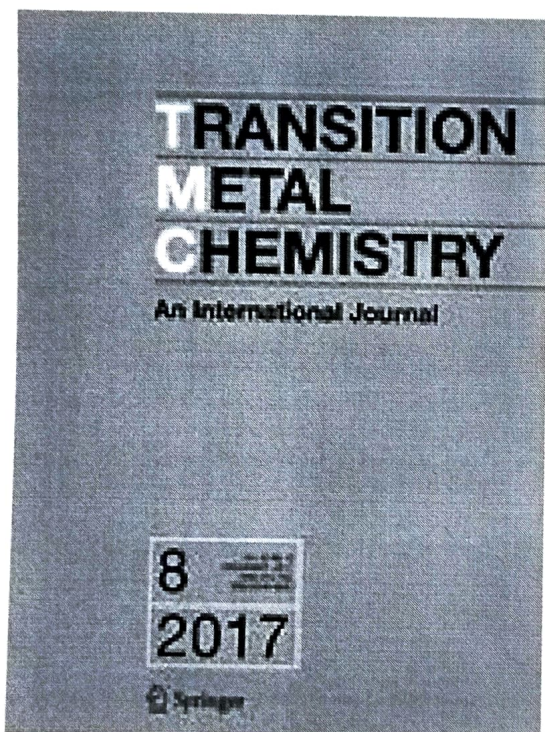
 Springer Link

# Transition Metal Chemistry

ISSN: 0340-4285 (Print) 1572-901X (Online)

## Description

Transition Metal Chemistry is an international journal dealing with all aspects of the preparation of transition metal-based molecular compounds, including their structural, physical, kinetic, catalytic and biological properties, their use in chemical synthesis as well as their application in the widest context, their role in naturally occurring systems and more.



- Impact Factor 1.358
- Available 1976 - 2017
- Volumes 42
- Issues 281
- Articles 5,532
- Open Access 28 Articles

*more info*

## Kinetics and mechanism of electron transfer reactions. Osmium(VIII) catalyzed oxidation of mannitol by hexacyanoferrate(III) in aqueous alkaline medium

Mridula Sharma, Gayatri Sharma, Beena Agrawal, C.L. Khandelwal and P.D. Sharma\*  
Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur-302004, India

Received 02 December 2004; accepted 17 December 2004

### Abstract

The kinetics of electron transfer from mannitol to hexacyanoferrate(III), catalyzed by osmium(VIII), has been studied in alkaline medium. The substrate order is complex, whereas it is one with respect to the catalyst. The rate is independent of the concentration of oxidant. Also, the rate increases with increasing concentration of hydroxide ion in a complex manner. A kinetic rate law corresponding to the proposed mechanism has been suggested as follows:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = \frac{(k_1 K_2 + k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-] [\text{Os}^{\text{VIII}}]) [\text{Mtol}]}{1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 [\text{Mtol}] + K_1 K_3 [\text{Mtol}] [\text{OH}^-]}$$

where [Mtol] is for mannitol.

The kinetic parameters have been evaluated and the value of  $K_1$  is in agreement with the value determined spectrophotometrically.

### Introduction

Despite the high redox-potential (+0.45 V) of the  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  couple in alkaline medium, the oxidation reactions surprisingly do not proceed in the absence of catalyst. Such behavior of this oxidant has been observed in a large number of kinetic studies of organic [2–12] as well as inorganic [13–14] reactions in alkaline medium. However, kinetic studies in acidic medium are scanty owing to an interaction of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  and  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  in such systems. A large number of metal ion catalysts have been employed in alkaline medium; osmium (VIII) is one such catalyst that has been employed frequently in such catalyzed oxidations by hexacyanoferrate (III) in alkaline medium.

There are a large number of osmium (VIII)-catalyzed reactions which lack proper speciation of catalyst species to account for the mechanistic pathways. Such studies, therefore, do not provide much information about the mechanism of the reactions from the viewpoint of osmium (VIII) species. We were, therefore, prompted to undertake this study from the following points of view:

First, hexacyanoferrate (III) abstracts only one electron from the substrate, leading to its reduction to hexacyanoferrate (II) – a stable reaction product. Also, the formation of free radical species of the substrate

which can be detected and identified to support the mechanistic propositions, is possible.

Secondly, the oxidant is of a mild nature and is yellow. The latter (color) can be monitored periodically in kinetic studies without any interference from its reduced product.

Thirdly, the oxidant resists substitution. However, its ion-pair type association as an intermediate has been reported.

These are certain factors that can help in a better understanding of the precise role of osmium (VIII) as a catalyst in the oxidations by hexacyanoferrate (III) in an alkaline medium.

### Experimental

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (B.D.H. AnalaR) was employed as supplied without any further treatment. The aqueous solution of the oxidant was always prepared afresh, as and when required, after dissolving the requisite amount of the salt. However, these solutions of hexacyanoferrate (III) deteriorate on long standing. NaOH and other reagents were of guaranteed reagent grade and were used as received.

$\text{OsO}_4$  (Johnson Matthey) was dissolved in NaOH solution (ca. 0.5 mol dm<sup>-3</sup>). The solution was titrated iodometrically to check its concentration. However, if the osmium (VIII) solution is kept in bottles blackened on the outside, and containing  $[\text{NaOH}] > 0.3$  mol dm<sup>-3</sup>

\* Author for correspondence: E-mail: pdsjaipur@indiatimes.com

*Mridula*

at a refrigerated temperature, the solution exhibits [15] much longer stability. All other solutions of various reagents were prepared in doubly distilled water; the second distillation was from alkaline  $\text{KMnO}_4$  solution in an all-glass assembly.

#### Kinetic procedure

Kinetic experiments were carried out in a water-bath thermostated at  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  unless stated otherwise. The reaction ingredients except hexacyanoferrate (III) were kept in glass-stoppered Erlenmeyer flasks. Hexacyanoferrate (III) was taken separately and the flasks were then immersed in a water-bath thermostated at the desired temperature,  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , unless stated otherwise.

When these solutions attained the bath temperature, a volume of the requisite concentration of hexacyanoferrate (III) was added to the reaction mixture and the initiation time, when half of the contents of the pipette were released, was recorded.

An aliquot (5 or  $10\text{ cm}^3$ ) of the reaction mixture was withdrawn periodically to monitor the hexacyanoferrate (III) concentration at 418 nm in a 1 cm cell employing the Baush and Lomb 'spectronic 21'. However, in the case of higher concentrations of hexacyanoferrate (III), the aliquot was diluted with ice-cold water for measurements of absorbance, and the dilution was accounted for in the subsequent calculations of concentrations of the oxidant. Hexacyanoferrate (II) is transparent [16] at this wavelength.

Initial rates were computed [17] by employing the plane-mirror method. Triplicate rate measurements were reproducible to within  $\pm 5\%$ .

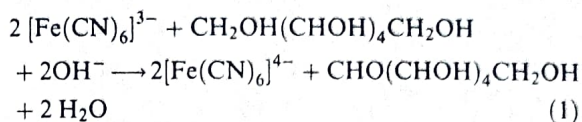
## Results

#### Stoichiometry

Attempts were made to determine the stoichiometry of the reaction by carrying out the reactions with an excess concentration of hexacyanoferrate (III) over that of mannitol in the presence of osmium (VIII) in alkaline medium. No conclusive results were obtained. However, formaldehyde and  $\text{CO}_2$  appeared to be the products on the basis of qualitative analysis.  $\text{CO}_2$ , formaldehyde and formic acid as the products were also earlier reported [18].

Further attempts were also made by allowing reaction mixtures with sufficiently large excess of mannitol concentration over that of the hexacyanoferrate (III) in the presence of osmium (VIII) in alkaline medium in a thermostated water-bath for *ca.* 12 h. The reaction mixtures were concentrated and were acidified by adding HCl so that the concentration of the latter remained at  $\sim 2.0\text{ mol dm}^{-3}$ . A solution of 2,4-dinitrophenylhydrazine was added to the reaction mixture and then the latter was left overnight at a refrigeration temperature. The yellow-orange solid, which settled at the bottom of the vessel, was collected after decanting the liquid. This

residue was washed with ice-cold water and then air-dried. The i.r. spectral analysis of this product indicated the product to be an aldehyde form of the substrate. Thus, the stoichiometry under such conditions of the kinetics corresponds to the reaction as represented by Equation (1).



#### Spectrophotometric results

The spectrum of the osmium (VIII) solution ( $1.0 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ ) made in NaOH ( $0.5\text{ mol dm}^{-3}$ ) in the 300–650 nm, region  $\lambda_{\text{max}}$  is not indicated precisely. Gupta and Mohan [18] reported that Beers' law was followed for the osmium (VIII) solution in the concentration range  $(5.0\text{--}30.0) \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$  at 340 nm. However, this law was observed to follow Beer's law at 350 nm with better results. Thus the absorbance of osmium (VIII) solution ( $1.0 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ ) at different hydroxide ion concentrations was recorded at 350 nm on 'Spectronic 21'.

A relationship [19] of observed absorbance and the hydroxide ion concentration can be given by Equation (2),

$$\Delta_{\text{obs}} = \Delta_x + K[\text{OH}^-](\Delta_{\text{comp}} - \Delta_{\text{obs}}) \quad (2)$$

where  $\Delta_{\text{obs}}$ ,  $\Delta_{\text{comp}}$  and  $\Delta_x$  are the optical densities of the solution, complex and uncomplexed osmium (VIII), respectively. A plot of  $\Delta_{\text{obs}}$  versus  $\{\text{OH}^-\}(\Delta_{\text{comp}} - \Delta_{\text{obs}})$  was made that yielded a straight line with non-zero intercept.  $K'$  was calculated from the gradient of the line to be  $(40 \pm 6)\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  and  $I = 1.0\text{ mol dm}^{-3}$ .

#### Hexacyanoferrate (III) dependence

The concentration of hexacyanoferrate (III) was varied from  $1.0 \times 10^{-3}$  to  $5.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$  at fixed concentrations of other reaction ingredients, *viz.*  $[\text{Mtol}] = 5.0 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$  (Mtol is heretofore written for mannitol),  $[\text{OH}^-] = 0.1\text{ mol dm}^{-3}$  and  $[\text{Os}(\text{VIII})] = 5.0 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$ . The plot of concentration *versus* time yields a straight line and rate constants obtained from these plots are independent of the oxidant concentration (Table 1). This shows zero order dependence with respect to the concentration of hexacyanoferrate (III).

#### Mannitol (Mtol) dependence

The concentration of mannitol was varied in the range  $(2.0 \times 10^{-4}\text{--}5.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3})$  at fixed concentrations of other reaction components, *viz.*  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{OH}^-] = 0.1\text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[\text{Os}(\text{VIII})] = 5.0 \times 10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$  at 40, 45 and  $50^\circ\text{C}$  respectively.

*maniduly*

Table 1. Zero order ( $k_0$ , mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) and first order rate constant ( $k_1$ , s<sup>-1</sup>) in the reaction of mannitol and hexacyanoferrate(III) in alkaline medium

$10^3$ [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> mole dm <sup>-3</sup>	$10^5$ [Os(VIII)] (mol dm <sup>-3</sup> )	$10^7 k_0$ (mol dm <sup>-3</sup> )	$10^2 k_1$ (s <sup>-1</sup> )
1.0	5.0	5.0	1.0
1.5	5.0	5.16	1.03
2.0	5.0	5.25	1.05
2.5	5.0	5.0	1.0
3.0	5.0	5.16	1.03
3.5	5.0	5.0	1.0
4.0	5.0	5.25	1.05
4.5	5.0	5.25	1.05
5.0	5.0	5.16	1.03
1.0	1.0	0.95	0.95
1.0	2.0	1.88	0.94
1.0	3.0	2.81	0.94
1.0	4.0	3.76	0.94
1.0	5.0	4.70	0.94
1.0	6.0	5.8	0.96
1.0	7.0	6.6	0.94
1.0	8.0	7.5	0.94
1.0	9.0	8.5	0.94
1.0	10.0	9.5	0.96

[Mtol] =  $5.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, [OH<sup>-</sup>] = 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, 50 °C.

Also, the concentration of mannitol was varied at different but fixed concentrations of hydroxide ion. The plot of zero order rate constants *versus* the concentration of Mtol initially yields a straight line passing through the origin, and then tends towards a limiting value at higher concentrations of alcohol (Figure 1).

#### Osmium (VIII) dependence

The concentration of osmium (VIII) was varied in the range  $(1.0-10.0) \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> at fixed concentrations of other reaction ingredients *viz.* [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> =  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, [OH<sup>-</sup>] = 0.1 mol dm<sup>-3</sup> and [Mtol] =  $5.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>. The plot of zero order rate

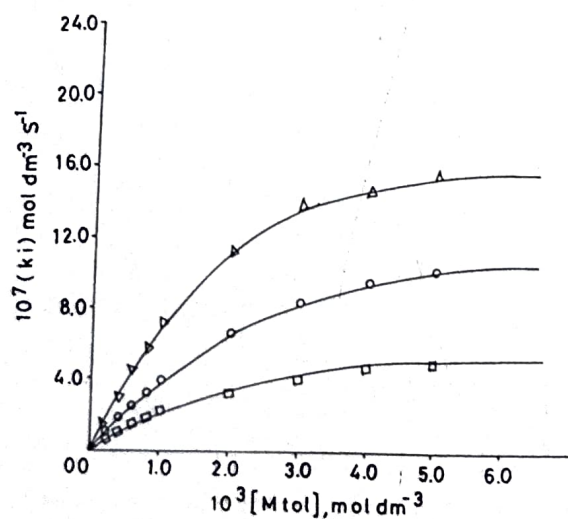


Fig. 1. Variation of mannitol. [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> =  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>; [Os(VIII)] =  $5.0 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>; Temp. = 50 °C; [OH<sup>-</sup>] = □, 0.025; ○, 0.05 and △, 0.1 mol dm<sup>-3</sup>.

constants against the concentrations of osmium (VIII) yields a straight line passing through the origin assigning first order dependence with respect to the concentration osmium (VIII).

