේ දී නව, අඩු-ශක්ති විකල්ප මාර්ගයක් සැපයීම නිසා ප්‍රතික්‍රියා ශීඝ්‍රතාව වැඩි වේ.

(a) ප්‍රතික්‍රියාව වෙනත් යාන්ත්‍රණයක් හරහා ගමන් කරයි.

(b) ප්‍රතික්‍රියාව සංක්‍රමණ අවස්ථා දෙකක් හරහා ගමන් කරයි.

රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක දී සංඝට්ටනවලින් ඵල ඇති කෙරෙනුයේ අංශු එක්තරා අවම ශක්තියකින් හෙවත් සක්‍රියන ශක්තියෙන් යුක්තව සංඝට්ටනය වේ නම් පමණි. 1.24(a) රූපයෙන් දක්වා ඇති පරිදි සක්‍රියන ශක්තියේ ස්ථානය-බෝල්ට්ස්මාන් ව්‍යාප්ති වක්‍රයක සලකුණු කළ හැකි ය.



1.24 රූපය 300 K දී (එක ම උෂ්ණත්වයේ දී) උත්ප්‍රේරකයක් රහිතව හා සහිතව මැක්ස්වෙල්-බොල්ට්ස්මාන් ව්‍යාප්තිවල සංසන්දනය ප්‍රතික්‍රියාවකට උත්ප්‍රේරකයක් එකතු කිරීම, ප්‍රතික්‍රියා කිරීමට තරම් ප්‍රමාණවත් ශක්තියක් ඇති අණුවල භාගය වැඩි කිරීමෙන් ප්‍රතික්‍රියා වේගය වැඩි කරයි. ඒ විකල්ප ප්‍රතික්‍රියා මාර්ගයක් සපයමින් සංඝට්ටන සංඛ්‍යාතය වැඩි කිරීමෙනි.

සංඝට්ටනයේ දී ප්‍රතික්‍රියා කරන්නේ සක්‍රියන ශක්තියෙන් දකුණු පසට වන්නට ඇති ප්‍රදේශයෙන් නියෝජනය වන අංශු පමණකි. මින් අති බහුතරයකට ප්‍රමාණවත් ශක්තිය නොමැති අතර, ඒවා පොළා පනී. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය වැඩි කිරීමට නම්, ප්‍රමාණවත් ශක්තියක් සහිත අණුවල භාගය වැඩි කිරීමෙන් සඵල සංඝට්ටන සංඛ්‍යාව වැඩි කළ යුතු ය. ප්‍රතික්‍රියාව අඩු සක්‍රියන ශක්තියක් සහිත විකල්ප මාර්ගයක් ඔස්සේ සිදු වීමට සැලසීමෙන් මෙය එක් ආකාරයකට සිදු කළ හැකි ය. වෙනත් ආකාරයකට කිව හොත්, 1.24(b) රූපයේ පෙන්වා

ඇති පරිදි සක්‍රියන ශක්තිය මැක්ස්වෙල්-බොල්ට්ස්මාන් ව්‍යාප්තියේ අඩු ශක්ති පැත්තට (වමට) ගමන් කරවීමෙනි. ප්‍රතික්‍රියාවකට උත්ප්‍රේරකයක් එක් කිරීමේ දී සක්‍රියන ශක්තිය කෙරෙහි ඇති වන්නේ මෙකී බලපෑමයි. එනම් 1.23 රූපයෙන් පැහැදිලි කොට ඇති පරිදි උත්ප්‍රේරණය නොකරන ලද ප්‍රතික්‍රියාවකට සාපේක්ෂව උත්ප්‍රේරිත ප්‍රතික්‍රියාවක සක්‍රියන ශක්තිය අඩු ය. ඒ උත්ප්‍රේරකයෙන් විකල්ප ප්‍රතික්‍රියා මාර්ගයක් සැපයෙන නිසා ය.

සැලකිල්ලට ගත යුතු ඉතා වැදගත් කරුණක් වන්නේ,

"උත්ප්‍රේරකයක් අඩු සක්‍රියන ශක්තියෙන් යුත් විකල්ප මාර්ගයක් සපයනු ලබන බවත් එය ප්‍රතික්‍රියාවේ සක්‍රියන ශක්තිය අඩු නොකරන බවත් ය.

එනම්, ප්‍රතික්‍රියාවේ සක්‍රියන ශක්තියෙහි මුල් අගය එසේ ම පවතී. එහෙත් උත්ප්‍රේරිත නව මාර්ගයට ඇත්තේ අඩු සක්‍රියන ශක්තියකි. එය කන්දක් නො නගිමින් උමඟක් හරහා ගමන් කිරීමක් වැනි ය.

1.10 රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල වේග විස්තර කිරීම සඳහා ප්‍රතික්‍රියා යාන්ත්‍රණ භාවිතයට ගැනීම

ඕනෑ ම රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක දී නොහොත් විපර්යාසයක දී ඇතැම් බන්ධන බිඳෙයි; නව බන්ධන තැනෙයි. සාමාන්‍යයෙන් බන්ධන බිඳීම සහ තැනීම හා ප්‍රතිසංවිධානය වීම සංකීර්ණ වන අතර තනි පියවරකින් සිදු වීමට තරම් සරල නොවේ. ඒ වෙනුවට ප්‍රතික්‍රියාවක් බොහෝ විට එකකට පසු එකක් වශයෙන් එළඹෙන පියවර ගණනාවකින් සමන්විත වේ. ප්‍රතික්‍රියා යාන්ත්‍රණයකින් ප්‍රතික්‍රියාවට දායක වන තනි හෝ වැඩි ගණනක් වූ පියවර විස්තර කෙරෙන අතර බන්ධන බිඳෙන හා තැනෙන ආකාරය නියමාකාරයෙන් පැහැදිලි කෙරේ.

කිසියම් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක් එක් පියවරකින් පමණක් සිදු වේ නම්, එනම් ප්‍රතික්‍රියාවේ සියල්ල තනි පියවරක් තුළ සම්පූර්ණ කෙරේ නම් එවැන්නක් **මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක්** යනුවෙන් හැඳින්වේ.

පියවර දෙකකින් හෝ වැඩි ගණනකින් අනුක්‍රමිකව සිදු වන රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක් **බහු පියවර ප්‍රතික්‍රියාවක්** හෙවත් **සංකීර්ණ ප්‍රතික්‍රියාවක්** යනුවෙන් හැඳින්වේ. ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි බහු පියවර ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වන පියවර අනුක්‍රමයට ප්‍රතික්‍රියා යාන්ත්‍රණය යැයි කියනු ලැබේ. යාන්ත්‍රණයක එක් එක් පියවර මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක් වේ. ප්‍රතික්‍රියා යාන්ත්‍රණ සිතිවිලි මාත්‍රයෙන් ප්‍රකාශ කිරීමට හෝ පුරෝකථනය කිරීමට හෝ නොහැකි ය. සියලු ප්‍රතික්‍රියා යාන්ත්‍රණයක් ම පරීක්ෂණාත්මකව නිර්ණය කළ යුතු ය.

රසායනික විශේෂ එකක් හෝ වැඩි ගණනක් එක් ප්‍රතික්‍රියා පියවරකින් හා එක් සංක්‍රමණ අවස්ථාවක් සහිතව ඵල සාදමින් ඍජුව ප්‍රතික්‍රියා කරයි නම් ඊට මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක් යැයි කියනු ලැබේ. මෙවැනි මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක අණු ප්‍රතික්‍රියා කරන්නේ හරියට ම ප්‍රතික්‍රියාවේ ස්ටොයිකියොමිතික සමීකරණයට අනුකූලව ය.

තව ද මූලික ප්‍රතික්‍රියාවලට අතරමැදි සම්බන්ධ නො වේ. එසේ ම අණුක පරිමාණයෙන් ප්‍රතික්‍රියාවක් විස්තර කිරීමට ඒවා අවශ්‍ය ද නොවේ.

1.10.1 ප්‍රතික්‍රියාවක අණුකතාව

ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වීමට අවශ්‍ය ප්‍රතික්‍රියකයේ/ප්‍රතික්‍රියකවල අවම අණු, පරමාණු හෝ අයන සංඛ්‍යාව ලෙස මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක අණුකතාව අර්ථ දැක්වේ. එය ප්‍රතික්‍රියාවට අදාළ රසායනික සමීකරණයේ ප්‍රතික්‍රියකවල ස්ටොයිකියොමිතික සංගුණකවල ඓක්‍යයට සමාන ය.

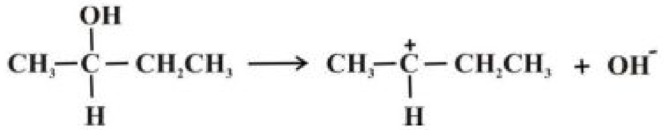
පොදුවේ, සරල මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක අණුකතාව, තුලිත ස්ටොයිකියොමිතික සමීකරණයෙහි ඇතුළත් ප්‍රතික්‍රියක අණු සංඛ්‍යාවල ඓක්‍යයට සමාන ය.

බහු පියවර ප්‍රතික්‍රියාවක යන්ත්‍රණය සැලකීමේ දී, ඵලයක් හෝ ඵල නිපදවෙන පරිදි එහි වේග නිර්ණ පියවරේ දී එකිනෙක වෙත පැමිණෙන නොහොත් සංඝට්ටනය වන අවම ප්‍රතික්‍රියක අංශු (අණු, පරමාණු හෝ අයන) සංඛ්‍යාවට ප්‍රතික්‍රියාවේ අණුකතාව යැයි කියනු ලැබේ.

