313hi15

15

अधिशोषण और उत्प्रेरण

ठोसों की सतह (पृष्ठ) बहुत सी होने वाली भौतिक और रासायनिक घटनाओं में एक निर्णायक भूमिका निभाती है। इस निर्णायक भूमिका के दो मुख्य कारण हैं। पहला, पदार्थों का पृष्ठ पहले इसके परिवेश को प्रभावित करता है तथा स्वयं परिवेश से प्रभावित होता है। दूसरा ठोस के पृष्ठ अणु उसके भीतरी अणुओं की तुलना में भिन्न–भिन्न अवस्था में होते हैं। पृष्ठ के अणु पास आने वाले दूसरे पदार्थों को अधिक तेजी से प्रभावित करते हैं और बहुत से विशेष गुणधर्मों के लिए जिम्मेदार होते हैं। इस पाठ में हम इस प्रकार के दो गुणधर्मों–अधिशोषण तथा उत्प्रेरण के विषय में पढेंगे।

उद्देश्य

इस पाठ को पढ़ने के बाद आप :

- अधिशोषण को परिभाषित कर सकेंगे;
- भौतिक अधिशोषण तथा रासायनिक शोषण में अंतर कर सकेंगे;
- अधिशोषणों को प्रभावित करने वाले कारकों की सूची बना कर व्याख्या कर सकेंगे;
- फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र को गणितीय रूप में बता सकेंगे तथा इसकी व्याख्या कर सकेंगे;
- लैंगम्यूर समतापी वक्र की व्याख्या कर सकेंगे;
- उत्प्रेरण को परिभाषित कर सकेंगे;
- समांगी एवं विषमांगी उत्प्रेरण में अंतर कर सकेंगे; तथा
- उत्प्रेरण में सक्रियण ऊर्जा की भूमिका की व्याख्या कर सकेंगे।

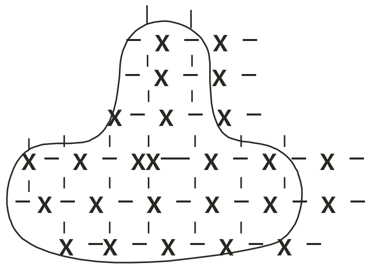
15.1 अधिशोषण

ठोस के पृष्ठ इसके सम्पर्क में आने वाले गैसीय अणुओं या घुले हुए पदार्थ के अणुओं को अपनी ओर आकर्षित कर उन्हें स्थापित करते हैं। ये अणु केवल पृष्ठ पर ही रहते हैं और बहुत अधिक गहराई में नहीं जाते हैं चित्र 15.2 (क)।

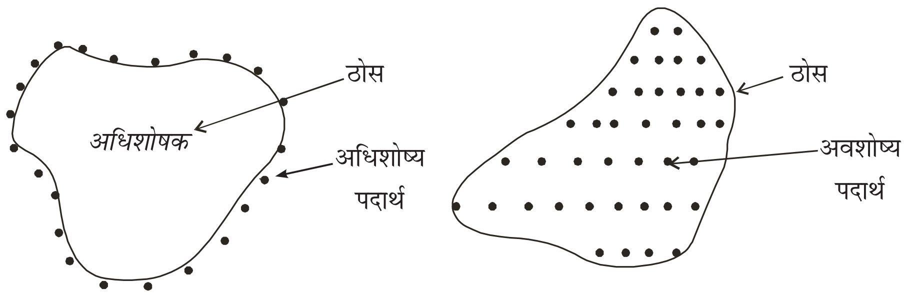
ठोस की सतह द्वारा गैसीय अणुओं अथवा घुलनशील पदार्थ के अणुओं को आकर्षित कर अपने पास ही रखने के परिणामस्वरूप उनकी पृष्ठ पर उच्चतम सांद्रता होने की घटना अधिशोषण कहलाती है।

अधिशोषित होने वाला पदार्थ **अधिशोष्य** कहलाता है और अधिशोषित करने वाला ठोस पदार्थ **अधिशोषक** कहलाता है।

ठोस के अंतरंग में एक अणु सभी दिशाओं में अन्य अणुओं के द्वारा घिरा रहता है (चित्र 15.1)। हालाँकि पृष्ठ के पास का एक अणु ठोस प्रावस्था के अन्दर स्थित अन्य अणुओं से घिरा रहता है बल्कि बाहर से नहीं। इसलिए, इन पृष्ठीय अणुओं में कुछ असंतुलित बल या अवशिष्ट बल होते हैं।



चित्र 15.1: *ठोस के अंतरंग तथा पृष्ठ पर अणु*



(क) (ख)

चित्र 15.2 : (क) *अधिशोषण* (ख) *अवशोषण*

15.1.1 अधिशोषण और अवशोषण

अधिशोषण की घटनाएं अवशोषण से भिन्न होती हैं। अवशोषन क्रिया में एक पदार्थ एकसमान रूप से ठोस के अन्दर वितरित हो जाता है, चित्र 15.2 (ख)। यदि हम खुले में कैल्सियम क्लोराइड

का एक छोटा टुकड़ा छोड़ दें, तो यह हवा से जलवाष्प (नमी) को अवशोषित कर लेता है और कुछ समय के बाद तो वह इसमें घुलना शुरू कर देता है। दूसरी तरफ यदि हम सिलिका जैल के नमूने को खुले में रखें, तो यह जलवाष्पों को अपने पृष्ठ पर अधिशोषित करता है जैसा कि चित्र 15.2 (क) में दिखाया गया है।

15.1.2 अधिशोषण को प्रभावित करने वाले कारक

लगभग सभी ठोसों के पृष्ठ पर अधिशोषण होता है। लेकिन एक गैस की ठोस की सतह पर अधिशोषण की सीमा निम्नलिखित कारकों पर निर्भर करती है:

(i) अधिशोषित की प्रकृति और पृष्ठ क्षेत्रफल

(ii) अधिशोषण गैस की प्रकृति

(iii) तापमान

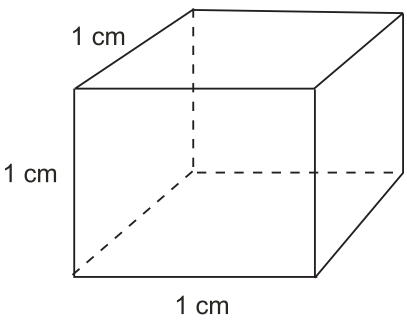
(iv) गैस का दाब

आइए अब इन कारकों पर संक्षिप्त रूप से विचार करें।

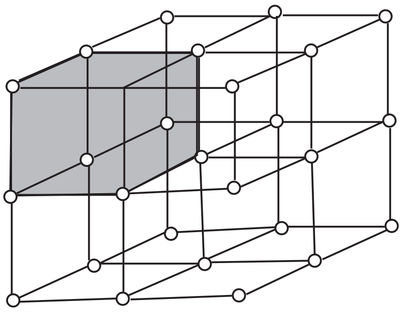
(i) अधिशोषक की प्रकृति और पृष्ठ क्षेत्रफल

एकसमान स्थितियों में भी विभिन्न ठोस एकसमान गैस विभिन्न मात्रा में अधिशोषण करेंगे। पदार्थ, जैसे चारकोल और सिलिका जैल उत्कृष्ट अधिशोषक हैं। पदार्थ जो स्वभाव में सरंध्री होते हैं और जिनकी सतह खुरदरी होती है उत्तम अधिशोषक होते हैं।

अधिशोषण की सीमा ठोस के पृष्ठ क्षेत्र पर भी निर्भर करती है। यदि पृष्ठ क्षेत्र बड़ा है तब अधिशोषण के लिए अधिक पृष्ठ (सतह) उपलब्ध है और अधिक अधिशोषण होता है। पृष्ठ क्षेत्र पदार्थ के कण के आकार पर निर्भर करता है। एक घन जिसकी प्रत्येक भुजा एक संटीमीटर के बराबर है और इसके छह फलक हैं। प्रत्येक फलक का पृष्ठ क्षेत्रफल 1 वर्ग सेन्टीमीटर होता है। इसलिए इस घन का सम्पूर्ण पृष्ठ क्षेत्रफल 6 (सेटी)^2 है (चित्र 15.3 a)। यदि इसकी



(a)


(b)

चित्र 15.3 : *एक घन का विभाजन*

प्रत्येक भुजा को दो बराबर भागों, ½ सेंटीमीटर लम्बी, में बांटा जाए और घन को सांकेतिक पंक्तियों की दिशा में काटा जाए तो घन आठ (8) छोटे घनों में जिसकी प्रत्येक भुजा 0.5 सेन्टीमीटर है, में बंट जायेगा (चित्र 15.b)। प्रत्येक छोटे घन का पृष्ठ क्षेत्रफल $(6 \times 0.5) = 1.5$ (सेंमी)^2 होगा और 8 छोटों घनों का कुल पृष्ठ क्षेत्रफल 12 (सेमी)^2 होगा जो कि प्रारंभिक घन के पृष्ठ

क्षेत्रफल से दुगुना है। यदि यह और छोटे घनों में बांटा जाए जिसकी प्रत्येक भुजा 1×10^{-6} संटीमीटर हो तो पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़कर 6×10^{6} (सेमी)^2 या 600 (मी)^2 हो जायेगा। पृष्ठ क्षेत्रफल में वृद्धि के परिणामस्वरूप अधिक अधिशोषण होगा।

अब हम इसकी व्याख्या कर सकते हैं कि ऐसे ठोस जिनकी प्रकृति सरंध्री हो और जिनकी सतह खुरदरी हों, वे अच्छे अधिशोषक क्यों होते हैं। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि ये सभी कारण पृष्ठ क्षेत्रफल को बढ़ा देते हैं।

(ii) अधिशोषित गैस की प्रकृति

अधिशोषण की सीमा गैस की प्रकृति पर भी निर्भर करती है। वे गैसें जो अधिक आसानी से द्रवीकृत हो जाती हैं या जल में अधिक घुलनशील होती हैं, वे अन्य गैसों की अपेक्षा अधिक तेजी से अधिशोषित होती हैं। उदाहरण के लिए समान परिस्थितियों में SO_2 या NH_3 की चारकोल द्वारा अधिशोषित मात्रा H_2 या O_2 गैसों की अपेक्षा बहुत अधिक होती है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि आसानी से द्रवीकृत होने वाली गैसों में अंतरा-अणुक बल प्रबल होते हैं, अत: वे अधिक प्रबलता से अधिशोषित होते हैं।

(iii) तापमान

तापमान के बढ़ने पर अधिशोषण की सीमा कम होती जाती है। उदाहरण के लिए, एक एट्मास्फियर दाब (1 बार) पर एक ग्राम चारकोल 273 K पर N_2 गैस का लगभग 10 cm^3 तथा 248 K पर 20 cm^3 तथा 195K पर 45cm^3 अधिशोषित करता है।

अधिशोषण एक ऊष्माक्षेपी प्रक्रम है। जब एक मोल पदार्थ अधिशोषित होता है तो ऐन्थल्पी में परिवर्तन को अधिशोषण की ऐन्थल्पी कहा जाता है। अधिशोषण प्रक्रम संघनन प्रक्रम के समरूप है। जबकि इसके विपरीत प्रक्रम को **विशोषण** कहते हैं और यह प्रकृति में **ऊष्माशोषी** होता है। यह वाष्पन प्रक्रम के समरूप है। जब एक गैस को एक बंद पात्र में ठोस अधिशोषक के सम्पर्क में रखा जाता है तो समय के साथ एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है।

गैस	+	ठोस	$\rightleftharpoons$	ठोस पर अधिशोषित गैस	+	ऊष्मा
अधिशोष्य		अधिशोषक				

चूंकि अग्र प्रक्रम (अधिशोषण) स्वभाव में ऊष्माक्षेपी होता है, ला-शातैलिए के सिद्धान्त के अनुसार यह कम तापमान पर अनुकूल होगा। इसलिए, अधिशोषण की सीमा तापमान को कम करने से बढ़ जायेगी और तापमान को बढ़ाने पर कम होगी।

(iv) गैस का दाब

एक निश्चित तापमान पर गैस का दाब (अधिशोषण) बढ़ाने के साथ अधिशोषण की सीमा बढ़ जायेगी। थोड़ी देर बाद हम दोनों के बीच के संबंध को विस्तार से पढ़ेंगे।