#### Hydroxide ion dependence

Hydroxide ion concentration was varied in the range 0.1–0.5 mol dm<sup>-3</sup> at constant concentrations of [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> =  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>, [Mtol] =  $5.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> and [Os(VIII)] =  $2.0 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup> at  $I = 0.5$  mol dm<sup>-3</sup> [ionic strength ( $I$ ) was adjusted by employing sodium nitrate]. The rate initially increases with increasing concentration of hydroxide ion, and then tends to attain a limiting value at higher concentrations of the latter (Figure 2).

#### Effect of hexacyanoferrate (II)

The concentration of hexacyanoferrate (II) was varied in the range  $(1.0-5.0) \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> at fixed concentrations of other reaction ingredients. The rate remains unchanged on changing the concentration of hexacyanoferrate (II). Since the rate is not affected by the concentration of the products, the probability of any fast equilibrium preceded by the rate determining step is ruled out.

#### Effect of ionic strength (I)

The effect of ionic strength on the rate of the reaction was studied by varying the concentration of sodium

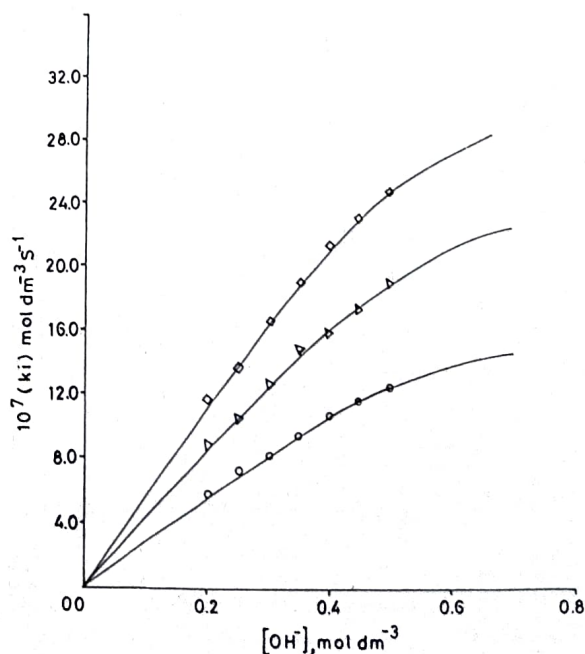


Fig. 2. Variation of hydroxide ion. [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> =  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>; [Os(VIII)] =  $2.0 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>;  $I = 0.5$  mol dm<sup>-3</sup>; Temp. = 50 °C; [Mtol] = ○, 0.025; △, 0.05 and □, 0.1 mol dm<sup>-3</sup>.

*manuscript*

nitrate from 0.2 to 1.0 mol dm<sup>-3</sup> at fixed concentrations of [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> = 1.0 × 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>; [Mtol] = 5.0 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>, [Os(VIII)] = 2.0 × 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> and [OH<sup>-</sup>] = 0.1 mol dm<sup>-3</sup>. The rate increases with increasing concentration of sodium nitrate.

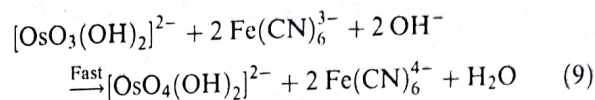
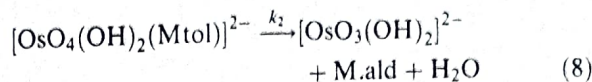
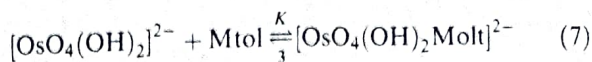
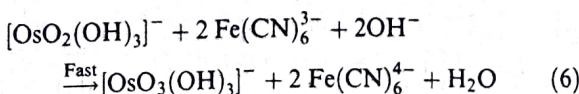
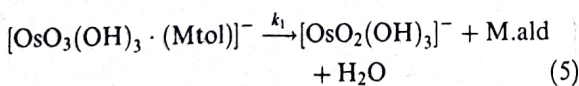
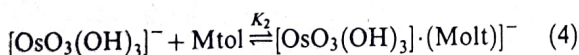
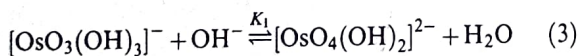
## Discussion

Since the rate is independent of the concentration of hexacyanoferrate (III), this does not seem to be an unusual situation as there are a large number of oxidation reactions such as the oxidation of ethanol and methanol, acetone and ethylmethyl ketone, lactic and glycolic acids, acetaldehyde [5], dioxalate [6], phenyl glycoate [7, 8], malate [9, 10] and tartrate [9], where the rate is reportedly independent of the oxidant concentration. If the rates of the reactions of hexacyanoferrate (III) catalyzed by osmium (VIII) are independent of the concentration of the oxidant, the transition state for the slow step should ascribe to the involvement of the catalyst and the substrate.

Since first order is exhibited by the catalyst, the rate dependence on the substrate and hydroxide ion concentrations respectively is complex. The order with respect to the oxidant is zero and hence hydroxide ion dependence can be accounted for an equilibrium either with the substrate or the catalyst. Further alcohols are basic in nature, therefore, the OH<sup>-</sup> dependence cannot be co-related to the mannitol. Thus it is only the catalyst which brings about such a rate dependence on the hydroxide ion concentration,

OsO<sub>4</sub> is known [20] to undergo conversion to the [OsO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> species which, on further interaction with hydroxide ion, yields the reactive form of the catalyst such as [OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> species. This latter species in strongly alkaline solution is intense red as also reported by Sauerbrum and Sandell [21] in the dissociation of the osmic acid. Therefore, the [OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> species appears to be the reactive form of the catalyst that accounts for the hydroxide ion dependence.

Thus the following reaction mechanism can be envisaged to account for the hydroxide ion dependence and other experimental observations:



where [Mtol] is employed for mannitol and M.ald is for its aldehyde form. Such a mechanism leads to rate law (10) or (11)

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{2dt} = \frac{(k_1 K_2 + k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-] [\text{Os}^{\text{VIII}}] [\text{Mtol}])}{1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 [\text{Mtol}] + K_1 K_3 [\text{Mtol}] [\text{OH}^-]} \quad (10)$$

or

$$k' = \frac{(k_1 K_2 + k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-] [\text{Mtol}])}{1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 [\text{Mtol}] + K_1 K_3 [\text{Mtol}] [\text{OH}^-]} \quad (11)$$

where  $k'$  is the pseudo first order rate constant and [Mtol] is the free equilibrium concentration of mannitol.

Since increasing the concentration of hydroxide ion enhances the rate of reaction, the species [OsO<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> as compared to the species [OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> should not contribute significantly to the overall rate of the reaction. Therefore, the term  $k_1 K_2$  can be neglected on the premise that the [OsO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> species predominantly accounts for the catalytic rate of the reaction and the hydroxide ion dependence. This reduces the rate Equations (11) to (12).

$$k' = \frac{k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-] [\text{Mtol}]}{1 + K_1 [\text{OH}^-] + K_2 [\text{Mtol}] + K_1 K_3 [\text{Mtol}] [\text{OH}^-]} \quad (12)$$

Taking the reciprocal of Equation (12) and then rearranging, Equation (13) is obtained.

$$\frac{1}{k'} = \frac{1 + K_1 [\text{OH}^-]}{k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-] [\text{Mtol}]} + \frac{(K_2 + K_1 K_3 [\text{OH}^-])}{k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-]} \quad (13)$$

A plot of  $(k')^{-1}$  versus  $[\text{Mtol}]^{-1}$  was made from Equation (13) that yielded a straight line with non-zero intercept. At constant hydroxide ion concentration, the gradient ( $G$ ) and intercept ( $I$ ) are given by Equations (14) and (15), respectively.

*manidula*

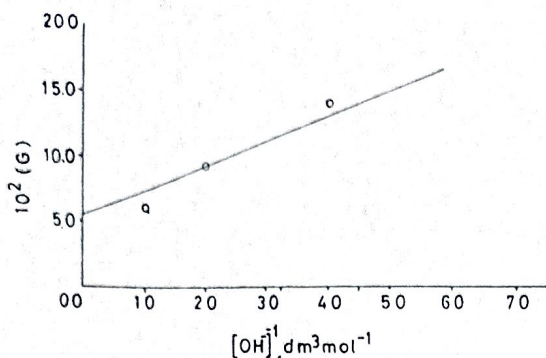


Fig. 3. A plot of slope versus  $[\text{OH}^-]^{-1}$ .

$$= \frac{1}{k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-]} + \frac{1}{k_2 K_3} \quad (14)$$

and

$$I = \frac{K_2}{k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-]} + \frac{1}{k_2} \quad (15)$$

Further plots of  $(G)$  versus  $[\text{OH}^-]^{-1}$  and  $(I)$  versus  $[\text{OH}^-]^{-1}$ , respectively were also made and the straight lines with non-zero intercepts were obtained (Figures 3 and 4) in each case. The ratio of intercept and slope from Figure 3 yielded  $K_1$  as  $(34.0 \pm 8.0) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Similarly, the intercept from Figure 4 yielded  $k_2$  as  $7.1 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Thus the value of  $K_1$  is in agreement with the value reported earlier [18] and that calculated spectrophotometrically. Also, the reciprocal of Equation (12) can be re-arranged to Equation (16).

$$\frac{1}{k'} = \frac{1 + K_2 [\text{Mtol}]}{k_2 K_1 K_3 [\text{OH}^-] [\text{Mtol}]} + \frac{(K_2 + K_1 K_3 [\text{Mtol}])}{k_2 K_1 K_3 [\text{Mtol}]} \quad (16)$$

A plot of  $(k')^{-1}$  versus  $[\text{OH}^-]^{-1}$  was further made from Equation (16) at constant concentrations of Mtol that also yielded a straight line with non-zero intercept (Figure 5). The gradient  $(G')$  and intercept  $(I')$  of this

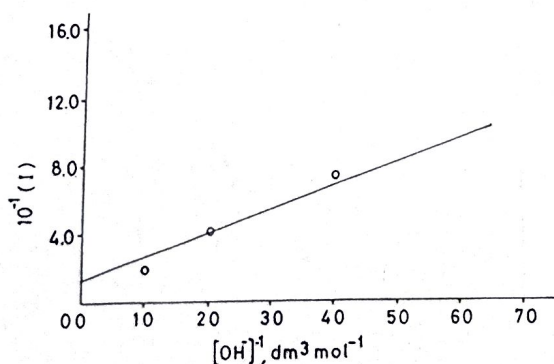


Fig. 4. A plot of intercept versus  $[\text{OH}^-]^{-1}$ .

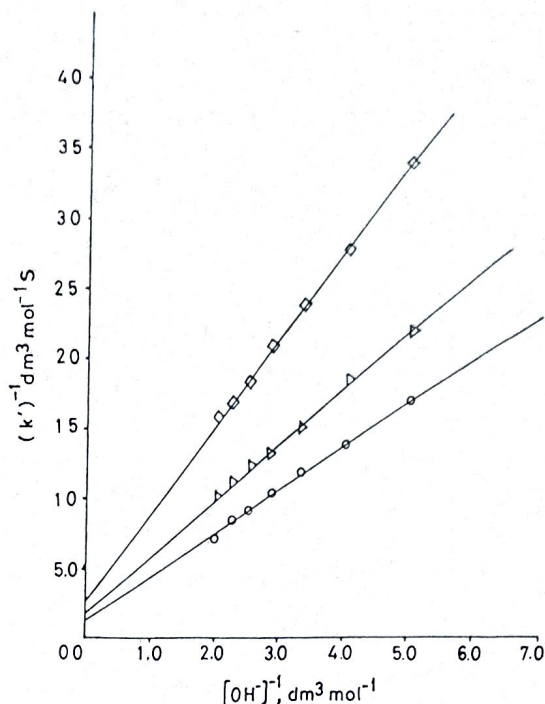


Fig. 5. A plot of  $(k')^{-1}$  versus  $[\text{OH}^-]^{-1}$ .  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{Os}(\text{VIII})] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $I = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ; Temp. =  $50^\circ \text{C}$ ;  $[\text{Mtol}] = \square, 0.025; \Delta, 0.05$  and  $\circ, 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Figure 5 are, given by Equations (17) and (18) respectively.

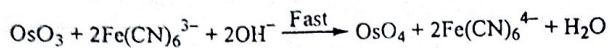
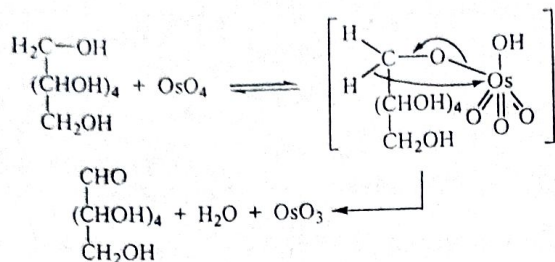
$$G' = \frac{1}{k_2 K_1 K_3 [\text{Mtol}]} + \frac{K_2}{k_2 K_1 K_3} \quad (17)$$

and

$$I' = \frac{1}{k_2 K_3 [\text{Mtol}]} + \frac{1}{k_2} \quad (18)$$

Similarly plots of  $(G')$  versus  $[\text{Mtol}]^{-1}$  and  $(I')$  versus  $[\text{Mtol}]^{-1}$  were also made and these plots respectively yielded straight lines with non-zero intercepts.  $K_2$  was calculated from the ratio of intercept and slope of the  $(G')$  versus  $[\text{Mtol}]^{-1}$  plot to be  $(14.7 \pm 5) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , and  $K_3$  from the ratio of the intercept and slope of the plot of  $(I')$  versus  $[\text{Mtol}]^{-1}$  to be  $(29.2 \pm 8) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Since  $K_2$  is appreciably lower as compared to  $K_3$  which justifies our earlier proposition that the species  $[\text{OsO}_3(\text{OH})_3]^-$  is less reactive than the species  $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ , the step (5) in the reaction mechanism contributes insignificantly to the overall rate of the reaction. Nevertheless, there appears to be a large uncertainty about the value of  $K_2$  in such a complex system.