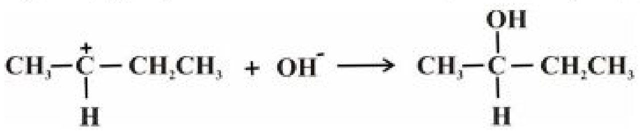
මේ අනුව, සරලව, මූලික පියවරක දී ප්‍රතික්‍රියා වන විශේෂ සංඛ්‍යාව අනුව රසායනික ප්‍රතික්‍රියා වර්ගීකරණය කළ හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියාවකට එක් ප්‍රතික්‍රියකයක් පමණක් සහභාගි වේ නම් එය **ඒකාණුක ප්‍රතික්‍රියාවකි.** ප්‍රතික්‍රියක දෙකක් සහභාගි වේ නම් එය **ද්විඅණුක ප්‍රතික්‍රියාවකි.** නිදසුන් ලෙස, සයික්ලොප්‍රොපේන්, ප්‍රොපීන් බවට සමාවයවීකරණය වීමේ දී මෙන්, ඒකාණුක ප්‍රතික්‍රියාවක දී තනි අණුවක් වියෝජනය වේ; නැත හොත් එහි පරමාණු සැකැස්ම නව සැකැස්මක් බවට වෙනස් වේ. **ද්විඅණුක ප්‍රතික්‍රියාවක** දී අණු යුගලක් ගැටී ශක්තිය හුවමාරු කර ගන්නා අතර පරමාණු හෝ පරමාණු සමූහ වෙනත් ආකාර වෙනසකට භාජනය වෙමින් ඵලය හෝ ඵල සාදයි.

අණුකතාව යනු සෛද්ධාන්තික සංකල්පයකි. එය ශුන්‍ය, ඝෘණ, භාගික, අනන්ත හෝ කල්පිත විය නොහැක්කේ ය.

බන්ධන බිඳෙන පියවරෙන් යම් තනි ප්‍රභේදයක් කොටස් දෙකකට කැඩෙන පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න. එහි දී C-O බන්ධනය බිඳී එක් ප්‍රතික්‍රියකින් ඵල දෙකක් සෑදේ. එක් ප්‍රතික්‍රියක අණුවක් පමණක් සහභාගි වන බැවින් මේ පියවර ඒකාණුක වේ.



එක් ඵලයක් සෑදෙන පරිදි අණුක ඛණ්ඩක දෙකක් එකිනෙක වෙත සමීප කෙරෙන පහත දැක්වෙන බන්ධන තැනීමේ පියවරේ දී C-O බන්ධනයක් සෑදේ. එහි දී ප්‍රතික්‍රියක දෙකක් එක් ඵලයක් සාදයි. ප්‍රතික්‍රියක අණු දෙකක් මීට සහභාගි වන බැවින් මෙය **ද්විඅණුක පියවරකි.**



එකවර අණු තුනක් සංඝට්ටනය වන අවස්ථා දුර්ලභ බැවින් සාමාන්‍යයෙන් ත්‍රි අණුක මූලික හැසිරීම පෙන්වන ප්‍රතික්‍රියා ඇත්තේ අල්පයකි (කෙසේ වුව ද එවැනි ප්‍රතික්‍රියා සිදු වන්නේ බහු පියවරවලිනි).

1.10.2 තනි පියවර ප්‍රතික්‍රියා සඳහා නිදසුන්

බොහෝ රසායනික ප්‍රතික්‍රියා එක් පියවරකින් සිදු වන සරල සිද්ධි ය. අම්ල-භස්ම ප්‍රතික්‍රියා බොහෝ විට සිදුවන්නේ තනි පියවරකිනි. හයිඩ්‍රෝනියම් අයනයකින් ඇමෝනියා ප්‍රෝටෝනිකරණය වීමේ දී H_3O^+වලින් H^+ අයනයක් NH_3 වෙත මාරු වීම සිදු වේ. මේ තනි පියවර, බන්ධන බිඳෙන හා බන්ධන තැනෙන සංයුක්ත ක්‍රියාවලියකි.

$$H_3O^+(aq) + NH_3(aq) \rightarrow H_2O(l) + NH_4^+(aq)$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාව විශේෂ දෙකක් සහභාගි වන එක් පියවරකින් සිදු වන අතර **ද්වි අණුක මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක්** යනුවෙන් හැඳින්වේ.

N_2O_4හි වියෝජනය බන්ධන බිඳීමේ තනි පියවරකි.

$$N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

මෙය එක් විශේෂයක් සහභාගි වන එක් පියවරකින් සිදු වන අතර **ඒකාණුක මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක්** ලෙස හැඳින්වේ.

1.4 වගුව විවිධ අණුකතාවලින් යුත් මූලික ප්‍රතික්‍රියා

ප්‍රතික්‍රියාව	අණුකතාව
$PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$	ඒකාණුක
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	ද්වි අණුක
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	ද්වි අණුක
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	ත්‍රි අණුක
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	ත්‍රි අණුක
$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_2 + 2FeCl_2$	ත්‍රි අණුක

ඇතැම් රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවල අණුකතාව තුනට වැඩි බව ඒවායේ ස්ටොයිකියොමිතික සමීකරණවලින් පෙනෙන්නට තිබේ. උදා:

$$4HBr(aq) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2Br_2(l)$$

$$2MnO_4^-(aq) + 16H^+(aq) + 5C_2O_4^{2-}(aq) \rightarrow 2Mn^{2+}(aq) + 10CO_2(g) + 8H_2O(l)$$

පළමු වන ප්‍රතික්‍රියාවෙහි අණුකතාව '5' බව ද දෙවැන්නෙහි අණුකතාව 23 බව ද පෙනෙන්නට තිබේ. එවැනි ප්‍රතික්‍රියා එක් පියවරකින් සිදු නොවේ. ඒවා පියවර දෙකක් හෝ වැඩි ගණනක් මඟින් සිදු වේ. එක් එක් පියවරට තුනට වැඩි නොවන ඊට ම ආවේණික අණුකතාවක් තිබේ. බහු පියවරවලින් සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවල මූලික ලක්ෂණ පහත විස්තර වේ.

1.10.3 බහු පියවර ප්‍රතික්‍රියා

මූලික පියවර ශ්‍රේණියක් ඔස්සේ සිදු වන රසායනික ක්‍රියාවලිවලට, ඒවාට ම උරුම වූ නීති සමූහයක් ඇත.

(i) සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව, ප්‍රතික්‍රියා පියවරවල එකතුව වේ.

(ii) එක් පියවරක දී සෑදී පසු පියවරක දී වැය වන විශේෂයක් **අතරමැදියක්** වේ.

(iii) එක් පියවරක දී පාවිච්චි වී පසු පියවරක දී පුනර්ජනනය වන විශේෂයක් **උත්ප්‍රේරකයක්** ලෙස ක්‍රියා කරයි.

(iv) අතරමැදි හෝ උත්ප්‍රේරක, සමස්ත ප්‍රතික්‍රියා වේග නියමයෙහි ඇතුළත් නො වේ.

නිදසුන 1:

ඕසෝන්වල වියෝජනය පියවර දෙකකින් සිදු වේ.

1පියවර: $O_3(g) \rightarrow O_2(g) + O(g)$;ඒකාණුක, බන්ධන බිඳීම

2පියවර: $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$ ද්වි අණුක, බන්ධන තැනීම හා බිඳීම

5 ඒකකයේ දී ඉගෙන ගත් පරිදි මෙහි දී පියවර ගණනික් සිදු වන සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව නිර්ණය කිරීම සඳහා ශුද්ධ ප්‍රතික්‍රියාව ලබා ගත හැකි පරිදි ප්‍රතික්‍රියා ශ්‍රේණියක් එකතු කිරීම යන අදහස භාවිතයට ගැනේ. මෙහි 'O'(g) දෙපැත්තෙහි ම තිබේ.

1පියවර: $O_3(g) \rightarrow O_2(g) + O(g)$

2පියවර: $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$

$$2\,O_3(g) + O(g) \rightarrow 3\,O_2(g) + O(g)$$

∴සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව: $\mathbf{2\,O_3(g) \rightarrow 3\,O_2(g)}$

මේ නිදසුනෙහි, 1 පියවරෙහි සෑදෙන O(g) පරමාණුව 2 පියවරේ දී වැය කෙරෙන අතර එය සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාවෙහි ඇතුළත් නොවේ. එහෙත් මොහොතකට හෝ එය නොපවතින බවක් ඉන් අදහස් නොවේ. යන්ත්‍රණයක දී එක් පියවරක දී සෑදී පසු පියවරක දී වැය කෙරෙන රසායනික විශේෂයකට අතරමැදියක් යැයි කියනු ලැබේ. අතරමැදි කිසිදු විටෙක සමස්ත ප්‍රතික්‍රියා සමීකරණයට ඇතුළත් නොවේ. ඇතැම් විට ප්‍රතික්‍රියාව ඉදිරියට ගමන් කරන අතරතුර ඒවා නිරීක්ෂණය කළ හැකි වුවත් අන් අවස්ථාවල දී ඒවා ජනනය වී වහා ක්ෂය කෙරෙන බැවින් දෘශ්‍යමාන නොවේ.

නිදසුන2:

අයඩයිඩ් අයන හමුවේ දී හයිඩ්‍රජන් පෙරොක්සයිඩ්වල වියෝජන පියවර දෙකකින් සිදු වේ.

1පියවර: $H_2O_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow IO^-(aq) + H_2O(l)$; ද්වි අණුක

2පියවර: $IO^-(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow I^-(aq) + H_2O(l) + O_2(g)$; ද්වි අණුක

∴සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව $2\,H_2O_2(aq) \rightarrow 2\,H_2O(l) + O_2(g)$

මේ උදාහරණයෙහි පළමු වන පියවරේ දී $IO^-(aq)$ නිපදවෙන අතර, දෙවැනි පියවරේ දී එය වැය කෙරේ. මේ ප්‍රතික්‍රියාවෙහි $IO^-(aq)$ අතරමැදියක් වේ. අනෙක් අතට පළමු වන පියවරේ දී

I^-(aq) පාවිච්චි වන අතර, දෙවැනි පියවරේ දී යළි පුනර්ජනනය වේ. එහෙයින් මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ දී I^-(aq) උත්ප්‍රේරකයක් ලෙස ක්‍රියා කරයි.