15.1.3 भौतिक और रासायनिक अधिशोषण

अधिशोषण को दो मुख्य भागों में बांटा जा सकता है–भौतिक और रासायनिक अधिशोषण

(i) भौतिक अधिशोषण

यह सामान्य प्रकार का अधिशोषण है। **भौतिक अधिशोषण** के साधारण लक्षण हैं कि दुर्बल वान-डर-वाल्स बलों के द्वारा अधिशोष्य अणुओं को अधिशोषक की सतह पर रोक लिया जाता है। ये बल हैं जो सभी द्रव्यों के कणों के बीच होते हैं। क्योंकि इनका स्वभाव सार्वभौमिक होता है, ये बल किसी भी अधिशोषक और अधिशोष्य युग्म के बीच संपादित होते हैं। इसलिए, भौतिक अधिशोषण की सीमा अधिशोषक और अधिशोष्य के स्वभाव के अनुसार भिन्न होती है जैसा की पहले व्याख्या की जा चुकी है।

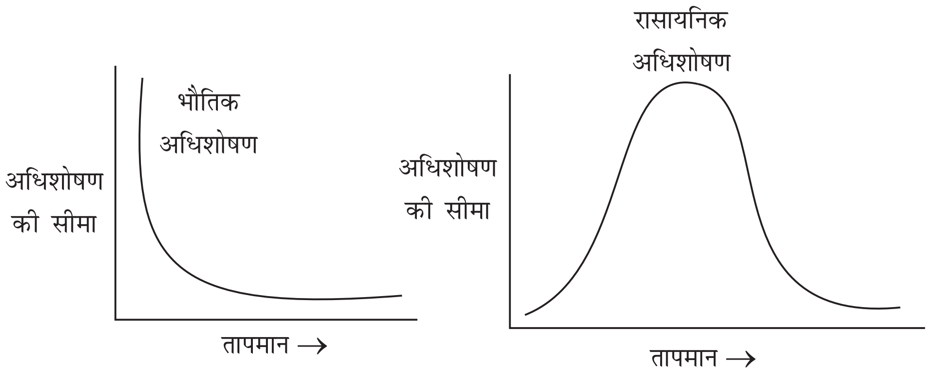
भौतिक अधिशोषण को अधिशोषण की कम ऐन्थल्पी द्वारा अभिलक्षित किया जाता है जो कि लगभग 10–40 $kJ\ mol^{-1}$ होती है।

गैस का ठोस द्वारा भौतिक अधिशोषण का एक अन्य लक्षण यह है कि यह स्वभाव में उत्क्रमणीय है और अधिशोषक तथा अधिशोष्य के बीच साम्य स्थापित हो जाता है जैसा कि पहले वर्णन किया गया है। दाब की सीमा बढ़ाने पर अधिशोषण बढ़ता है और दाब छोड़ने पर गैस का विशोषण होता है। जब तापमान बढ़ाते हैं, भौतिक अधिशोषण कम हो जाता है और जब इसे कम करते हैं, अधिशोषण बढ़ता है (चित्र 15.4 क)। बहुत से भौतिक अधिशोषण में अधिशोषण की बहुत सी परतें एक दूसरे के ऊपर अधिशोषित हो जाती हैं।

(ii) रासायनिक शोषण अथवा रासायनिक अधिशोषण

हम पहले देख चुके हैं कि कुछ असंतृप्त संयोजकता ठोस की सतह के ऊपर होती है। जब भी अधिशोषक और अधिशोष्य के बीच रासायनिक संबंध होता है अधिशोषण बहुत प्रबल हो जाता है। इस प्रकार का अधिशोषण उन बलों के कारण होता है जो अधिशोषक और अधिशोष्य के बीच बनने वाले रासायनिक आबंधों के समान होते हैं और इन्हें **रासायनिक शोषण** या **रासायनिक अधिशोषण** कहते हैं।

अधिशोषण की ऐन्थैल्पी रासायनिक आबंधों (आबंध ऐन्थैल्पी) जैसी उच्च होती है और इसका विस्तार 40 – 400 $kJ\ mol^{-1}$ है। रासायनिक अधिशोषण अति विशेष होता है और यह विशेष अधिशोषक-अधिशोष्य युग्म के बीच संभव होता है। बहुत से रासायनिक परिवर्तनों के समान यह अनुत्क्रमणीय होता है। अधिशोषित गैसों को निकालने की कोशिश करने पर गैस और कुछ मात्रा निश्चित यौगिक की मिलती है। उदाहरण के लिए, ऑक्सीजन गैस टंगस्टन के ऊपर रासायनिक शोषित होती है। यह टंगस्टन की सतह से ऑक्सीजन तथा टंगस्टन ऑक्साइड के मिश्रण के रूप में निकलती है। भौतिक अधिशोषण के विपरीत रासायनिक अधिशोषण तापमान के बढ़ने से पहले बढ़ता है और फिर कम होता है (चित्र 15.4 ख)। यह दर्शाता है कि रासायनिक अधिशोषण में सक्रियण* की ऊर्जा होती है। रासायनिक अधिशोषण के दौरान अधिशोष्य अणुओं की केवल एक परत ही अधिशोषित होती है। भौतिक अधिशोषण तथा रासायनिक अधिशोषण के बीच मुख्य अंतर सारणी 15.1 में दिये गये हैं।