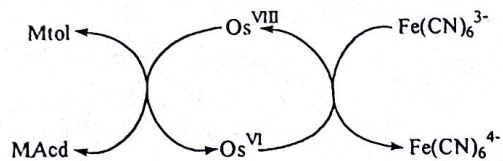
So far as the mode of electron transfer from the substrate to the oxidant is concerned, the complexation of the substrate by the catalyst, in view of the rate being independent of the concentration of the oxidant, appears to be *a priori* as in Scheme 1.



Scheme 1.

The possibility of hydride ion transfer from the alcohol to the catalyst appears to be a sound proposition. However, there is no direct evidence to support such a viewpoint.

Thus the following pictorial representation conforms to the osmium (VIII) catalyst oxidation of Mtol by hexacyanoferrate (III) in alkaline medium.



## References

1. H.H. Willard and G.D. Manato, *Analyt. Chem.*, **19**, 462 (1947).

- V.N. Singh, H.S. Singh and B.B. Saxena, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2643 (1969).
- B. Krishna and H.S. Singh, *Z. Phys. Chem.*, **231**, 399 (1966).
- V Lal, V.N. Singh, H. Singh and M.P. Singh, *Ind. J. Chem.*, **10**, 392 (1972).
- P.C. Pandey, V.N. Singh and M.P. Singh, *Ind. J. Chem.*, **9**, 430 (1971).
- U.S. Mehrotra and S.P. Mushran, *J. Ind. Chem. Soc.*, **45**, 526 (1966).
- V.N. Singh, N.P. Singh and M.P. Singh, *Austr. J. Chem.*, **21**, 2913 (1968).
- G.C. Soni and G.S. Menghani, *Tetrahedron.*, **28**, 5567 (1977).
- J.S. Mayell, *Ind. and Eng. Chem.*, **7**, 129 (1968).
- D. Mohan and Y.K. Gupta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1737 (1975).
- Z. Hussein, S.K. Mishra and P.D. Sharma, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 89 (1991).
- V.K. Jindal, M.C. Agarwal and S.P. Mushran, *J. Chem. Soc.*, (A) 622 (1971).
- V.K. Jindal, M.C. Agarwal and S.P. Mushran, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2469 (1971).
- N.P. Singh, H.S. Singh and N.P. Singh, *Austr. J. Chem.*, **23**, 912 (1970).
- A.D. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, **123**, 2241 (1923).
- A.W. Admson, *J. Phys. Chem.*, **56**, 858 (1952).
- M. Latshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 793 (1925).
- D. Mohan and Y.K. Gupta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1085 (1977). A.R.A. Binyahia, Ph.D. Dissertation, University of Rajasthan, 1998.
- R.W. Ramette, *J. Chem. Ed.*, **44**, 647 (1967).
- W.P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 245 (1964).
- R.D. Sauerbrum and F.B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4170 (1953).

TMCH 6158

*michalski*

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis

April 2012, Volume 105: 249–259 |

# **Kinetics and mechanism of electron-transfer reactions: ruthenium (III) chloride catalyzed oxidation of aspartic acid by peroxomonosulfate ion in acidic medium**

- Authors
- Riya Sailani
- Mridula Sharma
- Deepmala Pareek
- C. L. Khandelwal
- P. D. Sharma

Department of Chemistry University of Rajasthan Jaipur India

About the journal

## **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**

ISSN: 1878-5190 (Print) 1878-5204 (Online)

### **Description**

*Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis* is an international journal which publishes original contributions in fields such as the kinetics of homogeneous reactions in gas, liquid, and solid phases; homogeneous and heterogeneous catalysis; adsorption in heterogeneous catalysis; transport processes related to reaction kinetics and catalysis; preparation and study of catalysts; reactors and apparatus.

*mridula*



## Kinetics and mechanism of electron-transfer reactions: ruthenium(III) chloride catalyzed oxidation of aspartic acid by peroxomonosulfate ion in acidic medium

Riya Sailani · Mridula Sharma · Deepmala Pareek ·  
C. L. Khandelwal · P. D. Sharma

Received: 12 August 2011 / Accepted: 9 December 2011 / Published online: 27 December 2011  
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2011

**Abstract** The kinetics of the oxidation of aspartic acid by peroxomonosulfate catalyzed by ruthenium(III) chloride was studied in acidic medium. The stoichiometry of the reaction corresponds to a reaction in which a mole of the amino acid reacts with a mole of peroxomonosulfate ion. A plausible reaction mechanism has been suggested and the derived rate law accounts for all experimental observations. Activation parameters have also been evaluated.

**Keywords** Kinetics · Mechanism · Oxidation · Ruthenium(III) chloride · Aspartic acid · Peroxomonosulfate

### Introduction

Peroxomonosulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) can be considered to be a substituted hydrogen peroxide in which one of the hydrogens is replaced by an oxyanion group of sulfur [1]. It is a more powerful oxidizing agent [2–13] than peroxodisulfate ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Contrary to free radical mechanisms usually exhibited in the oxidation reactions by the latter, such processes were not observed in the oxidations by the former oxidant except in radiolytic studies [14, 15] where  $\text{SO}_4^-$  and OH radicals were reportedly formed. Furthermore, peroxomonosulfuric acid reacts more rapidly with OH radicals whereas such radicals are inert in peroxodisulfate reactions. The dependence of the rate on pH has also been observed in thermal reactions [16, 17] of peroxomonosulfate ion whereas pH dependence is not normally observed in the reactions of peroxodisulfate ion.

Peroxomonosulfate ion is a strong oxidant and has been employed in a wide range of oxidation reactions [18, 19]. Thus far, two major reaction pathways have

R. Sailani (✉) · M. Sharma · D. Pareek · C. L. Khandelwal · P. D. Sharma  
Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur 302055, India  
e-mail: l.p\_riya@yahoo.co.in

*Mridula*

been delineated [20] in its thermal reactions and the most common pathway involves a two-electron oxidation where, transfer of the terminal peroxo-oxygen occurs. However, the role of sulfate radical ion ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) with interaction of one-electron reductant such as  $\text{VO}^{2+}$  [21–23] and  $\text{Fe(II)}$  [24] with  $\text{HSO}_5^-$  has also been reported.

In view of these observations, we were tempted to undertake the title study from the following view-point. Since ruthenium(III) chloride as a catalyst has been variously reported in redox systems, our aim is to delineate the role of ruthenium(III) chloride in reactions of peroxomonosulfate which is yet to be established. Second, aspartic acid was chosen owing to the facts that (i) the system would be less complicated in view of reduction of  $\text{HSO}_5^-$  to  $\text{SO}_4^{2-}$  and (ii) neither  $\text{HSO}_5^-$  nor  $\text{SO}_4^{2-}$  is known to form complexes with amino acids.

## Experimental

### Materials and method

Peroxomonosulfate is sold under the trade name 'Oxone' (Aldrich), which is a triple salt with the composition of  $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ . The purity of the sample was tested both iodometrically and cerometrically to 96%. Since earlier efforts failed to get a pure salt, no further efforts were made. Also  $\text{H}_2\text{O}_2$  is considered to be a hydrolytic product of peroxomonosulfate decomposition (heretofore written as PMS). Since  $\text{H}_2\text{O}_2$  was tested negative [25] in the hydrolysis of peracid under experimental conditions, this possibility was eliminated. The hydrolysis has also earlier been ruled out and PMS is found [26] to be quite stable provided its solution is kept in bottles painted black from the outside at refrigerated temperatures ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ). Anyway, afresh solutions of the oxidant were used as and when required.

Ruthenium trichloride hydrate (Johnson and Matthey) was purified by evaporation with conc.  $\text{HCl}$  and its solution was prepared in  $\text{HCl}$  ( $0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) eliminating the traces of  $\text{Ru(IV)}$  by treating with mercury [27]. This solution was also tested [28, 29] negative for  $\text{Ru(IV)}$  as no trace of iodine was observed on addition of iodide in its solution. The solution was standardized [30] and then stored in glass bottles painted black from the out-side at refrigerated temperatures ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ).

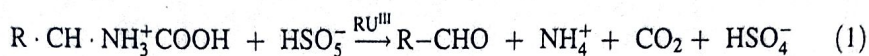
### Kinetic procedure

The kinetics was studied by taking reaction mixtures in glass-stoppered Erlenmeyer flasks which were suspended in a thermostated water bath at  $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$  unless stated otherwise. The kinetics was monitored iodometrically by assaying the oxidant at different time intervals in aliquots of the reaction mixture ( $5$  or  $10 \text{ cm}^3$ ). Initial rates ( $k_i$ ,  $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) were computed employing the plane mirror method [31]. Pseudo-first order rate constants ( $k'$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) were also evaluated for reactions where  $[\text{Asp. acid}] \gg [\text{HSO}_5^-]$ . The triplicate rate measurements were reproducible to within  $\pm 6\%$ .

The reaction products interfered with neither analytical methods nor the method employed for monitoring the kinetics. This was confirmed by undertaking a kinetic study of a few reactions over the time and temperature range selected for the study of the main reaction.

### Stoichiometry

The stoichiometry of the reaction was determined under kinetic conditions when aspartic acid concentration was taken sufficiently lower than that of peroxomonosulfate in acidic medium. The excess [PMS] was estimated iodometrically and the results indicated a reaction of a mole of amino acid for a mole of per acid as represented by Eq 1.



where,  $R = -\text{CH}_2\text{COOH}$ .

The test for aldehyde with 2,4-dinitrophenylhydrazone derivative was not cleanly confirmed. However, if qualitative investigations made by Dakin and Neuberger [32, 33] of Fenton's reagent with simple amino acids are any guide, the deamination as well as decarboxylation occur leading to the formation of aldehyde and  $\text{CO}_2$ . Contrary to biological oxidations [34, 35] and radiation [36] reactions, the oxidative deamination exhibits only formation of keto acids. However, aldehydes are reportedly formed [37] in thermal reactions, with two-electron transfer reagents such as peroxomonosulfate in acidic aqueous medium.

### Results and discussion

The concentration of peroxomonosulfate was varied from  $1.0 \times 10^{-3}$  to  $5.0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  at three fixed concentrations of aspartic acid keeping constant concentrations of other reaction ingredients at 45 °C. Initial rates ( $k_i$ , mol  $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) were calculated and a plot of initial rate against the concentration of peracid yielded a straight line passing through the origin confirming first order with respect to peroxomonosulfate ion (Fig. 1).

The concentration of aspartic acid was also varied from  $2.0 \times 10^{-3}$  to  $2.0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  at constant concentrations of peroxomonosulfate ion, at 45 °C, the concentrations of other ingredients were kept constant. A plot of initial rate ( $k_i$ ) against the concentration of aspartic acid showed initially first order but, at higher concentrations of amino acid, it tended towards a limiting rate. Such a trend for amino acid dependence was further verified by undertaking variation of amino acid at different hydrogen ion concentrations.

The concentration of ruthenium(III) chloride was varied from  $5.0 \times 10^{-5}$  to  $1.0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  keeping constant concentrations of other reaction ingredients. Pseudo-first order rate constants were evaluated in view of concentrations of peracid and substrate. A plot of first order rate constant ( $k'$ ,  $\text{s}^{-1}$ ) against the

*March 19*

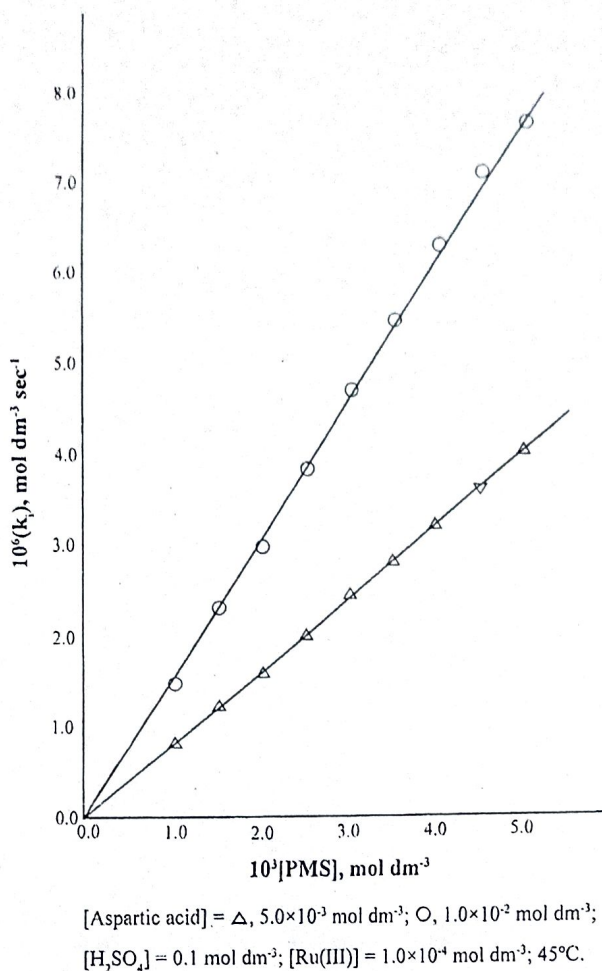
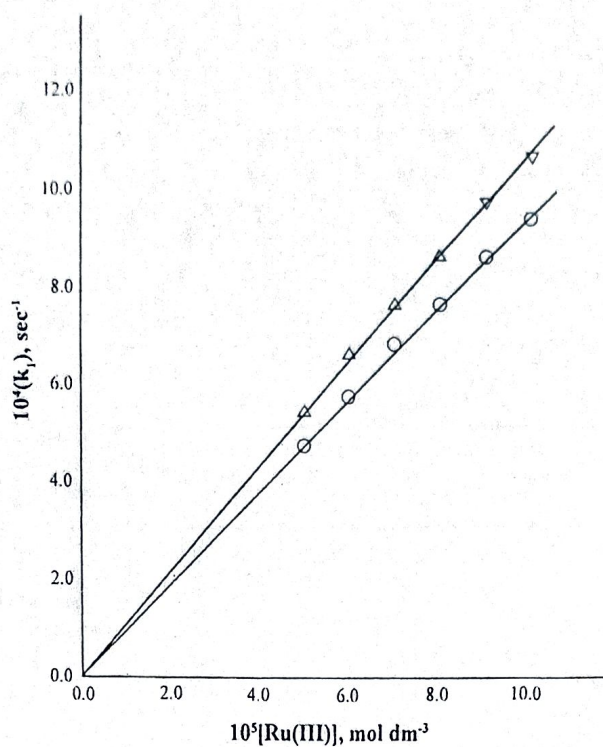


Fig. 1 Order with respect to peroxomonosulphate

concentration of the catalyst was made that yielded a straight line passing through the origin indicating first order with respect to [Ru(III)] (Fig. 2).