නිදසුන 3:
ක්ලෝරොෆ්ලුවොරොකාබන් ඉහළ වායුගෝලයේ දී බිඳවැටී ක්ලෝරීන් පරමාණු සාදයි. මේවා, පහත දැක්වෙන යන්ත්‍රණය මඟින් ඕසෝන් බිඳදැමීමට දායක වේ.

1පියවර: $Cl(g) + O_3(g) \rightarrow ClO(g) + O_2(g)$

2පියවර: $ClO(g) + O_3(g) \rightarrow Cl(g) + O_2(g)$

සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව: $2O_3(g) \rightarrow 2O_2(g)$

1 හා 2 පියවරවල ප්‍රතික්‍රියා ද්වි අණුක වේ. Cl(g) පළමු පියවරේ දී ප්‍රතික්‍රියකයක් වන නමුත් දෙවැනි පියවරේ දී පුනර්ජනනය වේ. එබැවින් Cl උත්ප්‍රේරකයකි. ClO පළමු වන පියවරේ දී ජනනය වන අතර දෙවැනි පියවරේ දී වැය කෙරේ. එබැවින් ClO අතරමැදියකි.

1.10.4 මූලික ප්‍රතික්‍රියාවල වේග නියම

මූලික ප්‍රතික්‍රියාවල වේග නියම, ඒවායේ අණුකතාවෙන් කෙළින් ම අපෝහනය කළ හැකි වේ. නිදසුනක් ලෙස ඒකාණුක මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක වේග නියමය ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධව පළමු පෙළ වූවකි. Pවලින් ඵල නිරූපණය කෙරෙන (විවිධ ඵල කිහිපයක් සෑදිය හැකි ය) පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$A \rightarrow P$$

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k\,[A]$$

කෙටි කාලාන්තරයක දී ක්ෂය වන A අණු සංඛ්‍යාව, ක්ෂය වීම සඳහා ඇති අණු සංඛ්‍යාවට සමානුපාතික හෙයින් ඒකාණුක ප්‍රතික්‍රියාවක් පළමු පෙළ වේ. එබැවින් A හි වියෝජන ශීඝ්‍රතාව එහි මවුලික සාන්ද්‍රණයට සමානුපාතික වේ.

ද්වි අණුක මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක් දෙවැනි පෙළ වේග නියමයකට අනුකූල වේ.

$$2A \rightarrow P$$

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A]^2$$

නැත හොත් අපට ප්‍රතික්‍රියාව පහත දැක්වෙන ආකාරයට ද ලිවිය හැකි ය.

$$A + B \rightarrow P$$

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A][B]$$

ද්වි අණුක මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක ශීඝ්‍රතාව, ප්‍රතික්‍රියක විශේෂ හමු වන වේගයට ද එනයින් එය ඒවායේ සාන්ද්‍රණවලට ද සමානුපාතික හෙයින් එය දෙවැනි පෙළ ප්‍රතික්‍රියාවක් වේ. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවක් තනි පියවර ද්වි අණුක ක්‍රියාවලියක් බව අපට විශ්වාස නම් අපට වේග නියමය ලිවිය හැකි ය.

කෙසේ වුව ද මෙහි විලෝමය සත්‍ය නොවන බව සැලකිය යුතු ය. එනම්, *දෙවැනි පෙළ වේග නියමයකින් ප්‍රතික්‍රියාව ද්වි අණුක වන බවක් ගම්‍ය නොවේ.* තව ද අප විසින් සලකනු ලබන ප්‍රතික්‍රියාව/ පියවර සැබවින් ම මූලික එකක් බව තහවුරු කිරීමට අප පරෙස්සම් විය යුතු ය. උදාහරණයක් ලෙස $H_2(g) + I_2(l) \rightarrow 2HI(g)$ යන ප්‍රතික්‍රියාව සරල එකක් ලෙස පෙනී යන නමුත් එය මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක් නොවේ. එහි ප්‍රතික්‍රියා යන්ත්‍රණය ඉතා සංකීර්ණ වන අතර, ඒ නිසා හුදෙක් ප්‍රතික්‍රියාව දෙස බැලීමෙන් එහි වේග නියමය අපෝහනය කළ නොහැකි ය.

ඉහත විස්තර කරන ලද කරුණු අනුව,

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

ආකාර මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක වේග නියමය,

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[A]^a\,[B]^b$$

ලෙස ලිවිය හැකි ය. එහි දෙන ලද ප්‍රතික්‍රියකයක් අනුබද්ධ පෙළ හරියට ම ස්ටොයිකියොමිතික සංගුණකයට සමාන ය. එබැවින් ඉහත මූලික ප්‍රතික්‍රියාවේ A ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධ පෙළ ***a*** වන අතර B ප්‍රතික්‍රියකය අනුබද්ධ පෙළ ***b*** වේ. ප්‍රතික්‍රියාවේ සමස්ත පෙළ **(*a* + *b*)** වේ.

අණුකතාව හා ප්‍රතික්‍රියා පෙළ අතර වෙනස අවබෝධ කර ගැනීම ඉතා වැදගත් ය. **ප්‍රතික්‍රියා පෙළ** ආනුභවික රාශියකි. එය ලබා ගන්නේ පරීක්ෂණාත්මක වේග නියමයෙනි. **අණුකතාව අදාළ** වන්නේ යන්ත්‍රණයක එක් පියවරක් ලෙස යෝජිත මූලික ප්‍රතික්‍රියාවකට ය.

පහත දී ඇති වගුව නිදසුන් කිහිපයක් සාරාංශ කර දක්වයි.

1.5 වගුව අනුකතාව පිළිබඳ සාරාංශය

අණුකතාව	**මූලික පියවර**	**වේග නියමය**
ඒකාණුක	$A \rightarrow$ඵල	ශීඝ්‍රතාව = k [A]
ද්වි අණුක	$A + A \rightarrow$ඵල	ශීඝ්‍රතාව = k $[A]^2$
ද්වි අණුක	$A + B \rightarrow$ඵල	ශීඝ්‍රතාව = k [A][B]
ත්‍රි අණුක	$A + A + A \rightarrow$ඵල	ශීඝ්‍රතාව = k $[A]^3$
ත්‍රි අණුක	$A + A + B \rightarrow$ඵල	ශීඝ්‍රතාව = k $[A]^2[B]$
ත්‍රි අණුක	$A + B + C \rightarrow$ඵල	ශීඝ්‍රතාව= k [A][B][C]

1.10.5 ප්‍රතික්‍රියා යන්ත්‍රණ හා වේග නියමය

ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි අතරමැදියක් හෝ උත්ප්‍රේරකයක් හෝ ලෙස ක්‍රියා කරන විශේෂයක් වේග නියමයට ඇතුළත් නො වේ. එවැනි පද්ධතිවලින් වේග නියමය ව්‍යුත්පන්න කර ගන්නේ කෙසේ දැයි අවබෝධ කර ගැනීම අවශ්‍ය ය. සාමාන්‍යයෙන් යන්ත්‍රණයක ඉතා සෙමෙන් සිදු වන පියවර ද ඉතා වේගයෙන් සිදු වන පියවර ද වේ. ප්‍රතික්‍රියාවේ සමස්ත වේගය පාලනය වන්නේ සෙමෙන් ම සිදු වන පියවරෙහි වේගයෙනි. ප්‍රතික්‍රියාවක සෙමෙන් ම සිදු වන පියවර **වේග නිර්ණ පියවර** (RDS) වෙනුවෙන් හැඳින්වෙයි. එබැවින් විවිධ පියවරවල වේග අතර වෙනස්කම් බොහෝ වන කල්හි, පරීක්ෂණවල දී වේගය ලෙස සැබෑ ලෙස ම මනිනු ලබන්නේ වේග නිර්ණ පියවරෙහි වේගයයි.

නිදසුනක් ලෙස පියවර දෙකකින් සිදු වන පහත දී ඇති ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න. පළමුව A ප්‍රතික්‍රියකය B නම් වූ විශේෂය බවට පත් වේ. අනතුරුව ඊළඟ පියවරේ දී එය ප්‍රතික්‍රියකයක් ලෙස ක්‍රියා කර අවශ්‍ය P නම් ඵලය දෙයි.

$$A \xrightarrow{k_1} \mathrm{B}$$
$$\mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$$

k_1 හා k_2 යනු ඒ ඒ පියවරෙහි වේග නියත වේ.

$k_2 >> k_1$. යැයි උපකල්පනය කරමු. එවැනි අවස්ථාවක, B අණුවක් සෑදීමේ දී එය වේගයෙන් ක්ෂය වී P දෙයි. මින් පෙනී යන්නේ එවිට ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය පළමු පියවර මත පමණක් රැඳී පවතින බවත් එය ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නිර්ණ පියවර වන බවත් ය.

තවත් නිදසුනක් ලෙස පහත දැක්වෙන යන්ත්‍රණය ඔස්සේ සිදු වන
$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$ යන ප්‍රතික්‍රියාව ගනිමු.

$$NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g) : \text{ සෙමෙන්, වේග නිර්ණ පියවර}$$
$$NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} NO_2(g) + CO_2(g) : \text{ වේගයෙන්}$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාවෙහි පළමු පියවර වේග නිර්ණා පියවර වේ. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය k_1.වේග නියතය මත පමණක් රැඳී පවතින බව අපට පැවසිය හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියාවේ ආනුභාවික වේග නියමය නිර්ණය කරන පරීක්ෂණවලින් ද මෙය තව දුරටත් සනාථ කළ හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියාවේ ආනුභාවික වේග නියමය මෙසේ යඃ

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k\,[NO_2]^2$$

එනම්, $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$ ප්‍රතික්‍රියාව $NO_2(g)$ අනුබද්ධව දෙවැනි පෙළ වන අතර $CO(g)$ අනුබද්ධව ශුන්‍ය පෙළ වේ.