चित्र 15.4: *तापमान का प्रभाव (क) भौतिक अधिशोषण पर और (ख) रासायनिक अधिशोषण पर*

सारणी 15.1 भौतिक अधिशोषण और रासायनिक अधिशोषण

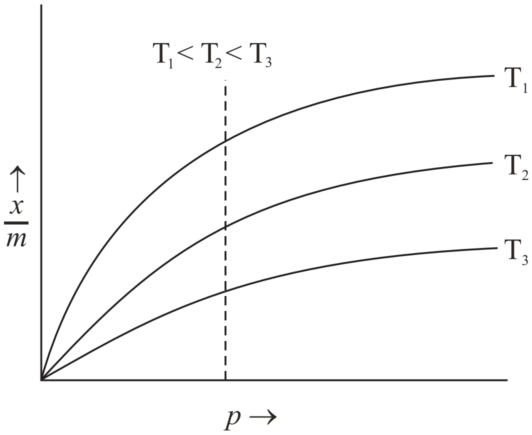
भौतिक अधिशोषण	रासायनिक अधिशोषण
1. अधिशोष्य एवं अधिशोषक के बीच दुर्बल वान-डर-वाल्स बल कार्य करते हैं।	1. रासायनिक अधिशोषण में अधिशोष्य एवं अधिशोषक के बीच प्रबल बल कार्य करते हैं, जो रासायनिक आबंध के समान होते हैं।
2. अधिशोषण की ऐन्थैल्पी कम होती है और इसका विस्तार 10 से 40 kJ mol^{-1} है।	2. अधिशोषण की ऐन्थैल्पी उच्च होती है और इसका विस्तार 40 से 400 kJ mol^{-1} है।
3. सक्रियण ऊर्जा शामिल नहीं है।	3. महत्वपूर्ण सक्रियण ऊर्जा शामिल होती है।
4. अधिशोषण कम तापमान और उच्च दाब पर आसानी से होता है।	4. रासायनिक अधिशोषण तुलनात्मक उच्च तापमान और उच्च दाब पर होता है।
5. यह स्वभाव में विशेष नहीं होता है। समस्त गैसें समस्त ठोसों के ऊपर अधिशोषित होती हैं और कोई यौगिक नहीं बनता है।	5. यह स्वभाव में अति विशेष होता है और उन अधि-शोषक और अधिशोष्य के बीच होता है जिनमें यौगिक बनाने की सम्भावना होती है।
6. यह स्वभाव में उत्क्रमणीय है। इस गैस का तापमान के बढ़ाने और दाब के कम करने से विशोषण होता है।	6. यह स्वभाव में अनुत्क्रमणीय होती है। विशोषण जो कुछ मात्रा में यौगिक बनता है उसे भी पृथक करता है।
7. बहुत सी परतों का बनना सामान्य है।	7. एक परत ही बनती है।

15.1.4 अधिशोषण समतापी वक्र

अधिशोषण की सीमा के परिमाण को $\frac{x}{m}$ पदों में मापा जाता है जहाँ पर x गैस (अधिशोष्य) का भार है जो कि साम्य पर अधिशोषक के भार m पर अधिशोषित होता है। $\frac{x}{m}$ अधिशोष्य का भार है जो कि अधिशोषक की प्रति इकाई भार पर अधिशोषित होता है। एक स्थिर तापमान p पर दाब के साथ $\frac{x}{m}$ में परिवर्तन को ग्राफ में दर्शाया गया है। इसे **अधिशोषण समतापी वक्र** कहते हैं। आइए हम देखते हैं कि गैसों और विलेयक की अपने विलयनों में किस सीमा तक अधिशोषण में भिन्नता होती है।

(i) गैसों का अधिशोषण

गैसों का अधिशोषण समतापी वक्र जो कि ठोस के ऊपर अधिशोषित होता है, को चित्र 17.5 में दर्शाया गया है। यह दर्शाता है कि गैस के ठोस पर अधिशोषण की सीमा गैस का दाब (p) बढ़ाने पर तीन विभिन्न निश्चित तापमानों पर बढ़ती है। वक्र यह भी दर्शाता है कि अधिशोषण की सीमा, जैसे ही तापमान बढ़ता है, एक निश्चित दाब पर कम होती है (बिन्दुकित रेखा को देखें)।



चित्र 15.5 : *गैस का अधिशोषण समतापी वक्र*

फ्रायन्डलिक समतापी वक्र

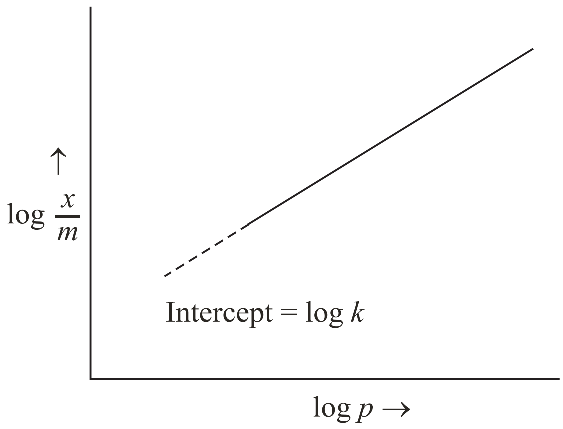
फ्रायन्डलिक ने अधिशोषण की सीमा $\left(\frac{x}{m}\right)$ और गैस के दाब के बीच एक आनुभविक गणितीय संबंध दिया जो इस प्रकार है:

$$\frac{x}{m} = k\, p^{\frac{1}{n}} \quad \text{जहाँ} \quad n > 1$$

इस संबंध में k एक दिये गये तापमान पर स्थिरांक है और अधिशोष्य तथा अधिशोषक के स्वभाव पर निर्भर करता है। n का मान दाब बढ़ाने से बढ़ता है। यह संबंध केवल स्थिर ताप पर ही मान्य है। इसलिए इसे **फ्रायन्डलिक समतापी वक्र** कहते हैं। उपरोक्त समीकरण का लघुगुणक लेने पर, हम पाते हैं

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p$$

यह समीकरण एक सीधी रेखा के लिए है और $\log \frac{x}{m}$ का आलेख $\log p$ के विरुद्ध ढलान $\frac{1}{n}$ के साथ सीधी रेखा होना चाहिए जैसा कि चित्र 15.6 में दर्शाया गया है। वास्तव में अभ्यास में एक सीधी रेखा मिलती है, यदि पूर्व निर्दिष्ट कम और उच्च दाब के उत्पादों की उपेक्षा कर दी जाए।



चित्र 15.6 : *$\log \frac{x}{m}$ का $\log p$ के विरुद्ध आलेख*

15.1.5 लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र

अधिशोषण समतापी वक्र: फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र की एक कमी यह है कि यह गैस के उच्च दाब पर होने पर असफल हो जाता है। लैंगम्यूर ने एक अधिशोषण समतापी वक्र को गैसों के गतिज सिद्धान्त के आधार पर अनुमानित सैद्धान्तिक विचार के रूप में प्रस्तुत किया। यह लैंगम्यूर अधिशोषण स्थल समतापी वक्र कहलाता है। यह समतापी वक्र इस संकल्पना पर आधारित है कि प्रत्येक अधिशोषण स्थल तुल्य होता है और किसी कण की इस स्थल से बँधने की क्षमता इस बात पर निर्भर नहीं होती कि आसपास के स्थल भरे हैं अथवा नहीं। अपनी इस व्युत्पत्ति में लैंगम्यूर ने यह विचार किया कि अधिशोषण निम्नलिखित दो विपरीत प्रक्रमों से मिलकर होता है:

– गैस-अणुओं का ठोस की सतह पर अधिशोषण

– अधिशोषित अणुओं का ठोस की सतह से विशोषण होना।

लैंगम्यूर ने विचार किया कि उपरोक्त दो विपरीत प्रक्रमों के बीच एक गतिक साम्य स्थापित हो जाता है। उसने यह भी कल्पना की कि अधिशोषित स्तर पर अणुओं की एक ही सतह होती है। चूंकि इस प्रकार का अधिशोषण, **रासायनिक शोषण** की स्थिति में मिलता है, लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र विशेषतया रासायनिक शोषण में अच्छी प्रकार कार्य करता है।

लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र निम्न संबंध द्वारा दर्शाया जाता है:

$$\frac{x}{m} = \frac{a\,p}{1+bp} \qquad ...15.1$$

जहां a और b दो लैंगम्यूर चर हैं। बहुत उच्च दाब पर उपरोक्त समतापी वक्र सीमित रूप ग्रहण कर लेता है।

$$\frac{x}{m} = \frac{a}{b} \text{ (बहुत उच्च दाब पर)} \qquad ...15.2$$

बहुत कम दाब पर समीकरण (15.1) इस प्रकार होती है:

$$x/m = ap \text{ (बहुत कम दाब पर)} \qquad ...15.3$$

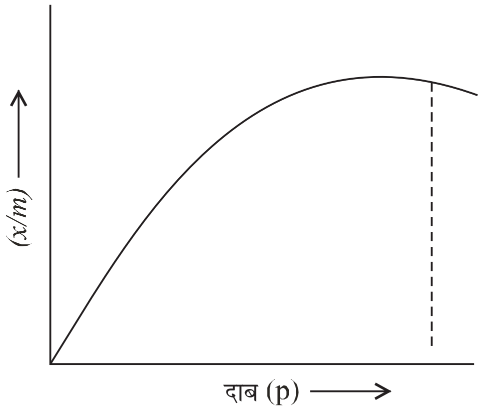
a तथा b, चरों को ज्ञात करने के लिए समीकरण (15.1) को विपरीत रूप में लिखा जा सकता है:

$$\frac{m}{x} = \frac{1+bp}{ap} = \frac{b}{a} + \frac{1}{ap} \qquad ...15.4$$

m/x का $1/p$ के विरुद्ध आरेख एक सीधी रेखा, जिसकी ढलान तथा अंत:खंड क्रमश: $1/a$ तथा b/a होते हैं, में प्राप्त होता है। इस प्रकार दोनों चर प्राप्त कर लिए जाते हैं।

लैंगम्यूर समतापी वक्र, फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र की तुलना में समीकरण (15.1) के रूप में आंकड़ों के निरूपण में साधारणतया अधिक सफल है, जबकि एक अणु सतह बनती है।

x/m तथा दाब p के विरुद्ध एक आरेख चित्र (15.7) में दिखाया गया है। समीकरण (15.3) के अनुसार कम दाब पर, x/m, दाब p के साथ रेखीय रूप में बढ़ता है। उच्च दाब पर समीकरण (15.2) के अनुसार x/m स्थिर हो जाता है अर्थात् सतह पूरी तरह ढक गई है और दाब परिवर्तन का कोई प्रभाव नहीं होता तथा कोई आगे अधिशोषण नहीं होता जैसा कि चित्र 15.7 से सिद्ध होता है।



चित्र 15.7: *लैंगम्यूर अधिशोषण समतापी वक्र*

(ii) विलयनों से अधिशोषण

विलयनों से भी अधिशोषण होता है। विलेय पदार्थ ठोस अधिशोषक की सतह पर अधिशोषित होता है। एक अच्छा अधिशोषक, चारकोल, अक्सर एसिटिक अम्ल, ऑक्जेलिक अम्ल तथा रासायनिक रंजकों को उनके जलीय विलयनों से अधिशोषित करने के उपयोग में लाया जाता है।

अधिशोषण की सीमा, $\frac{x}{m}$ विलेय पदार्थ की सान्द्रता c पर निर्भर करती है। फ्रॉयन्डलिक समतापी वक्र विलयनों से अधिशोषण में लागू होता है जब दाब के स्थान पर सान्द्रता का उपयोग होता है जैसा कि नीचे दिखाया गया है,

$$\frac{x}{m} = k\, c^{\frac{1}{n}}$$

और लघुगणकीय रूप में इस प्रकार,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

$\log \frac{x}{m}$ का c के विरुद्ध खींचा गया आरेख भी एक सीधी रेखा ही होता है, यदि बहुत कम और बहुत अधिक सान्द्रताओं को छोड़ दिया जाए।

15.1.6 अधिशोषण के अनुप्रयोग

अधिशोषण की प्रतिक्रिया के बहुत अनुप्रयोग होते हैं, जिनमें से कुछ को नीचे दिखाया गया है:

1. सक्रियित चारकोल का गैस नकाब में उपयोग किया जाता है जिसमें विषैली गैसों का अधिशोषण हो जाता है और इससे हवा प्रवाहित हो जाती है।
2. सीलिका जैल को छोटे कपड़ों के थैलों में बांधकर औषधियों की बोतलों में से नमी को अधिशोषित करने में उपयोग किया जाता है।
3. जांतव चारकोल का उपयोग बहुत से यौगिकों को उनके निर्माण करते समय रंगहीन करने में होता है।
4. क्रोमेटोग्राफी में, विभिन्न विलेयों का ठोस अधिशोषक की सतह पर चयनित अधिशोषण उनको पृथक करने में सहायता करता है।
5. रँगने की प्रतिक्रिया के दौरान बहुत से रँजकों के साथ रंगबंधक उपयोग में लाए जाते हैं। इन स्थितियों में रंगबंधक रंजक को कपड़े पर अधिशोषण द्वारा स्थिर कर देता है।