The effect of hydrogen ion concentration was studied employing perchloric acid concentration from 0.25 to 1.5 mol dm $^{-3}$  at constant concentrations of other reaction ingredients and  $I = 1.5$  mol dm $^{-3}$  (ionic strength (I) was adjusted employing lithium perchlorate) at 40, 45 and 50 °C, respectively. The rate slightly decreases with increasing hydrogen ion concentration.

The effect of temperature was studied by undertaking the reaction for that part of the aspartic acid where the rate is first order in its concentration at 35, 40, 45, 50 and 55 °C. An Eyring plot was made and enthalpy of activation was calculated from the gradient of the line to be  $(64.4 \pm 2.0)$  kJ mol $^{-1}$  [38]. The entropy of activation was calculated to be  $(-73.85 \pm 4.86)$  JK $^{-1}$ m $^{-1}$  in a conventional manner by employing the Eyring equation, where all the terms have their usual meaning.



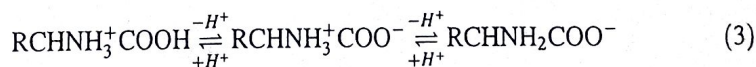
[PMS] =  $2.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>; [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0.5 mol dm<sup>-3</sup>;

[Asp. acid] = O.  $2.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>; Δ.  $3.0 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>; 45°C

Fig. 2 Order with respect to ruthenium(III) chloride

$$k = \frac{k_b T}{h} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (2)$$

Amino acids are known to exist as zwitter-ion in equilibrium with anionic and cationic forms depending upon the pH of the solution [39, 40]. Since the concentration of hydrogen ion employed in the reaction is appreciably high, aspartic acid, in view of its  $pK_a$  [41], should exclusively be in its cationic form:



where R =  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ .

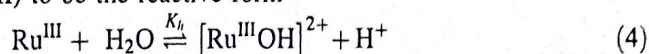
Peroxomonosulfate ion is present as  $\text{HSO}_5^-$  in the range of acidities  $2 \leq \text{pH} \leq 6.5$ .

Since the order with respect to peroxomonosulfate ion is one, and is not supposed to form a complex with amino acid, the complex order with respect to aspartic acid in all probability is due to the formation of an intermediate complex of amino acid with the catalyst. Ruthenium trichloride is considered to be a significant catalyst in several redox reactions in acidic medium [42, 43]. Amino acids are also reported [44–46] to form an adduct with  $\text{Ag}^+$ . Such an intermediate between ruthenium(III)

*miralga*

and aspartic acid on interaction with peroxomonosulfate changes to another intermediate of higher valent ruthenium.

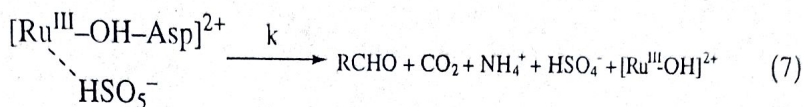
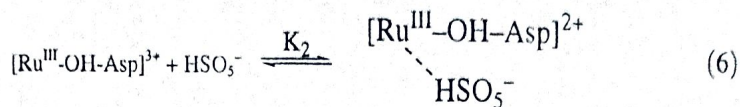
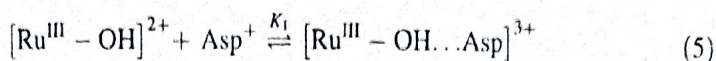
However, the hydrogen ion dependence can not be correlated to the properties of either the oxidant or the substrate. Therefore, the apparent hydrogen ion dependence must come from the catalyst. If this is the portrait of the reaction events, the mechanism consisting of steps (4) to (7) can be envisaged considering hydrolyzed species of ruthenium(III) to be the reactive form



**Table 1** Initial rates ( $k_i$ ,  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ), first order rate constants  $k'$  ( $\text{s}^{-1}$ ) and second order rate constants ( $k_2$ ,  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) in the reaction of peroxomonosulphate and aspartic acid in the presence of  $\text{RuCl}_3$  as catalyst

	$10^3[\text{Asp}]$ $\text{mol dm}^{-3}$	$10^4[\text{Ru(III)}]$ $\text{mol dm}^{-3}$	$10^3[\text{PMS}]$ $\text{mol dm}^{-3}$	$10^7(k_i)$ $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$	$10^4(k')$ $\text{s}^{-1}$	$(k_2) \text{dm}^3$ $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
	5.0	1.0	1.0	8.0	—	8.0
	5.0	1.0	1.5	12.5	—	8.3
	5.0	1.0	2.0	15.8	—	8.0
	5.0	1.0	2.5	20.0	—	8.0
	5.0	1.0	3.0	25.0	—	8.3
	5.0	1.0	3.5	28.3	—	8.0
	5.0	1.0	4.0	32.6	—	7.9
	5.0	1.0	4.5	35.0	—	7.7
	5.0	1.0	5.0	40.0	—	8.0
	10.0	1.0	1.0	14.0	—	14.0
	10.0	1.0	1.5	22.9	—	15.2
	10.0	1.0	2.0	29.0	—	14.5
	10.0	1.0	2.5	37.5	—	15.0
	10.0	1.0	3.0	45.8	—	15.2
	10.0	1.0	3.5	54.0	—	15.4
	10.0	1.0	4.0	62.5	—	15.6
	10.0	1.0	4.5	70.8	—	15.7
	10.0	1.0	5.0	75.0	—	15.0
	20.0	0.5	2.0	—	4.6	9.2*
	20.0	0.6	2.0	—	5.75	9.6*
	20.0	0.7	2.0	—	7.02	10.0*
	20.0	0.8	2.0	—	7.66	9.6*
	20.0	0.9	2.0	—	8.63	9.6*
	20.0	1.0	2.0	—	9.21	9.2*
	30.0	0.5	2.0	—	5.36	10.7*
	30.0	0.6	2.0	—	6.7	11.1*
	30.0	0.7	2.0	—	7.66	10.9*
	30.0	0.8	2.0	—	8.63	10.78*
	30.0	0.9	2.0	—	9.6	10.66*
	30.0	1.0	2.0	—	10.5	10.54*

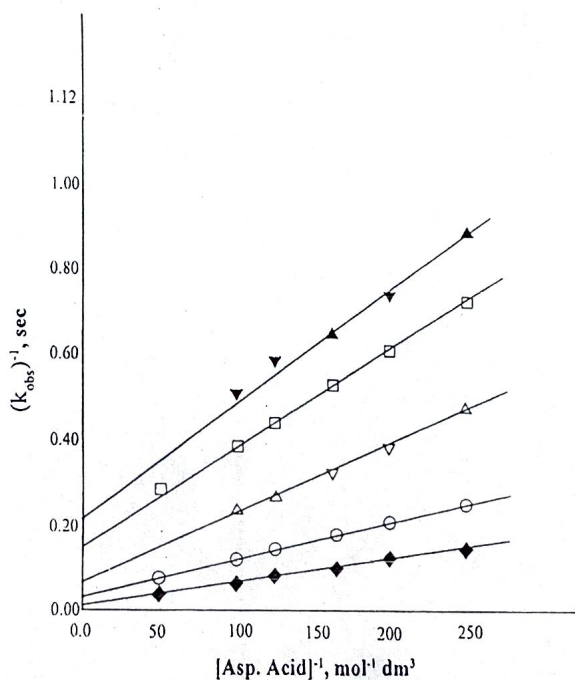
$k'$  marked with star (\*) were at  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$   
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  and  $0.5^* \text{ mol dm}^{-3}$  at  $45^\circ \text{C}$



Such a mechanism will lead to the rate law given in Eqs. 8 or 9.

$$-\frac{d[\text{HSO}_5^-]}{dt} = \frac{kK_hK_1K_2[\text{PMS}]_T[\text{Asp}][[\text{Ru}^{\text{III}}]_T]}{[\text{H}^+] + K_h + K_1K_h[\text{Asp}]} \quad (8)$$

Here,  $[\text{PMS}]_T$  and  $[\text{Ru}^{\text{III}}]_T$ , are the gross analytical concentrations of peroxomonosulfate ion and catalyst respectively,  $[\text{Asp}]$  is the free equilibrium concentration of aspartic acid. Or



$[\text{PMS}] = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{Ru}(\text{III})] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \blacksquare, 0.1 \text{ mol dm}^{-3}; \circ, 0.25 \text{ mol dm}^{-3}; \triangle, 0.5 \text{ mol dm}^{-3};$

$\square, 0.75 \text{ mol dm}^{-3}; \blacktriangle, 1.0 \text{ mol dm}^{-3}; 45^\circ\text{C}$

Fig. 3 Plot of  $(k_{\text{obs}})^{-1}$  versus  $[\text{Asp. acid}]^{-1}$  in the reaction of peroxomonosulfate and aspartic acid

*mech*

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK_h K_1 K_2 [\text{Asp}]}{[\text{H}^+] + K_h + K_1 K_h [\text{Asp}]} \quad (9)$$

where ' $k_{\text{obs}}$ ' is an observed second order rate constant (Table 1).

The double reciprocal form of Eq. 9, on re-arrangement gives Eq. 10

$$1/k_{\text{obs}} = \frac{([\text{H}^+] + K_h)}{kK_h K_1 K_2 [\text{Asp}]} + \frac{1}{kK_2} \quad (10)$$

A plot of  $1/k_{\text{obs}}$  versus  $1/[\text{Asp}]$  was made from Eq. 10, that yielded a straight line with non-zero intercept (Fig. 3)  $kK_2$  were calculated from the intercept to be  $(66 \pm 2)$ . The gradient (G) of the line is represented by Eq. 11.

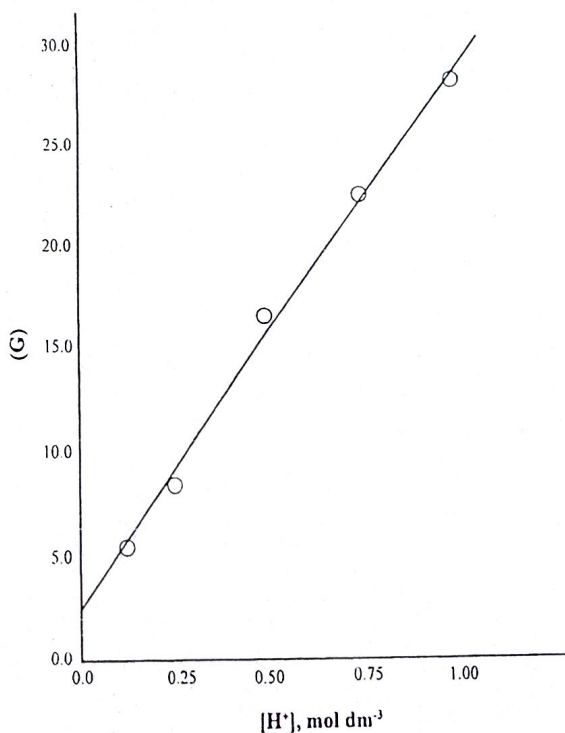
$$G = \frac{[\text{H}^+] + K_h}{kK_h K_1 K_2}$$

Or

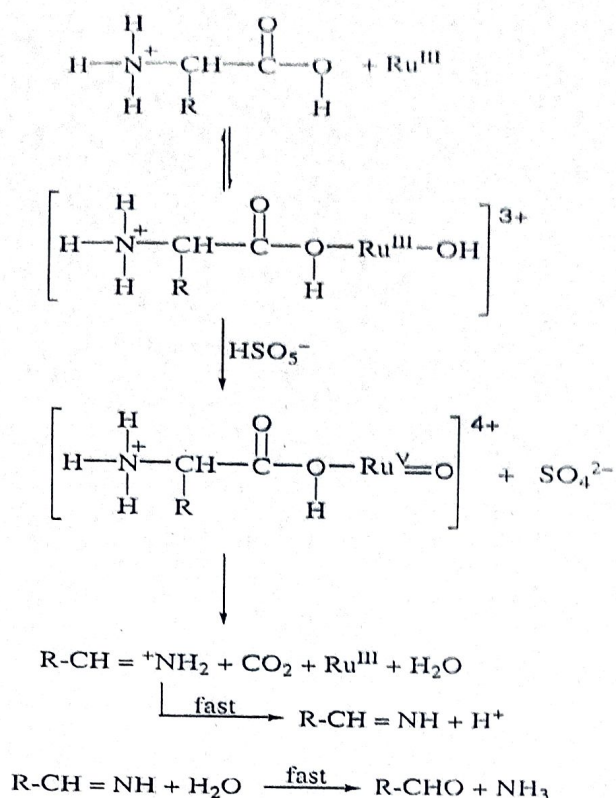
$$G = \frac{[\text{H}^+]}{kK_h K_1 K_2} + \frac{1}{kK_1 K_2} \quad (11)$$

Further plot of 'G' versus  $[\text{H}^+]$  was made from Eq. 11 that also yielded a straight line with a non-zero intercept (Fig. 4). The ratio of intercept and slope yielded  $K_h$  to be  $0.087 \text{ mol dm}^{-3}$ . ' $K_1$ ' was calculated from the ratio of intercepts of Figs. 3 and 4 to be  $67.00 \pm 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**Fig. 4** Plot of (G) versus  $[\text{H}^+]$  in reaction of peroxomonosulphate and aspartic acid







Scheme 1 Mode of reaction events in the reaction of aspartic acid and peroxomonosulfate

In view of the proposed mechanism, the detailed mode of reaction events can be suggested as in Scheme 1.