මේ යන්ත්‍රණයෙහි, ප්‍රතික්‍රියාවේ දී සෑදෙන්නා වූත්, වැය කෙරෙන්නා වූත් NO_3 **ප්‍රතික්‍රියා අතරමැදියක්** ලෙස ක්‍රියා කරයි. සමස්ත තුලිත සමීකරණයට ඇතුළත් නොවන නමුදු ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වීමට අතරමැදිය අවශ්‍ය ය. මෙම අතරමැදි ප්‍රභේද ද, ප්‍රතික්‍රියකවලට හා ඵලවලට වඩා අස්ථායි ය. ඉහත සඳහන් මූලික පියවර දෙකෙහි වේග නියම මෙසේ යඃ

$$\text{ශීඝ්‍රතාව } 1 = k_1\,[NO_2]^2$$
$$\text{ශීඝ්‍රතාව } 2 = k_2[NO_3][CO]$$

මේ යන්ත්‍රණය සම්බන්ධයෙන් සැලකිය යුතු ප්‍රධාන කරුණු තුනක් නම්,

(i) $k_1 = k$, නම්, වේග නිර්ණ පියවරෙහි (1 පියවර) වේග නියමය නිරීක්ෂිත වේග නියමය හා සම වේ.

(ii) පළමු වන පියවර සෙමෙන් සිදු වන්නක් බැවින් $[NO_3]$ අඩු ය. NO_3 නිපදෙන්නා හා ම දෙවැනි වේගවත් පියවරෙන් එය ක්ෂය කෙරේ. එහෙයින් ප්‍රතික්‍රියාව පළමු පියවර තරම් ම දිගු කාලයක් ගනී.

(iii) CO යන්ත්‍රණයට සහභාගි වන්නේ වේග නිර්ණ පියවරට පසුව බැවින් එය වේග නියමයට ඇතුළත් නො වේ (ප්‍රතික්‍රියා පෙළ= 0)

නිදසුන :
නයිට්‍රජන් ඩයොක්සයිඩ් හා ෆ්ලුවොරීන් අතර පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F(g)$$

පරීක්ෂණාත්මක වේග නියමයට අනුව එය NO_2 අනුබද්ධවත් F_2 අනුබද්ධවත් පළමු පෙළ වේ.
$\therefore$ ශීඝ්‍රතාව = $k\,[NO_2(g)]\,[F_2(g)]$

මෙහි පිළිගත් යන්ත්‍රණය නම්,

1 පියවර: $NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow NO_2F(g) + F(g)$ සෙමෙන්, වේග නිර්ණ පියවර

2 පියවර: $NO_2(g) + F(g) \rightarrow NO_2F(g)$ වේගයෙන්

මෙහි නිදහස් ෆ්ලුවොරීන් පරමාණුව ප්‍රතික්‍රියා අතරමැදියකි.
මෙහි ප්‍රතික්‍රියා යන්ත්‍රණයත් ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමය පැහැදිලි කරන ආකාරයත් අපි විමසා බලමු.
මූලික ප්‍රතික්‍රියා පියවර දෙකෙහි එකතුව සමස්ත තුලිත සමීකරණයයි.

1 පියවර: $NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow NO_2F(g) + F(g)$

2 පියවර: $NO_2(g) + F(g) \rightarrow NO_2F(g)$

සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව: $\mathbf{2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F(g)}$

පියවර දෙක ම ද්වි අණුක වේ. මූලික පියවරවල වේග නියම මෙසේ ය:

ශීඝ්‍රතාව 1 = $k_1\,[NO_2(g)]\,[F_2(g)]$

ශීඝ්‍රතාව 2 = $k_2\,[NO_2(g)]\,[F(g)]$

$k_1 = k$, වන අතර 1 පියවර වේග නිර්ණ පියවර බව පෙනී යයි. එබැවින් එය සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියමයට සමාන ය.

මේ යන්ත්‍රණයෙහි දෙවන NO_2 අණුව සහභාගි වන්නේ වේග නිර්ණ පියවරට පසුව නිසා එය සමස්ත වේග නියමයට ඇතුළත් නො වේ.

උක්ත නිදසුන්වලින්, ප්‍රතික්‍රියාවක් පියවර කිහිපයක් ඔස්සේ සිදු වුව ද, එහි ආනුභාවික වේග නියමය අනුගත වන්නේ යන්ත්‍රණයේ වේග නිර්ණ පියවරට (සෙමෙන් ම සිදු වන පියවරට) බව පැහැදිලි වේ.

2-බ්‍රෝමො-2- මෙතිල්ප්‍රොපේන් හා හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයන අතර ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න. (OH^-) අයන:

$$(CH_3)_3CBr + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$$

සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාවේ දී බ්‍රෝමීන් පරමාණුව, OH කාණ්ඩයකින් ප්‍රතිස්ථාපනය වේ. මෙහි දී සිදු වන පළමු පියවර වන්නේ ඒකාණුක ප්‍රතික්‍රියාවකින් කාබන්-බ්‍රෝමීන් බන්ධනය බිඳී අයන ඇති වීමයි.

$$(CH_3)_3CBr \rightarrow (CH_3)_3C^+ + :Br^- \text{ : සෙමෙන්}$$

කාබන්-බ්‍රෝමීන් බන්ධන සැලකිය යුතු තරම් ප්‍රබල බැවින් මේ විපර්යාසය සෙමෙන් සිදු වන්නකි. හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයන ඉහළ සාන්ද්‍රණයක් ඇතොත් ධන අයන ඒවා සමඟ සංයෝජනය වන අතර, මේ දෙවන පියවර ඉතා වේගවත් ය. ද්වි අණුක (වේගවත්)

ප්‍රතික්‍රියාවක් මඟින්, ඔක්සිජන් පරමාණුවේ ඇති එක් එකසර යුගලක් භාවිත කර ගනිමින් කාබන් හා ඔක්සිජන් අතර නව සහසංයුජ බන්ධනයක් සෑදේ.

$$(CH_3)_3C^{+} + :OH^{-} \rightarrow (CH_3)_3COH$$: වේගයෙන්

ප්‍රතික්‍රියාව පියවර දෙකකින් සිදු වන බව යන්ත්‍රණයෙන් පෙන්නුම් කෙරෙන අතර, බිඳෙන හා තැනෙන බන්ධන අනුසාරයෙන් එකී පියවර සිදු වන ආකාරය නියමාකාරයෙන් විස්තර කෙරේ. පියවරවලට වෙනස් වේග ඇති බවත් එය පෙන්වා දෙයි, එනම් එකක් සෙමෙන් සිදු වේ. අනෙක වේගවත් ය.

ඉහත ප්‍රතික්‍රියාවේ ආනුභාවික වේග නියමය පහත දැක්වෙන ආකාර වන බව සොයා දෙනු ඇත්තේ ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = k[(CH_3)_3CBr]$$

ප්‍රතික්‍රියාව $(CH_3)_3CBr$ අනුබද්ධයෙන් පළමු පෙළ ද හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයන අනුබද්ධයෙන් ශුන්‍ය පෙළ ද වේ. හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයන සාන්ද්‍රණය සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය කෙරෙහි බලපෑමක් නොකරයි.

හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයන සෙමෙන් සිදු වන පියවරට සහභාගි වේ නම්, ඒවායේ සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීම ප්‍රතික්‍රියාව වේගවත් කිරීමට හේතු වනු ඇත. එහෙත් එහි සාන්ද්‍රණයේ බලපෑමක් ඇති බවක් පෙනී නොයන බැවින් ඒ අයන පසු පියවරක දී සහභාගි වනවා විය යුතු ය.

හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයනවල සාන්ද්‍රණය වැඩි කිරීම වේගයෙන් සිදු වන පියවරෙහි වේගය වැඩි කරයි. එහෙත් ඉන් සමස්ත ප්‍රතික්‍රියා වේගය කෙරෙහි සැලකිය යුතු බලපෑමක් ඇති නො වේ. මක් නිසාද යත්, සමස්ත වේගය පාලනය වන්නේ සෙමෙන් සිදු වන පියවරෙහි වේගයෙන් බැවිනි.

නිදසුන: උචිත යන්ත්‍රණයක් පුරෝකථනය කිරීම

A හා B අතර සිදු වන ද්වි අණුක මූලික ප්‍රතික්‍රියාවක් A හා Bයන ප්‍රතික්‍රියක දෙක අනුබද්ධයෙන් ම පළමු පෙළ වෙතැ යි පරීක්ෂණාත්මක ව සොයා දැන ඇතැයි සිතමු. මෙහි වේග නියමය මෙසේ ය:

වේගය = $k[A][B]$

පහත දැක්වෙන යන්ත්‍රණ දෙක සලකන්න.

1 යන්ත්‍රණය:

$A \rightarrow C + D$;සෙමෙන්

$B + C \rightarrow E$; වේගයෙන්

2 යන්ත්‍රණය:

$A + B \rightarrow D + E$; සෙමෙන්

මෙහි A හා B යන දෙක ම අනුබද්ධයෙන් ප්‍රතික්‍රියාව පළමු වන පෙළ බැවින් ඒ එක එකකින් එක් අණුවක් බැගින් සෙමෙන් සිදු වන පියවරට සහභාගි වෙයි. එහි අර්ථය නම් සිදු විය හැකි යන්ත්‍රණය 2 බවයි.