पाठगत प्रश्न 15.1

1. निम्नलिखित वाक्यों में सत्य या असत्य को संकेत कीजिए (T/F):
   (i) अधिक आसानी से द्रवीकृत होने वाली गैसें अधिक प्रबलता से अधिशोषित होती हैं।
   (ii) असरंध्री अधिशोषक सरंध्री अधिशोषक की तुलना में एक गैस की समान परिस्थितियों में अधिक मात्रा अधिशोषित करती हैं।
   (iii) तापमान में वृद्धि अधिशोषण की सीमा में वृद्धि करती है।
   (iv) रासायनिक शोषण स्वभाव में अति विशिष्ट होता है।
   (v) अधिशोषण विलयनों द्वारा से हो सकता है।

15.2 उत्प्रेरण

जब हाइड्रोजन और ऑक्सीजन को एक दूसरे के सम्पर्क में लाया जाता है तो कोई दृश्य अभिक्रिया नहीं होती है। लेकिन जब इन गैसों के मिश्रण में थोड़ा सा प्लेटिनम गेज का टुकड़ा डाला जाता है तो अभिक्रिया तत्काल होती है। यहाँ प्लेटिनम गेज अभिक्रिया की गति को बढ़ा देता है और **उत्प्रेरक** कहलाता है।

उत्प्रेरक ऐसे पदार्थ होते हैं जो कि अभिक्रिया की दर को बदल देते हैं परन्तु रासायनिक रूप से अभिक्रिया के अंत में बिना बदले रहते हैं।

किसी पदार्थ के मिलाने पर, जो कि स्वयं रासायनिक रूप से अपरिवर्तित रहता है, के कारण अभिक्रिया दर में परिवर्तन की प्रक्रिया **उत्प्रेरण** कहलाती है। उत्प्रेरण के कुछ और उदाहरण निम्नलिखित हैं:

(i) पोटेशियम क्लोरेट उच्च तापमान पर विघटित होता है यदि इसमें थोड़ी सी मात्रा में मैगनीज डाइऑक्साइड मिलाया जाए तो विघटन काफी कम तापमान पर हो जाता है। यहाँ मैगनीज डाइऑक्साइड उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है।

$$2\,KClO_3(s) \xrightarrow{MnO_2(s)} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

(ii) जिंक और हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया जलीय कॉपर (II) आयनों की उपस्थिति में उत्प्रेरित होकर हाइड्रोजन देती है।

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \xrightarrow{Cu^{2+}(\text{जलीय})} ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

(iii) हाइड्रोक्लोरिक गैस का ऑक्सीजन द्वारा आक्सीकरण अधिक तीव्रता से होता है यदि ये गैसें क्यूप्रिक क्लोराइड के ऊपर से प्रवाहित की जाएँ

$$4HCl(g) + O_2(g) \xrightarrow{CuCl_2(\text{ठोस})} 2H_2O(g) + Cl_2(g)$$

स्व-उत्प्रेरण

कुछ अभिक्रियाओं में उत्पादों में से एक अभिक्रिया में उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है। उदाहरण के लिए, ऑक्जेलिक अम्ल का अम्लीकृत पोटेशियम परमेगनेट द्वारा आक्सीकरण इस प्रकार होता है:

$$2KMnO_4(aq) + 3H_2SO_4(aq) + 5(COOH)_2(aq) \longrightarrow$$
$$K_2SO_4(aq) + 2MnSO_4(aq) + 8H_2O(\ell) + 10\,CO_2(g)$$

कक्ष तापमान पर शुरू में अभिक्रिया बहुत धीरे होती है। धीरे-धीरे यह Mn^{2+} आयनों की उत्प्रेरक क्रिया के कारण तेज हो जाती है जो कि अभिक्रिया में एक उत्पाद $MnSO_4$ के रूप में होते हैं। Mn^{2+} उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है यह अभिक्रिया स्व-उत्प्रेरण कहलाती है।

ऋणात्मक उत्प्रेरण

कुछ उत्प्रेरक अभिक्रिया दर की तीव्रता को बढ़ाने की बजाय मंद कर देते हैं। इन्हें ऋणात्मक उत्प्रेरक कहते हैं। उदाहरण के लिए:

(i) गिलसरोल हाइड्रोजन परऑक्साइड के विघटन को मंद कर देता है।

(ii) फीनोल सल्फ्यूरस अम्ल के ऑक्सीकरण को मंद कर देता है।

वर्धक और विष

कुछ पदार्थ उत्प्रेरक की सक्रियता में वृद्धि या कमी कर देते हैं यद्यपि स्वयं ये कोई उत्प्रेरक सक्रियता नहीं दर्शाते हैं।

पदार्थ जो कि उत्प्रेरक की सक्रियता में वृद्धि करते हैं उन्हें **वर्धक** कहते हैं और वे पदार्थ जो कि उत्प्रेरक सक्रियता को कम करते हैं उन्हें **विष** कहते हैं। उदाहरण के लिए:

(i) अमोनिया के निर्माण के लिए हावर प्रक्रम में, लोहे की उत्प्रेरक सक्रियता मोलिब्डेनम द्वारा बढ़ा दी जाती है जो कि वर्धक का कार्य करता है।

$$N_2(g) \quad + \quad 3H_2(g) \xrightarrow[Mo(s)]{Fe(s)} 2NH_3(g)$$

(ii) तेलों के हाइड्रोजिनेशन के दौरान कॉपर निकिल की उत्प्रेरक सक्रियता को बढ़ा देता है।

(iii) हावर प्रक्रम में आयरन उत्प्रेरक हाइड्रोजन सल्फाइड द्वारा विषैला हो जाता है।

(iv) सल्फ्यूरिक अम्ल निर्माण के कोन्टेक्ट प्रक्रम में As_2O_3 की लेश मात्रा भी प्लेटिनम उत्प्रेरक को विषैला कर देती है।

15.2.1 उत्प्रेरक के सामान्य अभिलक्षण

उत्प्रेरक के निम्नलिखित सामान्य अभिलक्षण होते हैं:

(i) उत्प्रेरक अभिक्रिया के अंत में अपरिवर्तनशील रहता है

उत्प्रेरक अभिक्रिया में उत्प्रेरक की मात्रा और रासायनिक संघटन अपरिवर्तनशील रहते हैं, हालाँकि उत्प्रेरक में भौतिक परिवर्तन हो सकता है। उदाहरण के लिए, मैगनीज डाइऑक्साइड जिसका पोटेशियम क्लोरेट के तापीय विघटन में उपयोग होता है, अभिक्रिया के दौरान पाउडर हो जाता है।