Since the pKs of amino acids [46] usually lie in the range  $(2.1 \pm 0.3)$ – $(9.6 \pm 0.7)$ , the presence of an alkyl group at the  $\alpha$ -carbon hardly influences either amino or carboxyl groups. The hydrocarbon portion of the amino acid does not undergo any chemical reaction, obviously due to the presence of highly reactive functional groups.

The cleavage of the bond between the  $\alpha$ -carbon and the carboxylic carbon yields imine intermediate. Further reaction of imine may occur either via hydrolysis or an oxidation with oxidizing species. The hydrolysis of imine appears to be the most predominant path. Imines of the type  $\text{RCH}=\text{NH}$  with hydrogen attached to the nitrogen have been identified spectrophotometrically [47], and cannot be isolated owing to their fast hydrolytic decomposition [48].

Since such transformations develop partial positive charge on the  $\alpha$ -carbon in the transition state, this may be attributed to the positive charge on the nitrogen clearing carbon–carbon bond preceding formation of carbon–nitrogen bond. Therefore,  $\text{Ru}(\text{V})$  attacks carboxyl group bonded to  $\text{Ru}(\text{III})$  through  $\text{HSO}_5^-$  instead of amino group. However, the interaction of electron deficient metal ion with the protonated amino group can not be considered to be a sound proposition. Thus the hydrolytic

*mechula*

decomposition of imine rather than interaction with metal ion oxidant becomes dominant pathway yielding aldehyde. This is further supported by the fact that the color reaction [49] for the presence of nitrile in the reaction mixture by the addition of hydroxylamine and ferric chloride ruled out any interaction of imine with metal ion.

## References

1. Maruthamuthu P, Neta P (1977) *J Phys Chem* 81:937–940
2. Nolan AL, Burns RC, Lawrance GA (1996) *J Chem Soc Dalton Trans* 2629–2636
3. Raja P, Faritha AS, Kumaraguru N, Renganathan R (2003) *Res Chem Intermed* 20:393–405
4. Ramachandran MS, Vivekanandam TS (1987) *React Kinet Catal Lett* 33:369–375
5. Reddy MS, Rajanna KC, Naseeruddin A (1995) *Int J Chem Kinet* 27:1143–1150
6. Suthakaran S, Subramaniam P, Srinivasan C (1986) *Proc Indian Acad Sci Chem Sci* 97:555–563
7. Dubey S, Hemkar S, Khandelwal CL, Sharma PD (2002) *Inorg Chem Commun* 5:903–908
8. Balakrishnan T, Kumar DS (2000) *Proc Indian Acad Sci Chem Sci* 12:497–505
9. Balakrishnan T, Kumar DS (2000) *Ind J Chem* 39(7):751–755
10. Anbarasan R, Jayaseharan J, Gopalan A (2002) *J Appl Polym Sci* 85(11):2317–2326
11. Mehrotra M, Mehrotra RN (2008) *Polyhedron* 27:2151–2156
12. Murugavelu M, Andal P, Shailaja S, Ramachandran MS (2009) *J Mol Cat A Chem* 306:1–5
13. Madhavan J, Muruthamuthu P, Murugesan S, Ashokkumar M (2009) *Appl Catal A* 368:35–39
14. Hart EJ (1961) *J Am Chem Soc* 83:567–571
15. Roebke W, Renz M, Henglein A (1969) *Int J Radiat Phys Chem* 1:39–44
16. Ball DL, Edwards JO (1956) *J Am Chem Soc* 78:1125–1129
17. Creaser II, Edwards JO (1972) *Top Phosphorus Chem* 7:379–432
18. Anbar M, Taube H (1954) *J Am Chem Soc* 76:6243–6247
19. Secco F, Venturini M (1976) *J Chem Soc Dalton Trans* 1410–1414
20. Johnson MD, Balahura RJ (1988) *Inorg Chem* 27:3104–3107
21. Thompson RC, Wieland P, Appelman EH (1979) *Inorg Chem* 18:1974–1977
22. Thompson RC (1981) *Inorg Chem* 20:3745–3748
23. Lente G, Kalmar J, Baranyai Z, Kek I, Bajusz D, Takacs M, Veres L, Fabian I (2009) *Inorg Chem* 48:1763–1773
24. Gilbert BC, Stell JK (1990) *J Chem Soc Perkin Trans* 2:1281–1288
25. Mamantov G, Burns JH, Hall JR, Lake DB (1964) *Inorg Chem* 3:1043–1045
26. Kolthoff IM, Miller IK (1951) *J Am Chem Soc* 73:3055–3059
27. Connick RE, Fine DA (1960) *J Am Chem Soc* 82:4187–4191
28. Cady HH, Connick RE (1958) *J Am Chem Soc* 80:2646–2652
29. Wilson AS (1958) *J Inorg Nucl Chem* 7:149–152
30. Horiuchi Y, Ichiyyo O (1970) *Chem Abstr* 72:50624
31. Latshaw M (1925) *J Am Chem Soc* 47:793–794
32. Dakin HD (1906) *J Biol Chem* 1:171–176
33. Neuberg C (1909) *Biochem z* 20:534
34. Johnson GRA, Scholes G, Weiss J (1951) *Science* 114:412–413
35. Wieland H, Franke W (1927) *Liebigs Ann Chem* 457:1–70
36. Stein G, Weiss J (1949) *J Chem Soc* 3256–3263. doi:10.1039/JR9490003256
37. Bhargava M, Sethuram B, Navaneeth Rao T (1976) *Ind J Chem* 14A:770–772
38. Lente G, Fabian I, Pol AJ (2005) *New J Chem* 29:759–760
39. Jakubke HD, Jerchkeit H (1977) *Amino acids, peptides and proteins*. Wiley, New York
40. Freeman HC (1967) *Adv Protein Chem* 22:257–424
41. Rao I, Jain S, Sharma PD (1992) *Int J Chem Kinet* 24:963–971
42. Batt KR, Jyothi K, Gowda BT (2002) *Oxid Commun* 25:117 and references cited therein
43. Puttaswamy, Shubha JP (2008) *Trans Met Chem* 33:1003–1011
44. Yadav MB, Devra V, Rani A (2010) *Ind J Chem* 49 A:442–447

45. Sharma J, Devra V, Gupta D, Gangwal CM, Sharma PD (1995) *Int J Chem Kinet* 27:311-319
46. Pullin ADE, McC Pollock J (1958) *Trans Faraday Soc* 54:11-18
47. Meleod RK, Crowell TI (1961) *J Org Chem* 26:1094-1097
48. Soloway S, Lipschitz A (1952) *Anal Chem* 24:898-900
49. Sachs F, Steinert P (1904) *Chem Ber* 37:1733-1745

*mechul*

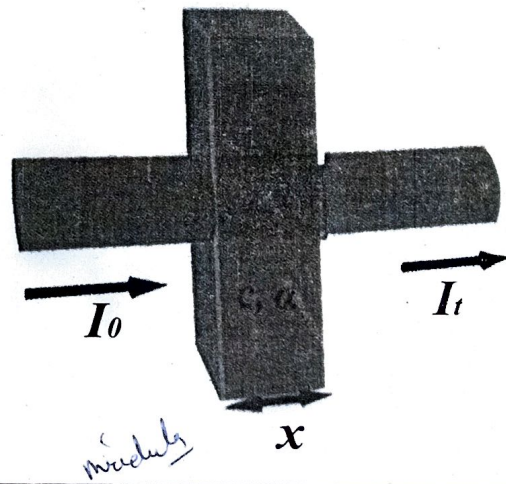
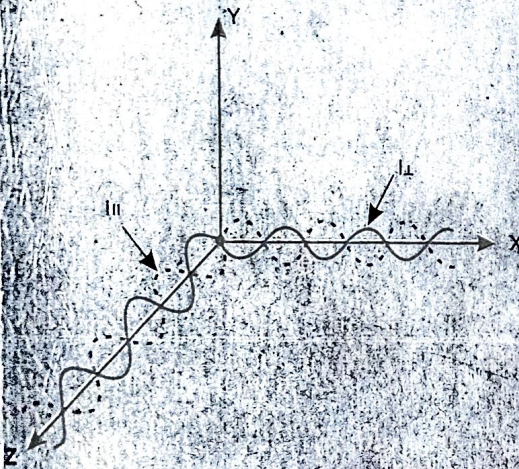
बी.एससी. भाग-III



Code  
CHC-009

# भौतिक रसायन

(Physical Chemistry)



डॉ. महेश के. पालीवाल | डॉ. मृदुला शर्मा

ISBN 81-8142-755-7



9 788181 427557

आर.बी.डी. पब्लिशिंग हाउस  
यूनिट ऑफ रमेश बुक डिपो  
जयपुर, नई-दिल्ली

बी. एससी. पार्ट-III

# भौतिक रसायन (PHYSICAL CHEMISTRY)

[ विभिन्न विश्वविद्यालयों के बी. एससी. पार्ट-III के  
नवीनतम यू. जी. सी. पाठ्यक्रमानुसार ]

लेखक

डॉ. महेश के. पालीवाल

व्याख्याता

श्री कल्याण राजकीय स्नातकोत्तर महाविद्यालय, सीकर (राज.)

डॉ. मृदुला शर्मा

सहायक प्रोफेसर

विभागाध्यक्ष रसायन विभाग

सेंड विलफ्रेड स्नातकोत्तर महाविद्यालय, जयपुर

2016-17

आर. बी. डी. पब्लिशिंग हाउस

(यूनिट ऑफ रमेश बुक डिपो)

जयपुर • नई दिल्ली

*mudula*

# प्रारम्भिक क्वाण्टम यांत्रिकी

## (Elementary Quantum Mechanics)

### 1.1 परिचय (Introduction) :

सभी पदार्थ छोटे-छोटे सूक्ष्म कणों (इलेक्ट्रॉन, प्रोटोन, न्यूट्रोन पॉसीट्रॉन, मीसॉन) से मिलकर बने होते हैं। ये कण गतिमान रहते हैं। भौतिक विज्ञान के विभिन्न मूल सिद्धान्तों के अनुप्रयोग से इन सूक्ष्म कणों के व्यवहार का गणितीय विवेचन (Mathematical Treatment) क्वाण्टम यांत्रिकी (Quantum Mechanics) में किया जाता है। प्रकाश के द्वैत सिद्धान्त के अनुसार यह तरंग (wave) तथा कण (particle) के रूप में गमन करता है। यदि कणों की तरंग प्रकृति मानते हुए अध्ययन किया जाए तो यह शाखा तरंग यांत्रिकी (Wave Mechanics) कहलाती है तथा जिस शाखा में कणीय प्रकृति का अध्ययन किया जाता है वह क्वाण्टम यांत्रिकी (Quantum Mechanics) कहलाती है। क्वाण्टम यांत्रिकी के आधार डी-ब्रॉग्ली का पदार्थ की द्वैत प्रकृति का सिद्धान्त (de Broglie's hypothesis of dual nature of matter), हाइजनबर्ग का अनिश्चितता का सिद्धान्त (Heisenberg's Uncertainty Principle) तथा श्रोडिन्गर का तरंग समीकरण (Schrodinger's wave equation) हैं।

**चिरसम्मत यांत्रिकी तथा क्वाण्टम यांत्रिकी (Classical Mechanics and Quantum mechanics) :** चिरसम्मत यांत्रिकी बड़े कणों (Macroscopic particles) से सम्बन्धित परिघटनाओं की व्याख्या करती है तथा यह न्यूटन के गति के नियमों (Newton's Laws of motion) तथा मैक्सवेल के विद्युत-चुम्बकीय तरंग सिद्धान्त (Maxwell's electromagnetic wave Theory) पर आधारित है, जो कणों की गति तथा ऊर्जा से सम्बन्धित परिघटनाओं की व्याख्या करता है। इस प्रकार चिरसम्मत यांत्रिकी (Classical Mechanics) के अनुसार, ऊर्जा का उत्सर्जन या अवशोषण लगातार (Continuous) होता है, जो असफल रही। जबकि आधुनिक क्वाण्टम यांत्रिकी के अनुसार, ऊर्जा का उत्सर्जन या अवशोषण असतत् होता है। क्वाण्टम यांत्रिकी सूक्ष्म कणों (Microscopic Particles) से सम्बन्धित परिघटनाओं की व्याख्या करती है। यह हाइजनबर्ग अनिश्चितता सिद्धान्त, डी ब्रॉग्ली के पदार्थ की द्वैत प्रकृति के सिद्धान्त तथा प्लांक विकिरण नियम पर आधारित है। जिसके अनुसार, ऊर्जा का उत्सर्जन या अवशोषण असतत् (Discontinuously) तथा ऊर्जा बन्धनों के रूप में होता है, जिसे क्वाण्टा या फोटोन कहते हैं।

**चिरसम्मत यांत्रिकी की असफलता (Failure of classical mechanics) :** चिरसम्मत यांत्रिकी बड़े कणों (Macroscopic Particles) से सम्बद्ध परिघटनाओं की व्याख्या तो कर सकी परन्तु जब इसे सूक्ष्म कणों (Microscopic Particles), जैसे इलेक्ट्रॉन इत्यादि पर लागू किया गया तो यह पूर्णतः असफल रही। चिरसम्मत यांत्रिकी के अनुसार किसी कण की स्थिति व संवेग का एक साथ ही पता किया जा सकता है जबकि हाइजनबर्ग अनिश्चितता सिद्धान्त के अनुसार यह छोटे कणों के लिए अनिश्चित होता है। चिरसम्मत यांत्रिकी के अनुसार ऊर्जा का उत्सर्जन या अवशोषण सतत् होता है जबकि प्लांक विकिरण नियम के अनुसार यह असतत् होता है।