1 යන්ත්‍රණය වැරදි විය යුතු ය. එය අනුව එක් A අණුවක් සෙමෙන් සිදු වන පියවරට සහභාගි වන අතර B සහභාගි නො වේ. ඒ අනුව වේග සමීකරණය,

වේගය $= k[A]$ විය යුතු බැවිනි.

1.10.6 අනුගාමී (මූලික) ප්‍රතික්‍රියා

ඉහත ප්‍රතික්‍රියා පියවර/ යන්ත්‍රණ අනුව පෙනී යන පරිදි අතරමැදියක් හරහා යන ප්‍රතික්‍රියාවක් පහත දැක්වෙන පරිදි ප්‍රකාශ කළ හැකි ය.

$$A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$$

එක් එක් පියවරට සහභාගි වන්නේ එක් ප්‍රතික්‍රියකයක් බැවින් ද ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නිර්ණ පියවර පළමු පියවර බැවින් ද ඉහත ප්‍රතික්‍රියාව අනුගාමී ඒකාණුක ප්‍රතික්‍රියාවක් ලෙස අර්ථ දැක්වේ.

එවැනි ක්‍රියාවලියක:

(i) Aවල ඒකාණුක වියෝජනය නිසා A සාන්ද්‍රණය අඩු වන අතර එය පුනර්ජනනය වීමක් සිදු නො වේ. එහෙයින් එහි වේග සමීකරණය මේ ය.

$$\text{ශීඝ්‍රතාව} = -k_1[A]$$

(ii) k_1[A] වේගයෙන් Aවලින් I සෑදෙන අතර, එය k_2[I] වේගයෙන් P බවට ක්ෂය වේ. මේ සිදු වීම ඉතා වේගයෙන් සිදු වේ.

(iii) k_2[I] යන ඉහළ වේගයෙන් P ඵලය සෑදෙන අතර එහි අඩු වීමක් සිදු වන්නේ නැත.

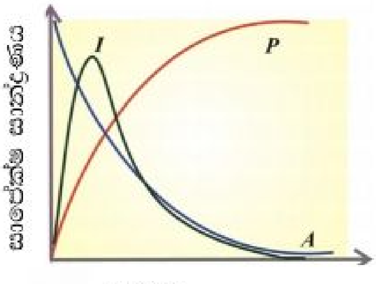
මේ අනුව, අපට සරලව නිගමනය කළ හැකි කරුණු මෙසේ ය:

(i) A ප්‍රතික්‍රියකයේ සාන්ද්‍රණය කාලයත් සමඟ අඩු වේ.

(ii) කෙටි කාලාන්තරයක් තුළ I අතරමැදියෙහි සාන්ද්‍රණය උපරිමයක් දක්වා වැඩි වී ශූන්‍යය දක්වා පහත වැටේ.

(iii) P ඵලයෙහි සාන්ද්‍රණය ශූන්‍යයෙහි සිට ප්‍රතික්‍රියාවේ ස්ටොයිකියොමිතිය අනුව තීරණය වන යම් අගයක් දක්වා ඉහළ යයි.

මේ කරුණු 1.25 රූපයෙන් නිරූපණය කළ හැකි ය.



1.25 රූපය $A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$. අනුගාමී ප්‍රතික්‍රියාවල දී A, I හා P විශේෂවල සාන්ද්‍රණ. I අතරමැදිය සෑදී ඊළඟ පියවරේ දී වැය වන බැවින් කාලය සමඟ එහි සාන්ද්‍රණය ශූන්‍ය වේ.

ඉහත සංසිද්ධිය දෙස අපට තවත් ආකාරයකින් බැලිය හැකි ය.

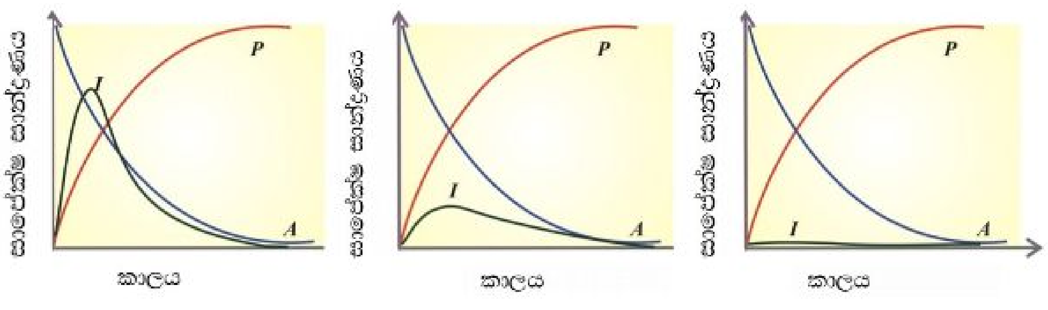
$A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} P$ ප්‍රතික්‍රියාව පියවර දෙකකින් සිදු වේ.

1 පියවර: $A \xrightarrow{k_1} I$

2 පියවර: $I \xrightarrow{k_2} P$

සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව: $A \xrightarrow{k} P$

ඉහත විපර්යාස අනුව අපට කාලයත් සමඟ A, I හා P වල සාන්ද්‍රණ කෙසේ වෙනස් වේ දැයි අපෝහනය කළ හැකි ය. ප්‍රතික්‍රියාවට සහභාගි වන විශේෂවල සාන්ද්‍රණ කෙසේ වෙනස් වන්නේ දැයි අවබෝධ කරනු පිණිස එක් එක් පියවරෙහි සාපේක්ෂ වේග සැලකිල්ලට ගැනීම වැදගත් ය. කෙසේ වෙතත් ප්‍රතික්‍රියාවේ ප්‍රගතියත් සමඟ Aවල සාන්ද්‍රණය අඩු වන අතර P ඵලයේ සාන්ද්‍රණය වැඩි වෙයි. එහෙත් I අතරමැදියේ සාන්ද්‍රණය කුමක් වනු ඇද්ද? එය එක් පියවරක දී සෑදී අනෙක් පියවරේ දී වැය වේ. ප්‍රතික්‍රියාව ආරම්භයේ දී එහි සාන්ද්‍රණය ශුන්‍ය විය යුතු ය. එහෙත් ඒ අතරතුර එහි සාන්ද්‍රණය ශුන්‍ය නොවන්නේ ය. සාන්ද්‍රණ-කාල වක්‍ර පරීක්ෂා කිරීමෙන් මෙය වඩාත් හොඳින් වටහා ගත හැකි ය. අවස්ථා තුනක, මේ විශේෂ තුනෙහි සාන්ද්‍රණ-කාල වක්‍ර 1.26 රූපයේ දැක්වේ.



1.26 රූපය **(a)** 1 පියවර, 2 පියවරට වඩා වේගවත් ය. **(b)**2 පියවර, 1 පියවරට වඩා මඳක් වේගවත් ය.(c)2 පියවර 1 පියවරට වඩා බොහෝ වේගවත් ය.

(a)හි පළමු පියවර, දෙවැනි පියවරට වඩා තරමක් වේගයෙන් වැඩි ය. ආරම්භයෙහි $A \rightarrow I$ සිදු වන විට I සෑදීමේ වේගය, දෙවැනි පියවරේ දී එය ක්ෂය වීමේ වේගයට වඩා වැඩි ය. එබැවින් කාලයත් සමඟ I සාන්ද්‍රණය වැඩි වේ. පසු ව, A ප්‍රතික්‍රියකය ක්ෂය වන විට හා I සාන්ද්‍රණය ඉහළ යන විට, I සෑදෙන වේගය අඩු වී එය වැය වන වේගය වැඩි වේ. මේ අවස්ථාවේ දී I හි සාන්ද්‍රණය අඩු වීමට පටන් ගනී. ක්‍රමයෙන් ප්‍රතික්‍රියාව අවසානය කරා ළඟා වත් ම A වල හා I වල සාන්ද්‍රණ ශුන්‍යය ආසන්නයට පහළ බසී. 2 පියවර, I පියවරට වඩා වැඩි වේගයෙන් සිදු වන අවස්ථාවක් (b) රූපයේ දැක්වේ. මෙහි I වඩා වේගයෙන් වැය කරන අතර එහි සාන්ද්‍රණය (a)හි තරමට ඉහළ යෑමක් සිදු නොවේ. (c)වලින් දැක්වෙන්නේ 2 පියවර, I පියවරට වඩා බෙහෙවින් වේගවත් වන අවස්ථාවකි. මෙහිදී I සෑදෙන සැණෙන් ම වාගේ වැය කෙරේ. Iවල සාන්ද්‍රණය සැලකිය යුතු මට්ටමක් දක්වා ඉහළ නොනගින අතර කිසිදු පරීක්ෂණයක දී නිරීක්ෂණය කිරීමට තරම් I සාන්ද්‍රණයේ වැඩි වීමක් සිදු නො වේ.

(c) වැනි අවස්ථාවක දී, අතරමැදියක් පැවතියේ ද, නැද්ද යන බව දැන ගැනීම වැදගත්ය. ඍජු නිරීක්ෂණයට හසු නොවේ නම්, අතරමැදියක් පැවති බව පෙන්වීමට අතිරේක පරීක්ෂණ සැලසුම් කළ හැකි ය. මේ සඳහා ඇති එක් ක්‍රමයක් නම් යෝජිත අතරමැදිය සමඟ ප්‍රතික්‍රියා

කරන ප්‍රතිකාරකයක් එකතු කර අපේක්ෂිත ඵලය සෑදේ දැයි නිරීක්ෂණය කිරීමයි. ඉන් අපට අතරමැදියේ පැවැත්ම සඳහා සාක්ෂ්‍ය ලබා ගත හැකි ය.