(ii) सामान्यतया उत्प्रेरक की अल्प मात्रा ही पर्याप्त होती है

अधिकतर अभिक्रियाओं में उत्प्रेरक की बहुत थोड़ी मात्रा ही आवश्यक होती है। केवल एक ग्राम Cu^{2+} आयन 10^9 लीटर सोडियम सल्फाइट विलयन के ऑक्सीकरण में उत्प्रेरक के रूप में पर्याप्त होता है। कुछ स्थितियों में अभिक्रिया दर उपस्थित उत्प्रेरक की सांद्रता के अनुक्रमानुपाती होता है। इस प्रकार का उत्प्रेरण आमतौर पर अम्लों या क्षारों में होता है।

(iii) उत्प्रेरक उत्क्रमणीय अभिक्रियाओं की साम्य अवस्था की स्थिति में कोई बदलाव नहीं करता

उत्प्रेरक साम्य को तीव्र पहुंचाने में सहायता करता है। हालाँकि यह अभिक्रिया के साम्य संघटन में कोई परिवर्तन नहीं करता है। ऐसा इसलिए होता है क्योंकि उत्प्रेरक अग्र तथा पश्च अभिक्रिया की दर को बराबर बढ़ाता है।

(iv) उत्प्रेरक सामान्यतया अपने कार्य में विशिष्ट होते हैं

सामान्यत: एक उत्प्रेरक केवल एक अभिक्रिया की दर में परिवर्तन करता है। उदाहरण के लिए, मैगनीज डाइऑक्साइड पोटेशियम क्लोरेट के विघटन को उत्प्रेरित करता है परन्तु पोटेशियम परक्लोरेट को नहीं।

(v) उत्प्रेरक एक अभिक्रिया को प्रारंभ नहीं कर सकता

उत्प्रेरक एक अभिक्रिया दर को परिवर्तित कर सकता है जो कि उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में भी हो सकती है। यह अभिक्रिया को प्रारंभ नहीं कर सकती है।

(vi) उत्प्रेरक की सक्रियता वर्धकों की उपस्थिति द्वारा बढ़ाई जा सकती है और विष की उपस्थिति द्वारा घटाई जा सकती है

वर्धक की उपस्थिति उत्प्रेरक की सक्रियता बढ़ाती है जबकि एक विष की उपस्थिति इसे घटाती है।

15.2.2 समांगी और विषमांगी उत्प्रेरक

अभिक्रिया मिश्रण में उपस्थित प्रावस्थाओं की संख्याओं के आधार पर उत्प्रेरण की प्रक्रिया को दो मुख्य प्रकारों में बांटा जा सकता है–समांगी और विषमांगी उत्प्रेरण। (निकाय का समांगी भाग प्रावस्था है)।

(क) समांगी उत्प्रेरण

जब उत्प्रेरक और अभिकारक समान प्रावस्था में उपस्थित हो, तो यह प्रक्रिया **समांगी उत्प्रेरण** कहलाती है। उदाहरण के लिए:

(i) लैड चेम्बर प्रक्रम में सल्फर डाइऑक्साइड के ऑक्सीकरण को सल्फर डाइऑक्साइड के बनने में नाइट्रिक आक्साइड उत्प्रेरित करती है।

$$2SO_2(g) \ + \ O_2(g) \xrightarrow{NO(g)} 2SO_3(g)$$

(ii) हाइड्रोजन आयन शर्करा के प्रतिलोमन को उत्प्रेरित करता है।

$$\underset{\text{शर्करा}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} \ + \ H_2O(aq) \xrightarrow{H^+(aq)} \underset{\text{ग्लूकोस}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{फ्रक्टोज}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

(b) विषमांगी उत्प्रेरण

जब उत्प्रेरक अभिकारकों की प्रावस्थायों से भिन्न अवस्था में उपस्थित हो तो यह प्रक्रिया **विषमांगी उत्प्रेरण** कहलाती है। उदाहरण के लिए:

(i) लोहा अमोनिया गैस के निर्माण को उत्प्रेरित करता है

$$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{Fe(s)} 2NH_3$$

(ii) सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण के लिए कोन्टेक्ट प्रक्रम में प्लेटिनीकृत एसवैस्टॉस का उत्प्रेरक की तरह उपयोग किया जाता है।

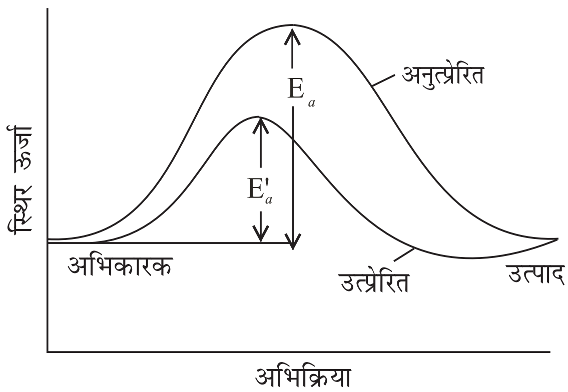
$$2\,SO_2(g) \ + \ O_2(g) \xrightleftharpoons{Pt(s)} 2SO_3(g)$$

15.2.3 उत्प्रेरण और सक्रियण ऊर्जा

हमने देखा है कि उत्प्रेरक किसी अभिक्रिया की दर को बढ़ाता है। चित्र 15.8 पर विचार करके हम इसकी व्याख्या करेंगे।

इस चित्र में E_a अनुप्रेरित अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है और E'_a उत्प्रेरित अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है। जैसा कि आप चित्र से समझते हैं एक उत्प्रेरक सक्रियण ऊर्जा को कम कर देता है ($E'a < Ea$)। सक्रियण ऊर्जा में यह कमी अभिक्रिया के लिए कम ऊर्जा का वैकल्पिक मार्ग देकर प्राप्त होती है।

आप इस चित्र में यह भी देखेंगे कि अभिकारकों और उत्पादों की सापेक्षित ऊर्जाएँ परिवर्तित नहीं होती हैं। उत्प्रेरित या अनुप्रेरित अभिक्रियाओं के लिए ऐन्थैल्पी परिवर्तन समान है।