इस प्रकार सूक्ष्म कणों से सम्बन्धित परिघटनाओं की व्याख्या करने में चिरसम्मत यांत्रिकी असफल रही तथा एक आधुनिक यांत्रिकी प्रकाश में आई जिसके आधार पर इन परिघटनाओं की व्याख्या की गई तथा गणितीय विवेचन किया गया जिसे क्वाण्टम यांत्रिकी कहते हैं।

## आण्विक कक्षक सिद्धान्त (Molecular Orbital Theory)

### 2.1 सहसंयोजक बन्ध का अणु-कक्षक सिद्धान्त (Molecular Orbital Theory of Covalent Bond):

सहसंयोजक बन्ध को समझाने हेतु संयोजकता बन्ध सिद्धान्त (Valence Bond Theory) तथा अणु-कक्षक सिद्धान्त (Molecular Orbital Theory) दिए गए। हिटलर तथा लण्डन (Heitler & London) द्वारा दिए गये संयोजकता बन्ध सिद्धान्त (VBT) के विस्तार के साथ, सहसंयोजक बन्ध की व्याख्या के लिए एक अन्य विधि प्रस्तावित की गई। जिसे अणु कक्षक सिद्धान्त (MOT) कहते हैं। यह विधि अपनाकर मुलिकन, हुण्ड तथा जोन्स (Mulliken, Hund & Jones) ने  $H_2^+$  आयन में सहसंयोजक बन्ध को समझाया।

सामान्य अणुओं व आयनों में सहसंयोजक बन्ध के लिए VBT तथा MOT दोनों ही सिद्धान्तों द्वारा लगभग संमान परिणाम प्राप्त होते हैं। अतः दोनों सिद्धान्तों का अपना-अपना महत्व है। सहसंयोजक बन्ध का निर्माण सर्वप्रथम सन् 1916 में G.N. Lewis द्वारा समझाया गया था। उन्होंने यह प्रतिपादित किया कि दो अणुओं के मध्य सहसंयोजक बन्ध इलैक्ट्रॉनों के साझा करने से बनता है ताकि उनका अष्टक पूर्ण हो सके और वे स्थायित्व गृहण कर पाएँ। लेकिन Lewis का तथ्य केवल अणुओं का स्थायित्व तथा उसका गुणात्मक (qualitative) विश्लेषण ही कर पाता है। अतः मात्रात्मक विश्लेषण हेतु क्वान्टम सिद्धान्त की सहायता ली गयी तथा नाभिक व इलैक्ट्रॉन वाले तंत्र के गुणों को श्रोडिंगर तरंग-समीकरण के द्वारा दर्शाया जा सका।

जिस सरलतम तंत्र को क्वान्टम के अणुकक्षक सिद्धान्त द्वारा समझाया गया, वह  $H_2^+$  आयन था। जिसमें केवल दो प्रोटोन व एक इलैक्ट्रॉन उपस्थित होते हैं। हालांकि श्रोडिंगर तरंग समीकरण का हल इस सरलतम तंत्र के लिए भी निश्चित प्राप्त नहीं हो पाता है। (चूँकि निश्चित हल हाइड्रोजन परमाणु अथवा हाइड्रोजन जैसे कणों, He<sup>+</sup> etc. के लिए है।) अतः कुछ विधियों द्वारा इसको हल किया जा सकता है, जिसे सन्निकटन विधियाँ (Approximate method) कहते हैं। बॉर्न-ओपेनहीमर सन्निकटन (Born-oppenheimer approximation) इनमें से एक महत्वपूर्ण विधि है।

### 2.2 बॉर्न-ओपेनहीमर सन्निकटन (Born-oppenheimer approximation):

इस सन्निकटन के अनुसार, नाभिक, इलैक्ट्रॉन से भारी होने के कारण, इलैक्ट्रॉन की तुलना में अत्यधिक धीमी गति करता है और इसीलिए इसे स्थायी माना जाता है जबकि इलैक्ट्रॉन, नाभिक की तुलना में अधिक वगे से गतिमान होता है। उदाहरणार्थ, गणनाओं द्वारा यह स्पष्ट है कि  $H_2$  में नाभिक 1 pm तथा इलैक्ट्रॉन 100 pm की कोटि से गति करता है।



## स्पेक्ट्रमिकी (Spectroscopy)

### 3.1 परिचय (Introduction)

जिस प्रकार से पुलिस वाले अनजान व्यक्ति के गुणों (जैसे लम्बाई, बालों का रंग, चहरे का प्रकार, कद-काठी इत्यादि) के आधार पर उसका स्कैच या आरेख बनाते हैं उसी प्रकार प्रारम्भ में यौगिकों की आण्विक संरचना को ज्ञात करने के लिए द्विध्रुव आघूर्ण, अपवर्तनांक, श्यानता, पृष्ठ तनाव आदि का उपयोग किया जाता था परन्तु आज आधुनिक विज्ञान के समय में यौगिकों की आण्विक संरचना को ज्ञात करने के लिए स्पेक्ट्रमिकी (Spectroscopy) का उपयोग प्रमुखता से होने लगा है। स्पेक्ट्रमिकी विज्ञान की वह शाखा है जिसमें यौगिकों की संरचना ज्ञात करने के लिए पदार्थ व उपयुक्त विद्युत चुम्बकीय विकिरण (Electromagnetic Radiation) की पारस्परिक अन्तर्क्रिया करवायी जाती है। इन विकिरणों के अवशोषण से यौगिकों में उपस्थित अणुओं का तरंग यांत्रिकी के चयन नियमानुसार विभिन्न ऊर्जा स्तरों में संक्रमण (Transition) होता है। इन संक्रमणों में आवश्यक ऊर्जा की मात्रा व तरंगदैर्घ्य अथवा आवृत्ति अथवा तरंग संख्या के मध्य ग्राफ खींचने से एक ग्राफ प्राप्त होता है जिसे स्पेक्ट्रम कहते हैं, इसी स्पेक्ट्रम के आधार पर यौगिकों की आण्विक संरचना समझायी जाती है।

इस अध्याय में हम यही अध्ययन करेंगे की किस प्रकार से पदार्थ (Matter) व विद्युत चुम्बकीय विकिरण की अन्तर्क्रिया होती है और किस प्रकार हमें स्पेक्ट्रम प्राप्त होता है। साथ ही यह भी अध्ययन करेंगे की स्पेक्ट्रमिकी में किस प्रकार की प्रायोगिक विधियों (Experimental Methods) का उपयोग किया जाता है।

### 3.2 विद्युत-चुम्बकीय विकिरण (Electromagnetic Radiations) —

इन विकिरणों को सर्वप्रथम मैक्सवेल ने पहचाना। उन्होंने पाया कि जब उच्च आवृत्ति वाली प्रत्यावर्ती धारा प्रवाह करती है तो उसमें से तरंगों के रूप में विकिरण ऊर्जा निकलती है और त्रिविमीय आकाश में ये तरंगे प्रकाश के वेग से गति करती हैं। चूँकि इर्द-गिर्द दोलन की भाँति गति करने वाले आवेशित कण या चुम्बक से भी इस प्रकार की विकिरण प्राप्त होती है अतः इन्हें विद्युत चुम्बकीय विकिरण या विद्युत चुम्बकीय तरंगे कहा जाता है। इन तरंगों में तरंग के गमन की दिशा के लम्बवत् विद्युत व चुम्बकीय क्षेत्र होते हैं साथ ही ये विद्युत व चुम्बकीय क्षेत्र एक दूसरे के भी लम्बवत् होते हैं। ये तरंगे निर्वात में भी गति कर सकती हैं अर्थात् इन्हें किसी माध्यम की आवश्यकता नहीं होती है।

उदाहरण-पैराबैंगनी विकिरण, दृश्य विकिरण, अवरक्त विकिरण इत्यादि।

*mechula*

## प्रकाश-रसायन (Photo-chemistry)

### 4.1 परिचय (Introduction)

प्रकाश रसायन, रसायन विज्ञान की वह शाखा है जिसमें प्रकाश विकिरणों (सामान्यतया 200 nm से 800 nm के मध्य) के अवशोषण से प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं की दर पर पड़ने वाले प्रत्यक्ष या परोक्ष प्रभावों, क्रियाविधि का अध्ययन किया जाता है।

वैसे तो प्रकाश रसायन में किसी अभिकारक अणु द्वारा अवशोषित की गई सभी प्रकार की विकिरणों (जो रेडियो तरंग से  $\gamma$ -विकिरणों के बीच होते हैं) के कारण होने वाले भौतिक प्रक्रमों (physical processes) या अणुओं में होने वाले रासायनिक परिवर्तनों (chemical changes) का अध्ययन किया जाता है फिर भी मुख्यतया पराबैंगनी व दृश्य क्षेत्र की विकिरणों के कारण होने वाले परिवर्तनों का ही अध्ययन किया जाता है क्योंकि जो प्रायोगिक उपयोगिता के जो परिवर्तन होते हैं वे इन्हीं विकिरणों के कारण होते हैं।

अवरक्त क्षेत्र की विकिरणें अणुओं में किसी प्रकार का कोई रासायनिक परिवर्तन नहीं ला सकती क्योंकि इन विकिरणों के द्वारा अणु के केवल घूर्णन व कम्पन्न ऊर्जा स्तरों में परिवर्तन होता है जबकि पराबैंगनी दृश्य क्षेत्र से अणुओं में इलेक्ट्रॉनिक संक्रमण होता है जो कि वास्तव में रासायनिक परिवर्तन के लिए उत्तरदायी है।

### 4.2 क्रियाकारक व विकिरण में अन्तर्क्रिया (Interaction between reactant and radiation):

जब कोई क्रियाकारक अणु 200 nm से 800 nm के मध्य (पराबैंगनी व दृश्य क्षेत्र की विकिरण) की विकिरण का अवशोषण करता है तो क्रियाकारक अणु इसकी ऊर्जा का अवशोषण कर उत्तेजित हो जाता है तथा वह उच्च इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर में चला जाता है और उसके बाद फिर वह विभिन्न भौतिक प्रक्रमों तथा रासायनिक परिवर्तनों के द्वारा रासायनिक अभिक्रिया सम्पन्न करता है तथा इसी प्रक्रिया के अध्ययन को ही प्रकाश रसायन कहते हैं।

क्रियाकारक अणु + विकिरण  $\rightarrow$  क्रियाकारक अणु\* उत्तेजित अवस्था  $\rightarrow$  उत्पाद  
(अणु उच्च इलेक्ट्रॉनिक ऊर्जा स्तर में)

नोट- उत्तेजित अवस्था को \* तारा (Star) या # (हैस) द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

*mechile*

# भौतिक गुण तथा आण्विक संरचना

## (PHYSICAL PROPERTIES AND MOLECULAR STRUCTURE)

### 5.1 परिचय (Introduction)

पदार्थ के वे गुण जो पदार्थ में कोई रासायनिक परिवर्तन उत्पन्न किये बिना ज्ञात किये जाते हैं, भौतिक गुण कहलाते हैं। द्रवों के गुण जैसे घनत्व, विस्कासिता, पृष्ठ तनाव इत्यादि द्रव में बिना किसी रासायनिक परिवर्तन के ज्ञात किये जा सकते हैं, ये गुण भौतिक गुण कहलाते हैं। पदार्थ के भौतिक गुण उसमें उपस्थित अन्तराआण्विक बलों (Intermolecular forces) पर निर्भर करते हैं, जो अणु की आंतरिक संरचना या संगठन से उत्पन्न होते हैं। अतः किसी भी पदार्थ के भौतिक गुण जैसे ध्रुवण घूर्णकता (Optical activity), द्विध्रुव आघूर्ण (Dipole moment), चुम्बकीय गुण (Magnetic properties), आण्विक स्पैक्ट्रम (Molecular spectra), पृष्ठ तनाव (Surface tension), मोलर अपवर्तनांक इत्यादि उसमें उपस्थित अणुओं की संरचना या संगठन ज्ञात करने में उपयोगी हैं। इन भौतिक गुणों को निम्न वर्गों में रखा जा सकता है—

(i) योगशील गुण (Additive Properties) — वे भौतिक गुण जो अणुओं में उपस्थित परमाणुओं के संगत गुणों के योग पर निर्भर करते हैं। उदाहरणार्थ—किसी पदार्थ का अणुभार पदार्थ में उपस्थित विभिन्न परमाणुओं के परमाणु भारों के योग से ज्ञात किया जाता है।

(ii) संघटनात्मक गुण (Constitutive Properties) — वे भौतिक गुण जो केवल पदार्थ में उपस्थित परमाणुओं की व्यवस्था (molecular arrangement) पर निर्भर करते हैं, उनकी संख्या पर नहीं। उदाहरण—ध्रुवण घूर्णकता (Optical activity)।

(iii) योगशील एवं संघटनात्मक गुण (Additive and Constitutive Properties) — ये वे गुणधर्म हैं जो पदार्थ में उपस्थित परमाणुओं की संख्या तथा परमाण्विक व्यवस्था दोनों पर निर्भर करते हैं। उदाहरण—पेराकोर (Parachor), रियोकोर (Rheochor), आण्विक अपवर्तनांक (Molar Refractivity) इत्यादि।

(iv) अणुसंख्य गुण (Colligative Properties) — ये गुण केवल पदार्थ में उपस्थित अणुओं की संख्या पर निर्भर करते हैं, उनकी प्रकृति पर नहीं। उदाहरण—दाब, आयतन, परासरण दाब, वाष्प दाब में अवनमन, क्वथनांक में उन्नयन, हिमांक में अवनमन इत्यादि।

### 5.2 ध्रुवण घूर्णकता (Optical Activity)

समतल ध्रुवित प्रकाश (Plane polarised light) को किसी यौगिक या उसके विलयन में से गुजारने पर यदि प्रकाश का तल बांयी (Left) अथवा दांयी (Right) दिशा की ओर घूम जाए तो इसे प्रकाश सक्रियता (Optical activity) कहते हैं।