1.10.7 යන්ත්‍රණයක පූර්ව සමතුලිතතා පවතින අවස්ථා

1 නිදසුන

ප්‍රතික්‍රියාවේ යන්ත්‍රණය පහත දැක්වෙන ආකාර යැයි සිතමු. $A + B \rightarrow P$

$A \rightleftharpoons I$: වේගයෙන්

$I + B \rightarrow P$: සෙමෙන්

මෙවර සෙමෙන් සිදු වන පියවර දෙවැනි පියවර වන අතර, I අතරමැදිය A හා B ප්‍රතික්‍රියක සමග සමතුලිතතාවකට පැමිණේ. මේ යන්ත්‍රණයේ දී **පූර්ව සමතුලිතතාවක්** හට ගන්නා අතර එහි අතරමැදිය, ප්‍රතික්‍රියක සමග සමතුලිතතාවේ පවතී.

පූර්ව සමතුලිතතාවක් උද්ගත වන්නේ අතරමැදිය සෑදීමේ වේගය හා එය ආපසු ප්‍රතික්‍රියක බවට ක්ෂය වීමේ වේගය ප්‍රතික්‍රියාවේ ඵල සෑදීමේ වේගයට වඩා වැඩි වන කල්හි ය.

ප්‍රතික්‍රියාවක වේගය පාලනය වන්නේ සෙමෙන් සිදු වන පියවරෙනි. සෙමෙන් සිදු වන පියවරෙහි වේග සමීකරණය මෙයයි:

$$\text{වේගය} = k\,[\mathrm{B}]\,[\mathrm{I}]$$

වේග නියමයෙහි අතරමැදියේ සාන්ද්‍රණය ඇතුළත් වේ. එහෙත් I යන අතරමැදිය A සමග සමතුලිතව ඇති බව අපි දනිමු. එබැවින් පළමු වන පියවරෙහි සමතුලිතතා නියතය K_c පහත දැක්වෙන පරිදි වේ.

$$K_c = \frac{[\mathrm{I}]}{[\mathrm{A}]}$$

$$\therefore [\mathrm{I}] = K_c[\mathrm{A}]$$

එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය සඳහා සමීකරණය මෙසේ ලියා දැක්විය හැකි ය:

$$\text{වේගය} = k\,[\mathrm{B}]K_c\,[\mathrm{A}] = k\,K_c\,[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

ප්‍රතික්‍රියාවේ වේග නියත හා සමතුලිතතා නියතයේ සම්බන්ධතාව ආශ්‍රයෙන් මෙය තවදුරටත් ප්‍රතිසංවිධානය කළ හැකි ය. ඉදිරි හා පසු ප්‍රතික්‍රියාවල වේග නියත පිළිවෙළින් k_f හා k_r, නම් අපට මෙසේ ලිවිය හැකි ය:

$$K_c = \frac{k_f}{k_r}$$

අවසානයේ දී $$\therefore \text{වේගය} = k\,\frac{k_f}{k_r}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

$$\text{වේගය} = k'[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

වේග නියමය, මූලික ද්වි අණුක ප්‍රතික්‍රියාවක වේග නියමයට සමාන බව මේ අනුව පෙනේ.

තවත් නිදර්ශනයක් සලකන්න.

ප්‍රතික්‍රියාවේ යාන්ත්‍රණය පහත ලියා ඇති ආකාර යැයි සිතමු. $A + B \rightarrow P$

$A + B \rightleftharpoons I$:වේගයෙන්

$I + A \rightarrow P$: සෙමෙන්

සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව ; $2A + B \rightarrow P$

ප්‍රතික්‍රියාවේ වේගය සෙමෙන් සිදු වන පියවරෙන් පාලනය වේ. සෙමෙන් සිදු වන පියවරෙහි වේග සමීකරණය මෙසේ යඃ

වේගය = $k\,[A]\,[I]$

වේග නියමයෙහි I අතරමැදියේ සාන්ද්‍රණය ඇතුළත් වේ. කෙසේ වුවද, I, අතරමැදිය A හා B සමග සමතුලිතතාවේ පවත්නා බව දන්නා නිසා පළමු පියවර සඳහා සමතුලිතතා නියතය K_c මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$K_c = \frac{[I]}{[A][B]}$$

$$\therefore [I] = K_c[A][B]$$

$$\text{වේගය} = kK_c[A][A][B]$$

$$\text{වේගය} = k'[A]^2[B]$$

වේග නියමය ත්‍රි අණුක මූලික ප්‍රතික්‍රියාවකට අනුකූල වේ.

2 නිදසුන

හයිඩ්‍රජන් හා අයඩීන් අතර වායු කලාපයේ සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවයට දක්වන ලද ආකාරයේ ප්‍රතික්‍රියා සඳහා එක් නිදසුනකි.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

මෙයට වේගයෙන් සිදු වන පූර්ව සමතුලිතතා පියවරක් වේ. එහි දී අණුක අයඩීන්, පරමාණු බවට පරිවර්තනය වේ.

$$I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$$

පසුව සෙමෙන් සිදුවන දෙවැනි පියවරක දී ඒ පරමාණුක අයඩීන්, අණුක හයිඩ්‍රජන් සමඟ ප්‍රතික්‍රියා කර හයිඩ්‍රජන් අයඩයිඩ් සාදයි.

$$H_2(g) + 2I\,(g) \rightarrow 2HI(g)$$

ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව පාලනය වන්නේ සෙමෙන් සිදු වන පියවරෙනි. එහි වේග සමීකරණය මෙසේ යඃ

$$\text{වේගය} = k\,[H_2(g)]\,[I(g)]^2$$

වේග නියමයෙහි I අතරමැදියේ සාන්ද්‍රණය ඇතුළත් වේ. එහෙත් එය I_2 සමඟ සමතුලිතතාවේ පවතින බව දන්නා කරුණකි. එබැවින් පළමු පියවර සඳහා සමතුලිතතා නියතය K_c මෙසේ ලිවිය හැකි ය.

$$K_c = \frac{[I(g)]^2}{[I_2(g)]}$$
$$\therefore [I(g)]^2 = K_c[I_2(g)]$$
$$\text{වේගය} = kK_c[I_2(g)][H_2(g)]$$
$$\text{වේගය} = k'[I_2(g)][H_2(g)]$$

එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවේ ශීඝ්‍රතාව H_2 හා I_2 යන දෙකෙහි ම සාන්ද්‍රණ මත රඳා පවතී.

3 නිදසුන :

මේ නිදසුනෙහි පළමු වැනි පියවර වේගවත් හා ප්‍රතිවර්ත්‍ය වේ. නයිට්‍රජන් මොනොක්සයිඩ්වල ඔක්සිකරණය සලකන්න.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

නිරීක්ෂිත වේග නියමය මේ ය.

$$\text{වේගය} = k\,[NO(g)]^2\,[O_2(g)]$$

එහි ප්‍රතික්‍රියා යාන්ත්‍රණය පහත දැක්වෙන ආකාර වේ.

1 පියවර: $NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_3(g)$: වේගයෙන්

2 පියවර : $NO_3(g) + NO(g) \rightarrow 2NO_2(g)$: සෙමෙන් වේග නිර්ණ පියවර

පියවරවල එකතුවෙන් $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$යන සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව ලැබෙන අතර පියවර දෙක ම ද්වි අණුක වේ.
සෙමෙන් සිදු වන පියවරෙහි වේග නියමය ය.

$$\text{වේගය} = k\,[NO_3(g)]\,[NO(g)]$$

1 පියවරට අදාළ සමතුලිතතා නියතය K_cපහත ලියා ඇති ආකාර වේ.

$$K_c = \frac{[NO_3(g)]}{[NO(g)][O_2(g)]}$$
$$\therefore [NO_3(g)] = K_c[NO(g)][O_2(g)]$$
$$\text{වේගය} = kK_c[NO(g)][O_2(g)][NO]$$
$$\text{වේගය} = k'[NO(g)]^2[O_2(g)]$$

මේ ආනුභවික වේග නියමයයි. එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවේ යාන්ත්‍රණය නිවැරදි ය.

1.11 ප්‍රතික්‍රියාවල ශක්ති පැතිකඩ

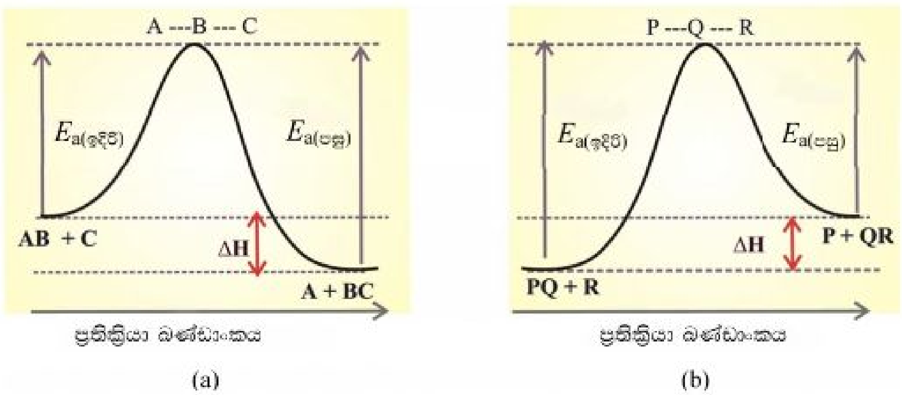
A → ඵල යන තනි පියවරෙන් සිදු වන මූලික ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න. ඉහත කොටස්වල රසායනික ප්‍රතික්‍රියාවක් සිදු වීමට සපුරාලිය යුතු අවශ්‍යතා යටතේ විස්තර කරන ලද පරිදි අණු දෙකක් එකිනෙක වෙත සමීප වත් ම ඒවයේ ඉලෙක්ට්‍රෝනවල අතර විකර්ෂණය අඛණ්ඩව වැඩි වෙයි. එබැවින් ඒවායේ වේගය අඩු වී චාලක ශක්තියෙන් කොටසක් විභව ශක්තිය බවට

පරිවර්තනය වේ. ඒවා ගැටේ නම් හා සංඝට්ටනයේ ශක්තිය සක්‍රියන ශක්තියට වඩා අඩු නම් අණු පොළා පනී.