चित्र 15.8: एक अभिक्रिया पर उत्प्रेरक के प्रभाव को आलेखित के रूप में दर्शाना

पाठगत प्रश्न 15.2

1. उत्प्रेरक के किन्हीं दो अभिलक्षणों की सूची बनाइए।
2. जब अल्प मात्रा में ऐल्कोहॉल को सोडियम सल्फाइट में मिलाया जाता है तो यह इसके सोडियम सल्फेट में आक्सीकरण की दर को कम कर देता है। ऐल्कोहॉल किस प्रकार का उत्प्रेरक है?
3. उपरोक्त अभिक्रिया (प्रश्न 2 में दिया गया है) में ऐल्कोहॉल को मिलाने पर सक्रियण ऊर्जा कैसे प्रभावित होती है।
4. हावर प्रक्रम द्वारा अमोनिया के निर्माण में मोलिब्डेनम के मिलाने से लोहे की उत्प्रेरक सक्रियता बढ़ती है। मोलिब्डेनम जैसे पदार्थ को क्या कहते हैं?

आपने क्या सीखा

- गैस के अणुओं को आकर्षित या घुलनशील पदार्थ को ठोस की सतह पर रोक कर रखने की प्रक्रिया को अधिशोषण कहते हैं।
- पदार्थ जो अधिशोषित होते हैं अधिशोष्य और जो कि अधिशोषण करते हैं अधिशोषक कहलाते हैं।
- पदार्थ जो स्वभाव में सरंध्री और जिनकी सतह खुरदरी होती है, उत्तम अधिशोषक होते हैं।
- आसानी से द्रवीकृत होने वाली गैसें अधिक शीघ्र अधिशोषित हो जाती हैं।
- अधिशोषण की सीमा तापमान के बढ़ाने से कम होती है और गैस का दाब बढ़ाने से बढ़ती है।
- भौतिक अधिशोषण वान–डर–वाल्स बलों के कारण और रासायनिक अधिशोषण बल जो रासायनिक आबंधों के समान हैं के कारण होते हैं।
- स्थिर तापमान पर गैस के दाब पर निर्भर अधिशोषण को फ्रायन्डलिक अधिशोषण समतापी वक्र के द्वारा दिया गया है।

$$\frac{x}{m} = k\,p^{\frac{1}{n}}$$

- एक उत्प्रेरक वह पदार्थ है जो स्वयं में किसी प्रकार का रासायनिक परिवर्तन न होते हुए अभिक्रिया की दर को परिवर्तित कर देता है।
- एक उत्प्रेरक जो अभिक्रिया की दर को तीव्र करता है, धनात्मक उत्प्रेरक जबकि जो उत्प्रेरक अभिक्रिया की गति मंद करता है ऋणात्मक उत्प्रेरक कहलाता है।
- स्वयं उत्प्रेरित वे अभिक्रियाएँ हैं जिनमें एक उत्पाद उत्प्रेरक के रूप में कार्य करता है।
- वर्धक उत्प्रेरक की कार्यक्षमता को बढ़ाता है लेकिन विष कम करता है।
- एक उत्प्रेरक अभिक्रिया आरम्भ नहीं कर सकता और न ही वह उत्क्रमणीय अभिक्रिया की साम्यवस्था की स्थिति को परिवर्तित कर सकता है।
- जब उत्प्रेरक और अभिकारकों की प्रावस्थाएँ एकसमान होती हैं तो उसे समांगी उत्प्रेरक कहते हैं।
- जब उत्प्रेरक अभिकारकों की प्रावस्थाओं से अलग प्रवस्था में उपस्थित होता है तो उसे विषमांगी उत्प्रेरक कहते हैं।
- एक उत्प्रेरक अभिक्रिया की दर में उसका मार्ग और सक्रियण ऊर्जा बदलकर परिवर्तन कर देता है।

पाठांत प्रश्न

1. अधिशोषण और अवशोषण के बीच भेद कीजिए।
2. भौतिक और रासायनिक अधिशोषणों के बीच भेद कीजिए।
3. अभिकारकों को जो अधिशोषण को प्रभावित करते हैं, सूचीबद्ध कीजिए।
4. किस प्रकार के ठोस अच्छे अधिशोषक होते हैं?
5. आसानी से द्रवीकृत होने वाली गैसें अधिक शीघ्र अधिशोषित हो जाती है। व्याख्या कीजिए।
6. 'अधिशोषण की सीमा' क्या है?
7. (i) भौतिक अधिशोषण और (ii) रासायनिक शोषणों में तापमान के साथ अधिशोषण कैसे भिन्न होता है? आलेख द्वारा समझाइए।
8. अधिशोषण की ऐन्थैल्पी क्या होती है?
9. ला-शातैलिए सिद्धान्त की सहायता से भौतिक अधिशोषण की सीमा पर तापमान के प्रभाव की व्याख्या कीजिए।
10. अधिशोषण समतापी वक्र क्या है?
11. फ्रायन्डलिक समतापी वक्र को गणितकीय रूप में लिखिए और आलेख द्वारा समझाइए कि किन परिस्थितियों में यह मान्य है।
12. विलयनों से विलेयों के अधिशोषण के लिए गणितीय फ्रायन्डलिक समतापी दीजिए।
13. अधिशोषण की कोई तीन उपयोगितायें दीजिए।
14. (i) उत्प्रेरक, और (ii) ऋणात्मक उत्प्रेरक क्या होते हैं?
15. वर्धक और विष क्या हैं? प्रत्येक का उदाहरण दीजिए।
16. स्वयं उत्प्रेरक क्या है? एक उदाहरण दीजिए।
17. उत्प्रेरक के कोई पांच अभिलक्षण दीजिए।
18. समांगी और विषमांगी उत्प्रेरकों के बीच भेद कीजिए।
19. समांगी और विषमांगी उत्प्रेरक के दो उदाहरण दीजिए।
20. अभिक्रिया की दर को उत्प्रेरक कैसे परिवर्तित करता है? उचित उदाहरण देकर इसकी व्याख्या कीजिए।

पाठगत प्रश्नों के उत्तर

15.1

(i) T, (ii) F, (iii) F, (iv) T, (v) T

15.2

1. पाठ का भाग 15.2.1 देखें
2. ऋणात्मक उत्प्रेरक
3. बढ़ती है
4. वर्धक