पदार्थों का वह गुण जिसके कारण वे समतल ध्रुवित प्रकाश के ध्रुवण तल (Plane of polarisation) को घुमा देते हैं, ध्रुवण घूर्णकता कहलाता है। ये पदार्थ ध्रुवण घूर्णक या प्रकाश सक्रिय (Optically active)

*mirch*

Code  
CHS-005

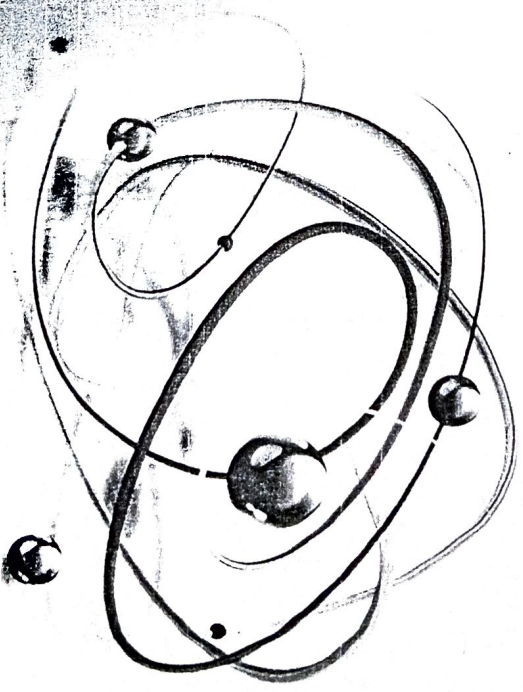
बीएससी पार्ट-1

Code  
CHS-005



# भौतिक रसायन

(PHYSICAL CHEMISTRY)



*mirchul*

डॉ. महेश कुमार पालीवाल | डॉ. मृदुला शर्मा  
राज कुमार शर्मा

पालीवाल | शर्मा | शर्मा



बीएससी पार्ट-1

भौतिक रसायन



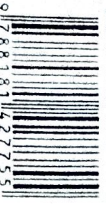
PHYSICAL CHEMISTRY

आर.बी.डी. पब्लिशिंग हाउस

ग्रुनिट ऑफ रमेश बुक डिपो

जयपुर, नई-दिल्ली

ISBN 978-81-8142-775-5



9 788181 427755

# भौतिक रसायन

(PHYSICAL CHEMISTRY)

( विभिन्न विश्वविद्यालयों के स्नातक स्तर के विद्यार्थियों के लिये )

लेखकगण

डॉ. महेश कुमार पालीवाल

व्याख्याता

रसायनशास्त्र विभाग

श्री कल्याण स्नातकोत्तर महाविद्यालय

सीकर ( राज. )

डॉ. मृदुला शर्मा

विभागाध्यक्ष

रसायनशास्त्र विभाग

सेन्ट विल्फ्रेड पी. जी. महाविद्यालय,

जयपुर ( राज. )

राज कुमार शर्मा

विभागाध्यक्ष

रसायनशास्त्र विभाग

श्री भवानी निकेतन स्नातकोत्तर महाविद्यालय,

जयपुर ( राज. )

2017-18

SPECIMEN COPY  
FOR FAVOUR OF RECOMMENDATION

आर. बी. डी. पब्लिशिंग हाउस

(यूनिट ऑफ - रमेश बुक डिपो)

जयपुर - नई दिल्ली

Mindful

# गणितीय अवधारणा

## (MATHEMATICAL CONCEPTS)

**पाठ्यक्रम :** लघुगणकीय सम्बन्ध, वक्र आलेखन, रेखीय आलेख एवं ढाल की गणना,  $K_x$ ,  $e^x$ ,  $x^n$ ,  $\sin x$  एवं  $\log x$  जैसे फलनों के अवकलन, उच्चिष्ठ एवं निम्निष्ठ, आंशिक अवकलन एवं पारस्परिक सम्बन्ध, कुछ उपयोगी प्रांसगिक फलनों के समाकलन, क्रमचय एवं संचय, फेक्टोरियल तथा प्रायिकता।

विज्ञान की जटिलताओं को हल करने में गणितीय अवधारणाओं का महत्वपूर्ण योगदान होता है। इसी प्रकार भौतिक रसायन में भी मात्रात्मक विश्लेषण करने हेतु इन अवधारणाओं का बहुत अधिक उपयोग होता है। अतः विज्ञान के विद्यार्थी को विषय की गहनता को समझने के लिए कुछ मूल गणितीय अवधारणाओं का ज्ञान होना आवश्यक है। अतः इस अध्याय में कुछ मूल गणितीय अवधारणाओं, जैसे लघुगणकीय सम्बन्ध, वक्र अनुरेखण, रेखिक ग्राफ एवं ढाल की गणना, अवकलन, समाकलन, उच्चिष्ठ तथा निम्निष्ठ, क्रमचय, संचय प्रायिकता इत्यादि का वर्णन किया जा रहा है।

### लघुगणक सम्बन्ध (Logarithmic Relations)

रसायन विज्ञान में संख्यात्मक समस्याओं को हल करने में प्रायः गुणा, भाग, घातांक तथा अन्य संक्रियाएँ करनी पड़ती हैं। इन संक्रियाओं में काम आने वाली संख्याएँ यदि बड़ी हो तो इन्हें हल करने में समय अधिक लगता है एवं अशुद्धियाँ हो जाने की आशंका रहती है। इन समस्याओं को सरल करने के लिए लघुगणक सम्बन्धों का उपयोग किया जाता है। लघुगणक में गुणा व भाग की संक्रियाओं को क्रमशः जोड़ व बाकी की संक्रिया में प्रतिस्थापित कर देने से ये संक्रियाएँ सरल हो जाती हैं एवं समय की बचत भी होती है साथ ही साथ अशुद्धियों की सम्भावना कम हो जाती है।

### परिभाषा एवं संकेत (Definitions and Notations)

**1. आधार संख्या (base number) :** लघुगणकीय विधि से सभी संख्याओं को किसी धनात्मक संख्या ( $\neq 1$ ) के विभिन्न घात के रूप में लिखी जाती है जिसे आधार संख्या कहते हैं।

**2. लघुगणक की परिभाषा (Definitions of logarithmic)** यदि  $N$  तथा  $a$  वास्तविक धन संख्याएँ किन्तु ( $a \neq 1$ ) हो तथा  $a^x = N$  हो तो  $x$  को  $a$  का आधार पर  $N$  का लघुगणक कहते हैं। और इसे  $\log_a N = x$  द्वारा लिखकर व्यक्त करते हैं, जिसे  $a$  आधार पर  $\log N$  ( $\log N$  to the base  $a$ ) पढ़ा जाता है। अर्थात्  $a \neq 1$  हो, एवं यदि  $a^x = N$  घातीय रूप

तब  $\log_a N = x$  (लघुगणकीय रूप)

**उदाहरण** (i)  $2^4 = 16 \rightarrow \log_2 16 = 4$

$2^5 = 32 \rightarrow \log_2 32$

*midul*

# द्रव अवस्था

## (LIQUID STATE)

**पाठ्यक्रम :** अन्तराण्विक बल द्रवों की संरचना (एक गुणात्मक वर्णन) ठोस, द्रव एवं गैसों में संरचनात्मक विभेद, द्रव क्रिस्टल, ठोस एवं द्रव में अन्तर, वर्गीकरण, निर्मैटिक एवं कोलेस्ट्रिक प्रावस्थाओं की संरचना, थर्मोग्राफी एवं सात खण्ड सेल।

द्रवों में अवयवी अणु ना तो ठोसों के समान निश्चित क्रम में व्यवस्थित होते हैं, ना ही गैसों के समान पूर्णतः अव्यवस्थित रहते हैं। अतः द्रव अवस्था ठोस एवं गैस अवस्था के मध्य की अवस्था होती है, इसलिए द्रव अवस्था में कुछ गुण ठोस अवस्था एवं कुछ गुण गैस अवस्था के समान होते हैं। गैसीय अवस्था में अवयवी अणु एक दूसरे से बिल्कुल दूर-दूर, पूर्णतः अव्यवस्थित होते हैं तथा अणुओं के मध्य परस्पर आकर्षण बल नगण्य होते हैं। इसके विपरीत ठोस अवस्था में अवयवी अणु बिल्कुल सटे हुये, पूर्णतः व्यवस्थित एवं परस्पर प्रबल आकर्षण बलों द्वारा बन्धे रहते हैं। द्रव अवस्था इन दोनों अवस्थाओं के मध्य ऐसी अवस्था है जिसमें न तो अणुओं के मध्य रिक्त स्थान होता है कि वे गैसों की भाँति स्वतंत्र विचरण कर सके और न ही वे ठोस अणुओं की भाँति इतने अधिक व्यवस्थित होते हैं कि उनका आकार निश्चित हो जाये। क्रान्तिक ताप व दाब पर द्रव तथा गैसीय अवस्था में विभेद नहीं किया जा सकता है। इसलिए द्रव अवस्था को गैसीय अवस्था का संघनित रूप या गलित ठोस माना जा सकता है। द्रवों के विभिन्न गुणों को निम्न लक्षणों (characteristic properties) के आधार पर समझाया जा सकता है-

1. द्रव के अणुओं के मध्य गैस के अणुओं की तुलना में लगभग  $10^6$  गुना प्रबल आकर्षण बल उपस्थित रहते हैं। जिनके कारण द्रव के अणु दूर-दूर नहीं जा पाते हैं, लेकिन ये बल इतने अधिक प्रबल भी नहीं होते हैं कि अणुओं को स्थिर अवस्था में बांधकर रखा जा सके। इन आकर्षण बलों के द्वारा द्रवों के पृष्ठ तनाव, श्यानता, वाष्प दाब एवं उच्च वाष्पन ऊष्मा को समझाया जा सकता है।
2. द्रव के अणु अपेक्षाकृत अधिक निकट उपस्थित रहते हैं तथा अणुओं के मध्य अत्यन्त कम स्थान उपस्थित रहता है। अतः अणुओं के मुक्त विचरण के लिए स्थान अत्यन्त कम होता है। इसके आधार पर द्रवों के उच्च घनत्व, असम्पीड्यता (Incompressibility) एवं मन्द विसरण आदि गुणों को समझाया जा सकता है।
3. द्रव में अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा (Kinetic energy) परमताप ताप के समानुपाती होती है। ताप में वृद्धि के साथ द्रव के अणुओं की ऊर्जा भी बढ़ती है, जिससे अणुओं के मध्य आकर्षण बलों में कमी हो जाती है। इसके आधार पर द्रवों के वाष्प दाब (vapour pressure) में ताप के साथ वृद्धि को समझाया जा सकता है।

**ठोस, द्रव एवं गैस अवस्था में संरचनात्मक भिन्नता**

**(Structural difference between Solid, Liquid and Gaseous states)**

यद्यपि द्रव अवस्था को गैसीय अवस्था का संघनित रूप तथा गलित ठोस माना जा सकता है, लेकिन भौतिक गुणों के आधार पर द्रव अवस्था, गैसीय अवस्था की तुलना में ठोस अवस्था के अधिक निकटता प्रदर्शित करती है। जिसकी पुष्टि अग्र गुणों के आधार पर होती है :-

*mechula*

# गैसीय अवस्था

## (THE GASEOUS STATE)

**पाठ्यक्रम :** गैसों के अणुगतिक सिद्धान्त की अभिधारणाएँ, आदर्श विचलन, वाण्डरवाल्स समीकरण।

**क्रान्तिक परिघटनाएँ :** वास्तविक गैसों के PV समताप, अवस्था सांतत्य, वाण्डरवाल्स समीकरण के समताप, क्रान्तिक स्थिरांकों एवं वाण्डरवाल्स स्थिरांकों के मध्य सम्बन्ध, संगत अवस्थाओं का नियम, समानीत अवस्था समीकरण।

**आण्विक वेग :** वर्ग माध्य मूल, औसत एवं अधिकतम प्रायिकता वेग, आण्विक वेगों के मैक्सवेल वितरण नियम पर गुणात्मक प्रतिस्पर्धा, संघट्टन टक्कर संख्या, माध्य युक्त पथ एवं संघट्टन व्यास, गैसों का द्रवीकरण (जूल-थॉमसन प्रभाव पर आधारित)

द्रव्यों की मुख्यतया तीन अवस्थाएँ होती हैं- ठोस, द्रव तथा गैस। जिनमें गैसीय अवस्था सरलतम होती है। ठोस तथा द्रव में पदार्थों के कण परस्पर काफी निकट होते हैं लेकिन गैसों के अणु अपेक्षाकृत दूर-दूर होते हैं। इसलिए ठोस व द्रव का आयतन निश्चित होता है तथा इनकी स्वतंत्र गतियाँ अन्तरआण्विक दूरी कम होने के कारण बाधित होती हैं। लेकिन गैसों में उपलब्ध स्थान में अणुओं का मुक्त विचरण होता है। अर्थात् उपलब्ध स्थान में गैस के अणु विसरित हो जाते हैं।

गैसों के अणुओं के मध्य अन्तरआण्विक दूरी अधिक होने के कारण इनका घनत्व अत्यन्त कम होता है तथा संपीड्यता (Compressibility) अधिक होती है। द्रव की तुलना में गैसों के घनत्व, लगभग एक हजारवाँ भाग होते हैं तथा संपीड्यता एक लाख गुना अधिक होती है। अतः **पदार्थ की वह अवस्था, जिस पर दाब बढ़ाने से, आयतन कम तथा दाब कम करने से, आयतन में वृद्धि हो, गैसीय अवस्था कहलाती है।**

इसी प्रकार विभिन्न गैसों को जब एक दूसरे के सम्पर्क में लाया जाता है तो वे शीघ्रता से विसरित होकर समांगी मिश्रण (Homogeneous mixture) बनाती हैं। अतः सभी गैसों पर कुछ सामान्य नियम लागू होते हैं, जिनके आधार पर गैसों दो प्रकार की होती हैं-

(i) आदर्श गैसों (Ideal Gases)

(ii) वास्तविक गैसों (Real Gases)