බෝල්ට්ස්මාන් ව්‍යාප්තියට අනුව, යම් සංඝට්ටන භාගයකට අණු අතර විකර්ශන බල මැඩ පවත්වමින් ඒවා එකිනෙක වෙත තල්ලු කිරීමට ප්‍රමාණවත් බලයක් ඇති කිරීමටත්, සක්‍රියන ශක්තිය අභිබවා යාමටත් ප්‍රමාණවත් වේගයක් ඇත. සාමාන්‍යයෙන් ප්‍රමාණවත් ශක්තියෙන් යුත් මේ සංඝට්ටන භාගයෙහි අණු උචිත ලෙස දිශානත වී ඇත. මේවායෙහි එක් අණුවක න්‍යෂ්ටිය අනෙකෙහි ඉලෙක්ට්‍රෝන ආකර්ෂණය කරයි; පරමාණුක කාක්ෂික අතිච්ඡාදනය වෙයි; ඉලෙක්ට්‍රෝන ඝනත්ව විස්ථාපනය වෙයි. ඇතැම් බන්ධන දිගු වී දුබල වන අතර තවත් ඇතැම් බන්ධන කෙටි වී ශක්තිමත් වෙයි. මේ සුමට පරිවර්තනයෙහි යම් අවස්ථාවක දී ආංශික බන්ධනවලින් යුත් විශේෂයක් සැදේ. මෙය ප්‍රතික්‍රියකයක් හෝ ඵලයක් හෝ නොවේ. **සංක්‍රමණ අවස්ථාව** (හෙවත් **සක්‍රිය සංකීර්ණය**) යනුවෙන් හැඳින්වෙන මේ ඉතා අස්ථායී විශේෂය පවතින්නේ උච්චතම විභව ශක්ති අවස්ථාවේ පමණි. *එබැවින් ප්‍රතික්‍රියාවක සක්‍රියන ශක්තිය යොදවෙනුයේ සංක්‍රමණ අවස්ථාව කරා ළඟාවීමටය.* සංක්‍රමණ අවස්ථාව කරා ළඟා වීමෙන් ඵල සාදමින් ප්‍රතික්‍රියාව සම්පූර්ණ වෙතැයි යන්න සහතික නොකෙරේ. මක්නිසාද යත් *සංක්‍රමණ අවස්ථාව දෙපසට ම වෙනස් විය හැකි හෙයිනි.* නව බන්ධන ශක්තිමත් වීම දිගටම සිදුවේ නම් ඵල සෑදෙයි. අනෙක් අතට පවත්නා බන්ධන යළිත් ශක්තිමත් වේ නම් සංක්‍රමණ අවස්ථාව ආපසු ප්‍රතික්‍රියක බවට පත් වේ.

ප්‍රතික්‍රියා ශක්ති රූපසටහන හෙවත් ශක්ති පැතිකඩ මේ සිද්ධි ප්‍රයෝජනවත් ලෙස නිරූපණය කිරීමේ ක්‍රමයකි. එය, ප්‍රතික්‍රියකවල සිට ඵල දක්වා ප්‍රතික්‍රියාවක් ගමන් කිරීමේදී (ප්‍රතික්‍රියාවේ ප්‍රගතිය) විභව ශක්තිය වෙනස් වන ආකාරය ප්‍රස්තාරයකට නංවයි. ඉන් ප්‍රතික්‍රියකවල, ඵලවල හා සංක්‍රමණ අවස්ථාවේ සාපේක්ෂ ශක්ති මට්ටම් සේ ම ඉදිරි හා පසු ප්‍රතික්‍රියාවල සක්‍රියන ශක්ති හා ප්‍රතික්‍රියාවේ එන්තැල්පිය පෙන්නුම් කෙරේ. 11.5.3 රූපයේ දක්වා ඇති පරිදි පහත දැක්වෙන කල්පිත ප්‍රතික්‍රියා උපයෝගී කරගනිමින් තනි පියවර තාපදායක හා තාපාවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියාවල ශක්ති පැතිකඩ සරල ව විදහා දැක්විය හැකි ය.

$AB + C \rightarrow A + BC$: $\Delta H < O$ හා $PQ + R \rightarrow P + QR$: $\Delta H > O$.

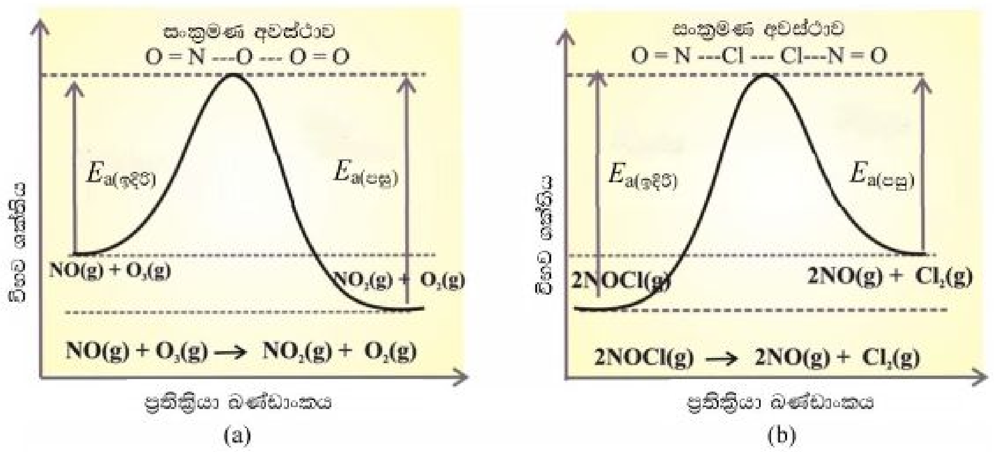


1.27 රූපය එක් සංක්‍රමණ අවස්ථාවක් හරහා යන **(a)** තාපදායක ප්‍රතික්‍රියාවක හා **(b)** තාපාවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියාවක ශක්ති පැතිකඩ

1.27(a) රූපයෙන් නිරූපිත පරිදි සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාව තාපදායක ය. ඵලවල ශක්තිය, ප්‍රතික්‍රියකවල ශක්තියට වඩා අඩු නිසා ප්‍රතික්‍රියාව සිදු වීමේ දී ශක්තිය පිටවේ. ප්‍රතික්‍රියක, "සක්‍රියන ශක්ති බාධකයෙන් එතෙර කරවීමට තරම් ප්‍රමාණවත් ශක්තියක් අණුවලට තිබිය යුතු

බව ද ඉන් පෙන්නුම් කෙරේ. තාපාවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියාවක සරල ශක්ති පැතිකඩ 1.27(b) රූපයෙන් දැක්වේ.

නිදසුන් වශයෙන්, $NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$ යන තාපදායක ප්‍රතික්‍රියාවත්, $2NOCl(g) \rightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$ යන තාපාවශෝෂක ප්‍රතික්‍රියාවත් එක් සංක්‍රමණ අවස්ථාවක් සහිත තනි පියවර ප්‍රතික්‍රියාවන් ය. 1.28 රූපය ඒවායේ විභව ශක්ති වෙනස සමග සංක්‍රමණ අවස්ථාව ද පෙන්වයි.



1.28 රූපය (a) තාපදායක හා (b) තාපාවශෝෂක වායු කලාප ප්‍රතික්‍රියා දෙකක ශක්ති පැතිකඩ. මේ එක එකක, ඵලයෙහි බන්ධනය වී තිබිය යුතු ප්‍රතික්‍රියක පරමාණුවල දිශානතිය අනුසාරයෙන් සංක්‍රමණ අවස්ථාවෙහි ව්‍යුහය පුරෝකථනය කරනු ලැබ ඇත.

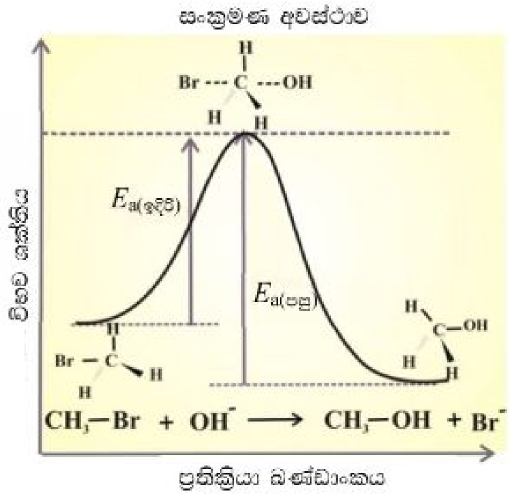
පහත දී ඇත්තේ තවත් නිදර්ශනයකි. මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ දී බ්‍රෝමොඑතේන්වල බ්‍රෝමීන් පරමාණුවක් OH කාණ්ඩයකින් ප්‍රතිස්ථාපනය වී එතනෝල් සෑදේ.

$$CH_3Br(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3OH(aq) + Br^-(aq)$$

මේ ප්‍රතික්‍රියාවේ දී OH^- අයනයේ ඍණ ලෙස ආරෝපිත ඔක්සිජන් පරමාණුවේ ඇති එකසර යුගල් දෙකෙන් එකක්, බ්‍රෝමීන් පරමාණුව බැඳී ඇති කාබන් පරමාණුවට ආකර්ෂණය වේ. ඒ බ්‍රෝමීන්, කාබන්වලට වඩා විද්‍යුත්-ඍණ වීමත් ඒ හේතුවෙන් C-Br බන්ධනයේ ඉලෙක්ට්‍රෝන යුගල බ්‍රෝමීන් වෙතට තරමක් සමීප වීමත් නිසාය. ඒ හේතුවෙන් කාබන් පරමාණුව මඳ වශයෙන් ධනවද බ්‍රෝමීන් පරමාණුව මඳ වශයෙන් ඍණවද ආරෝපණය වේ. මඳ වශයෙන් ධන ලෙස ආරෝපිත කාබන් වෙතට හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයනය සමීප වත් ම, ඔක්සිජන් හා කාබන් අතර නව බන්ධනයක් තැනීම ආරම්භ වෙයි. ඒ අතරතුර ම කාබන් හා බ්‍රෝමීන් අතර බන්ධනයේ ඉලෙක්ට්‍රෝන බ්‍රෝමීන් වෙතට ඇදී යන බැවින් එම බන්ධනයේ බිඳීම ආරම්භ වෙයි.