**आदर्श गैस (Ideal Gas):** वे गैसों, जो सभी ताप व दाब पर आदर्श गैस समीकरण का पालन करती हैं इनके कणों का आयतन नगण्य होता है तथा इनमें गैसों के कणों की अन्तरआण्विक दूरी अत्यधिक होने के कारण परस्पर कोई अन्तरक्रिया (आकर्षण अथवा प्रतिकर्षण) नहीं होती है जिससे आयतन में वृद्धि करने पर, इनमें ऊर्जा परिवर्तन भी नहीं होता, आदर्श गैसों कहलाती हैं।

**वास्तविक गैस (Real Gas):** वे गैसों, जो अधिक ताप व निम्न दाब पर आदर्श गैस समीकरण का पालन करती हैं, वास्तविक गैसों कहलाती हैं, लेकिन उच्च दाब व निम्न ताप पर आदर्श गैस समीकरण की पालना नहीं करती है और वास्तविक गैसों में परिवर्तित हो जाती हैं।

**आदर्श गैस समीकरण (Ideal Gas Equation):**

गैसों के दाब, ताप व आयतन की व्याख्या करने हेतु, इनमें सम्बन्ध व्यक्त किए गए अर्थात् नियम प्रतिपादित किये गये जिनके संयोग द्वारा आदर्श गैस समीकरण की व्युत्पत्ति होती है। जैसे : बॉयल का नियम (Boyle's law), चार्ल्स का नियम (Charls law), आवागोद्रो का नियम (Avagadro's law), ग्राहम का विसरण

*nicolub*



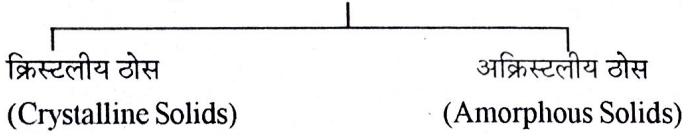
# ठोस अवस्था

(SOLID STATE)

**पाठ्यक्रम :** त्रिविम जालक की परिभाषा, इकाई कोष्ठिका, क्रिस्टल विज्ञान के नियम (i) अन्तराफलक कोणों के स्थिरता का नियम, (ii) परिमेय घातांक का नियम, (iii) सममिति का नियम, क्रिस्टलों में सममिति तत्व, क्रिस्टलों द्वारा X-किरण विवर्तन की सामान्य संकल्पना, ब्रेग समीकरण की व्युत्पत्ति, NaCl एवं CsCl की क्रिस्टल संरचना का निर्धारण (लाउए विधि एवं चूर्ण विधि), ठोसों का बैंड सिद्धान्त, ठोसों में त्रुटियाँ।

असंपीड्यता, कठोरता तथा यांत्रिकी सामर्थ्य द्वारा ठोसों के चारित्रिक गुणों को समझाया जा सकता है। इन गुणों द्वारा यह स्पष्ट होता है कि ठोसों में अणु, परमाणु अथवा आयन प्रबल आकर्षण बल द्वारा अत्यधिक निकट होते हैं, जिससे ये गति नहीं कर पाते तथा इनका आयतन व आकार दोनों निश्चित होते हैं। जबकि गैसीय अवस्था में अणु परस्पर इतने दूर होते हैं कि वे उनके मध्य उपस्थित रिक्त स्थान में स्वतंत्र गति कर पाते हैं अर्थात् इनका आयतन व आकार निश्चित नहीं होता। द्रव अवस्था में अणु तीव्र आकर्षण बल के कारण परस्पर निकट होते हैं लेकिन उनके मध्य कुछ रिक्त स्थान होने के कारण वे गति कर पाते हैं। इस कारण उनका आयतन तो स्थिर होता है लेकिन आकार नहीं।

कुछ ठोसों में असंपीड्यता तथा कठोरता होने के साथ-साथ चारित्रिक ज्यामितीय रूप भी होते हैं जैसे - सोडियम क्लोराइड, गंधक, शक्कर इत्यादि। X-किरण विवर्तन (diffraction) द्वारा अध्ययन से यह प्रदर्शित होता है कि इन ठोसों के अणु, परमाणु अथवा आयन पूरे त्रिविम में निश्चित क्रम में व्यवस्थित होते हैं। इस प्रकार के ठोसों में दीर्घ परास की व्यवस्था (long range orderness) पायी जाती है। अतः इन्हें क्रिस्टलीय ठोस कहते हैं। दूसरी ओर, कुछ ठोसों में असंपीड्यता तथा कठोरता जैसे गुण तो होते हैं, लेकिन उनमें निश्चित ज्यामितीय संरचना नहीं पायी जाती। जैसे-काँच, रबड़, प्लास्टिक इत्यादि, इन्हें अक्रिस्टलीय ठोस कहा जाता है। इस प्रकार ठोस पदार्थों को मुख्यतया दो श्रेणियों में विभाजित किया जा सकता है।



क्रिस्टल एक ग्रीक शब्द है जो क्रुस्टलोज (Krustallos) से लिया गया है। इसका अर्थ "स्वच्छ बर्फ" होता है। यह नामकरण खनिज क्वार्ट्ज को दिया गया क्योंकि यह पारदर्शी, चमकदार तथा अनेक आकर्षक रूपों में पाया जाता है तथा जो भी ठोस पदार्थ निश्चित आकृति वाले पाए गए, उन्हें क्रिस्टलीय कहा गया। X-किरण विवर्तन से यह सुस्पष्ट हुआ कि क्रिस्टलीय पदार्थों के कण निश्चित आकृति में ही नहीं अपितु आन्तरिक संरचना में भी क्रमबद्ध व्यवस्थित होते हैं। इनकी व्यवस्था इकाई कोशिका से लेकर सम्पूर्ण क्रिस्टल में समान होती है। अतः क्रिस्टलीय पदार्थ ही वास्तविक ठोस (True Solids) कहलाते हैं।

अक्रिस्टलीय ठोसों में कणों की कोई निश्चित व्यवस्था नहीं होती अथवा दीर्घ परास की व्यवस्था नहीं होती। अतः इन्हें ठोसों की श्रेणी में नहीं माना जा सकता। इनमें द्रवों की भाँति लघु परास की व्यवस्था (Short range orderness) होती है अर्थात् अक्रिस्टलीय ठोसों को अत्यधिक श्यानता वाले अतिशीतित द्रव (Super cooled liquid with high viscosity) कहा जाता है।

*meidulu*

# कोलॉइडी अवस्था

## (COLLOIDAL - STATE)

**पाठ्यक्रम :** कोलॉइडो की परिभाषा, कोलॉइडो का वर्गीकरण, द्रवों में ठोस (सॉल):

**गुण:** गतिक, प्रकाशिक एवं वैद्युत, कोलॉइडो का स्थायित्व, रक्षात्मक क्रिया, हार्डी-शुल्जे नियम, स्वर्ण संख्या

**ठोसों में द्रव (जेल):** वर्गीकरण, बनाने की विधियाँ एवं गुण, अन्तः शोषण, कोलॉइडो के अनुप्रयोग

**द्रवों में द्रव (पायस):** पायस के प्रकार, बनाना, पायसीकारक

थॉमस ग्राहम ने 1861 में विभिन्न पदार्थों के विलयनो का वनस्पति एवं जांतव झिल्ली (Vegetable and Animal membrane) अथवा चर्म-पत्र (Parchment paper) से विसरण गतियों (diffusion rates) का अध्ययन कर पदार्थों को दो वर्गों में वर्गीकृत किया।

### (i) क्रिस्टलाभ या क्रिस्टलॉइड (Crystalloids):

वे पदार्थ जिनके विलयन जांतव अथवा वनस्पति झिल्ली (Animal or vegetable membrane) से शीघ्रता में विसरित (Diffuse) हो जाते हैं, क्रिस्टलाभ या क्रिस्टलॉइड (Crystalloids) कहलाते हैं। उदाहरणार्थ - यूरिया, शक्कर, लवण एवं अन्य क्रिस्टलीय (Crystalline) पदार्थों के जलीय विलयन।

### (ii) कोलॉइड (Colloids):

वे पदार्थ जिनके विलयन धीरे-धीरे विसरित होते हैं तथा जांतव अथवा वनस्पति झिल्ली से नहीं गुजर सकते हैं, कोलॉइड (Colloids) कहलाते हैं। जैसे - स्टार्च, जिलेटिन, प्रोटीन एवं सिलिसिक अम्ल आदि के जलीय विलयन।

इस वर्ग के पदार्थ अक्रिस्टलीय अथवा जिलेटिनी परिस्थितियों में अस्थित्व में रहते हैं। अतः कोलॉइड का अर्थ 'ग्लू बना' (Glue form) होता है। लेकिन किसी पदार्थ को क्रिस्टलाइड या कोलॉइड कहना उचित नहीं है, क्योंकि परिस्थितियों में परिवर्तन कर कोलॉइड पदार्थों को क्रिस्टलॉइड और क्रिस्टलॉइड पदार्थों को कोलॉइड बनाया जा सकता है। उदाहरणार्थ-

(i) NaCl जल में तो क्रिस्टलॉइड है, लेकिन बेन्जीन में एक कोलॉइड की भाँति व्यवहार करता है।

(ii) साबुन जल में तो एक कोलॉइड है लेकिन यह बेन्जीन में क्रिस्टलॉइड की तरह व्यवहार करता है।

(iii) अविलेय धातुएँ जैसे Cu, Ag, Au एवं Pb आदि का भी उपयुक्त विधियों द्वारा कोलॉइड बनाया जा सकता है।

इस प्रकार क्रिस्टलॉइड एवं कोलॉइड पदों का उपयोग पदार्थों की अवस्थाओं के लिए किया जाता है। इसलिए वर्तमान में कोलॉइड के स्थान पर कोलॉइडी अवस्था (colloidal state) का प्रयोग किया जाता है। कोलॉइडी अवस्था को निम्न प्रकार परिभाषित किया जा सकता है :

“यदि कोई पदार्थ किसी अन्य माध्यम में इस प्रकार फैला रहे (dispersed) की उसके कणों का व्यास (diameter)  $10^{-5}$  से  $10^{-7}$  सेमी. या  $1000$  से  $10 \text{ \AA}$  ( $100 \text{ mu}$  से  $1 \text{ mu}$ ) हो, तो वह पदार्थ कोलॉइडी अवस्था में होता है।”

*midula*

# रासायनिक बलगतिकी

## (CHEMICAL KINETICS)

**पाठ्यक्रम :** रासायनिक बलगतिकी एवं इसका क्षेत्र, अभिक्रिया वेग, अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक, सान्द्रता, ताप, दाब, विलायक, प्रकाश, उत्प्रेरक। सान्द्रता पर वेग की निर्भरता, सामान्य रासायनिक अभिक्रियाओं के गणितीय लक्षण- शून्य कोटि, प्रथम कोटि, द्वितीय कोटि, छद्म कोटि, अर्ध आयु व औसत आयु, अभिक्रिया कोटि का निर्धारण-अवकलन विधि, समाकलन विधि, अर्ध आयुकाल की विधि, विलगन विधि। रेडियोएक्टिव विघटन-प्रथम कोटि परिघटना के रूप में

रासायनिक बलगतिकी की प्रायोगिक विधियाँ-चालकतामिति, विभवमापी, प्रकाशिक विधियाँ-ध्रुवणमापी एवं स्पेक्ट्रोमिति।

रासायनिक बलगतिकी के सिद्धान्त, अभिक्रिया वेग पर ताप का प्रभाव, आरेनियस समीकरण, सक्रियण ऊर्जा की संकल्पना।

दृढ़ गोले प्रतिरूप पर आधारित साधारण टक्कर सिद्धान्त, संक्रमण अवस्था सिद्धान्त (साम्य अवधारणा), साम्य स्थिरांक एवं ऊष्मागतिकीक पक्ष के आधार पर वेग स्थिरांक की अभिव्यक्ति।

### परिचय (Introduction) :

जब हम रासायनिक बलगतिकी की बात करते हैं तो सबसे पहले हमारे जहन में एक जिज्ञासा पैदा होती है कि हम रासायनिक बलगतिकी क्यों पढ़ते हैं, इसका अध्ययन क्यों करते हैं और जब हम इस पर विचार करते हैं तो प्रत्येक रासायनिक अभिक्रिया के लिए निम्नलिखित तीन महत्वपूर्ण प्रश्न हमारे सामने होते हैं-

(1) अभिकारकों पदार्थों के मध्य अभिक्रिया होगी या नहीं होगी।

(2) यदि अभिक्रिया होगी तो कितनी होगी अर्थात् किस सीमा तक होगी क्योंकि सभी अभिकारकों का पूर्ण रूप से उत्पाद में परिवर्तन होना मुश्किल होता है।

(3) यदि अभिक्रिया होगी तो किस वेग (गति) से होगी।

उपरोक्त तीनों प्रश्नों में से पहले अर्थात् अभिक्रिया के होने या नहीं होने का जवाब हमें उष्मागतिकी (Thermo-dynamics) प्रदान करती है, जिसके लिए हम मुक्त ऊर्जा को आधार बनाते हैं। द्वितीय प्रश्न का जवाब हम किसी रासायनिक अभिक्रिया की प्रारम्भिक एवं अंतिम अवस्था के अध्ययन से दे सकते हैं जिसका ज्ञान रासायनिक साम्य (Chemical equilibrium) से होता है। लेकिन तृतीय प्रश्न अर्थात् अभिक्रिया होगी तो किस वेग (गति) से होगी का जवाब रासायनिक बलगतिकी (Chemical kinetics) या रासायनिक गतिकी (Chemical Dynamics)के अध्ययन से प्राप्त होता है।

विभिन्न प्रकार की रासायनिक अभिक्रियाएँ भिन्न-भिन्न वेगों से होती हैं। कुछ अभिक्रियाएँ तो बहुत तेजी से होती हैं तथा कुछ अभिक्रियाएँ बहुत ही मंद गति से होती हैं। उदाहरणार्थ :

*meaduly*