එක්තරා අවස්ථාවක දී හරියටම ක්‍රියාවලියෙන් අඩක් සම්පූර්ණ වෙයි. එවිට අර්ධ ලෙස බැඳුණු ඔක්සිජන් හා අර්ධ ලෙස බැඳුණු බ්‍රෝමීන් සමග හයිඩ්‍රජන් පරමාණු තුනක් කාබන් සතු වේ. ඉන්පසු ක්‍රියාවලිය සම්පූර්ණත්වය කරා ගමන් කරයි. අර්ධ ව සෑදුණු හා අර්ධ ව බිඳුණු බන්ධන සහිත ව්‍යුහය **සංක්‍රමණ අවස්ථාව** වන අතර එහි විභව ශක්තිය උපරිම වේ.

සංක්‍රමණ අවස්ථාව මුළුමනින් ම අස්ථායී බව සැලකිය යුතු ය. කවර දිශාවකට හෝ සිදු වන සියුම් වෙනසකින් එය එක්කෝ ඵල සැදෙන පරිදි ඉදිරියට යොමු කෙරේ; නැතහොත් ප්‍රතික්‍රියක සැදෙන පරිදි පසු දිශාවට යොමු කෙරේ. උපරිම ශක්තියෙන් යුක්ත වීම හැරුණු විට සංක්‍රමණ අවස්ථාවේ වෙනත් කිසිඳු විශේෂත්වයක් නැත.

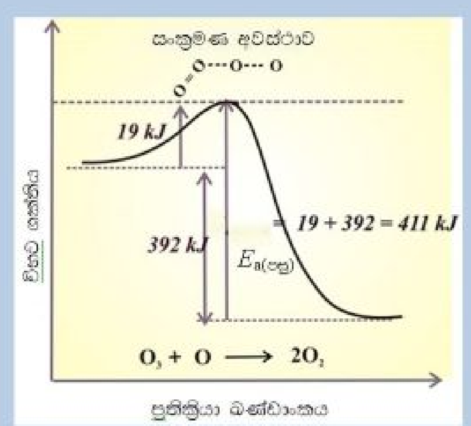


1.29 රූපය $CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$ ප්‍රතික්‍රියාවේ ශක්ති පැතිකඩ

1.15 නිදසුන

$O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$ ප්‍රතික්‍රියාවෙහි ඉදිරි ප්‍රතික්‍රියාවේ සක්‍රියන ශක්තිය 19 kJ mol^{-1} ද, ΔH -392 kJ mol^{-1} ද වේ. අදාළ විශේෂවල සාපේක්ෂ පිහිටීම් දළ වශයෙන් දක්වමින් ප්‍රතික්‍රියාව සඳහා ශක්ති පැතිකඩක් ඇඳ පසු ප්‍රතික්‍රියාවේ සක්‍රියන ශක්තිය නිමානය කරන්න.

පිළිතුරු



1.30 රූපය $O_3(g) + O(g) \rightarrow 2O_2(g)$ ප්‍රතික්‍රියාවේ ශක්ති පැතිකඩ

පසු ප්‍රතික්‍රියාවේ සක්‍රියන ශක්තිය ගණනය කිරීම හා උපග්‍රහණය කරන ලද සංක්‍රමණ අවස්ථාවේ ව්‍යුහය රූපයේ දක්වා ඇත.

අතරමැදියක් හරහා සිදු වන ප්‍රතික්‍රියාවල ශක්ති පැතිකඩ

අතරමැදියක් හරහා සිදු වන පහත දැක්වෙන ප්‍රතික්‍රියාව සලකන්න.

$$(CH_3)_3CBr \ + \ OH^- \ \rightarrow \ (CH_3)_3COH + Br^-$$

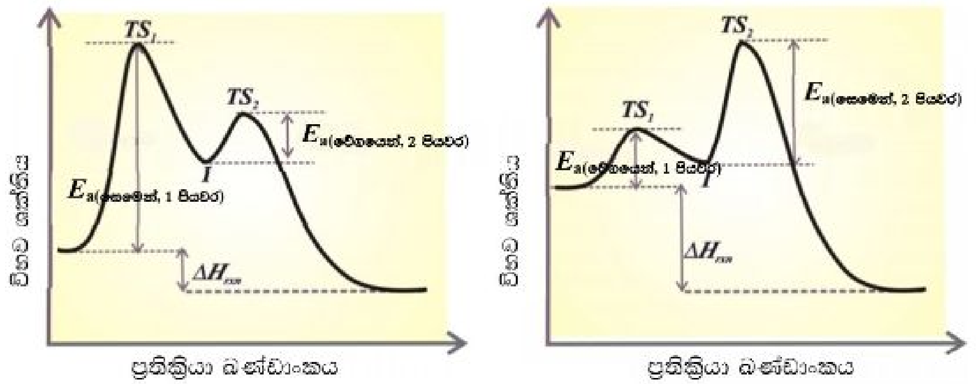
සමස්ත ප්‍රතික්‍රියාවේ දී බ්‍රෝමීන් පරමාණුව OH කාණ්ඩයකින් ප්‍රතිස්ථාපනය වේ. ඉහත විස්තර කරන ලද පරිදි ප්‍රතික්‍රියාව පියවර දෙකකින් සිදු වේ.

$$(CH_3)_3CBr \ \rightleftharpoons \ (CH_3)_3C^+ \ + :Br^- : \text{සෙමෙන්}$$

$$(CH_3)_3C^+ + :OH^- \ \rightleftharpoons \ (CH_3)_3COH \ : \text{වේගයෙන්}$$

මෙහි ඇති ප්‍රධාන වෙනස නම් ධන ලෙස ආරෝපිත අයනය ප්‍රතික්‍රියා මිශ්‍රණය තුළ සැබෑ ලෙස ම අනාවරණය කර ගත හැකි වීමයි. ඉතා අස්ථායි එය කෙටි ජීව කාලයකින් යුක්ත වන අතර වහා හයිඩ්‍රොක්සයිඩ් අයනය සමග ප්‍රතික්‍රියා කරයි. (නොඑසේ නම් බ්‍රෝමයිඩ් අයනය ආපසු ඩැහැ ගනී). එහෙත් පද්ධතිය තුළ ඊට සැබෑ පැවැත්මක් ඇත. එය ඵල බවට පරිවර්තනය වීමේ දී හා ආපසු ප්‍රතික්‍රියක බවට පත් වීමේ දී අල්ප සක්‍රියක ශක්ති බාධක පැවැතීමෙන් අතරමැදියේ ස්ථායිතාව (කොතරම් අල්ප හා තාවකාලික වුව ද) සනාථ වේ.

1.31 (a) රූපයේ පෙන්නුම් කෙරෙන පරිදි අතරමැදියේ ඵල පැත්තේ බාධකය, ප්‍රතික්‍රියක පැත්තේ බාධකයට වඩා පහළ ය. මෙහි අරුත නම් වේගයෙන් සිදු වන පියවර දෙවැනි පියවර බවයි. එහෙයින් ඵල බවට පත් වීමට අවශ්‍ය අතිරේක සුළු ශක්ති ප්‍රමාණය උපයා ගැනීමට ඊට වැඩි අවස්ථාවක් ඇත. ආපසු ප්‍රතික්‍රියක බවට පරිවර්තනය වීම සඳහා එය වැඩි ශක්ති ප්‍රමාණයක් අවශ්‍ය වේ. TS_1 හා TS_2 වලින් නියෝජනය වන්නේ අතරමැදිය හා ප්‍රතික්‍රියක හෝ ඵල හෝ අතර පවත්නා සංක්‍රමණ අවස්ථා ය. මේ එක් එක් පරිවර්තනයේ දී ශක්ති උපරිමයක් හරහා යන යම් ආකාර පරමාණුක ප්‍රතිසංවිධානයක් සිදු වේ.



1.31 රූපය දෙපියවර යන්ත්‍රණ සහිත ප්‍රතික්‍රියා දෙකක ශක්ති පැතිකඩ **(a)** සෙමෙන් සිදු වන පියවරෙන් ආරම්භ වන ප්‍රතික්‍රියාව **(b)** වේගයෙන් සිදු වන පියවරෙන් ආරම්භ වන ප්‍රතික්‍රියාව දෙකෙහි ම සමස්ත ප්‍රතික්‍රියා තාපදායක ය.

මේ ප්‍රධාන කරුණු සැලකිල්ලට ගන්න. යන්ත්‍රණයේ එක් එක් පියවරට ඊට ම හිමි ශීර්ෂයක් ඇති අතර, එහි මුදුනෙහි ඇත්තේ සංක්‍රමණ අවස්ථාවයි. අතරමැදි ප්‍රතික්‍රියාශීලි, අස්ථායි විශේෂ වේ. එබැවින් ඒවා ප්‍රතික්‍රියකවලට හා ඵලවලට වඩා ශක්තියෙන් ඉහළ ය. සෙමෙන් සිදු වන වේග නිර්ණ පියවරට (aහි 1 පියවර හා bහි 2 පියවර) අනෙක් පියවරට වැඩි සක්‍රියන ශක්තියක් ඇත.