

रासायनिक बल गतिकी

प्राक्कथन

“रासायनिक बल-गतिकी” भौतिक रसायन का आधारभूत मूल अध्याय है। इस शीर्षक के अन्तर्गत विभिन्न अभिक्रियाओं तथा उस पर विभिन्न कारकों के प्रभाव को समझा जा सकता है इस अध्याय के सफलतापूर्वक अध्ययन के पश्चात् आप, विभिन्न अभिक्रियाओं की दर, अभिक्रियाओं की कोटि तथा रासायनिक बल-गतिकी के बारे में जान सकते हैं, अभिक्रिया की कोटि तथा कोटि का निर्धारण का वर्णन कर सकते हैं, अणुसंख्यता तथा विभिन्न अभिक्रियाओं की दर तथा दर के सिद्धान्तों का ज्ञान प्राप्त कर सकते हैं, अभिक्रिया की दर, अभिक्रिया नियतांक, दर नियम तथा द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम की संकल्पनाओं को अच्छी तरह समझ सकते हैं, अभिक्रिया वेग नियतांक तथा वेग नियतांक को प्रभावित करने वाले कारकों का वर्णन कर सकते हैं, इस पर आधारित सभी समस्याओं को हल कर सकते हैं।

यह पुस्तिका इस अध्याय में उपयोग होने वाली सभी संकल्पनात्मक (theory) तथा प्रायोगिक व्याख्याओं को सम्मिलित करती है। प्रत्येक टॉपिक की थ्योरी के साथ उदाहरण दिये गये हैं। प्रत्येक टॉपिक के थ्योरी भाग के अन्त में सभी तरह के मिश्रित (miscellaneous) साधित (solved) उदाहरण दिये हुए हैं, जो इस अध्याय की सभी संकल्पनाओं के अनुप्रयोग को स्पष्ट करते हैं।

विद्यार्थियों को सलाह दी जाती है, कि प्रत्येक विद्यार्थी इन सभी हल किये उदाहरणों को अवश्य पढ़ें तथा समझें ऐसा करने से इनसे सम्बन्धित टॉपिक को अच्छी तरह समझने में मदद मिलेगी।

रासायनिक बल-गतिकी के कुल प्रश्नों की संख्या :

(i)	अध्याय में उदाहरणों की संख्या	08
(ii)	दृष्टान्तीय उदाहरणों की संख्या	15
	कुल प्रश्नों की संख्या.....	23

1. रासायनिक बल गतिकी ::

भौतिक रसायन की वह शाखा जिसमें रासायनिक अभिक्रियाओं की दर, उनकी क्रियाविधि तथा उसको प्रभावित करने वाले कारकों जैसे सान्द्रता, ताप, दाब, उत्प्रेरक की उपस्थिति आदि का अध्ययन किया जाता है, रासायनिक बल गतिकी कहलाती हैं।

अभिक्रिया की दर के आधार पर रासायनिक अभिक्रिया को निम्न तीन समूहों में बाँटा जाता है।

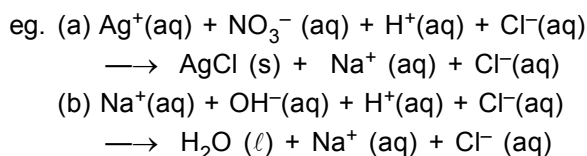
A. अति-तीव्र या तात्क्षणिक अभिक्रिया :-

- (a) ये अभिक्रियाएँ इतनी तीव्र होती हैं कि जैसे ही क्रियाकारकों को मिलाया जाता है अभिक्रिया सम्पन्न हो जाती हैं।
- (b) ये मुख्यतः आयनिक अभिक्रियाएँ होती हैं तथा इनमें बन्ध विखण्डन की क्रिया नहीं होती हैं।

कारण :

आयनिक क्रियाकारक जलीय विलयन में हमेशा आयनिक अवस्था में पाये जाते हैं अतः कुलाम बलों की उपस्थिति के कारण इस प्रकार की अभिक्रिया अति तीव्र या तात्क्षणिक होती है।

इस प्रकार की अभिक्रियाओं का वेग तीव्र होता है अतः इनके अभिक्रिया वेग का निर्धारण असंभव होता है। ये अभिक्रिया हैं -



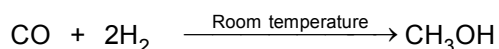
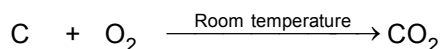
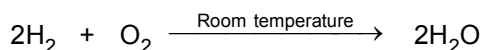
B. अति-मन्द अभिक्रियाएँ :-

ये अभिक्रियाएँ अत्यन्त मन्द गति से होती हैं कि आकलन योग्य परिवर्तन होने में सामान्य ताप पर महीनों लग जाते हैं।

इन अभिक्रियाओं का वेग अत्यन्त मन्द होता है अतः इनके अभिक्रिया वेग का निर्धारण भी काफी कठिन होता है।

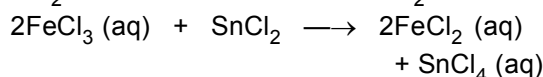
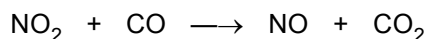
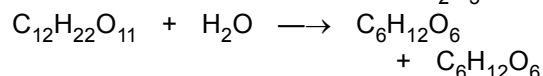
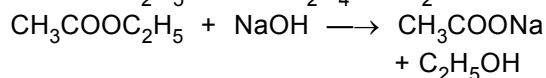
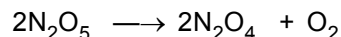
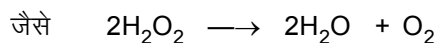
ये अभिक्रियाएँ निम्न हैं -

- (i) लोहे पर जंग लगना
- (ii) क्षारीय लेड एसिडेट पेन्ट पर वायुमण्डलीय H_2S की अभिक्रिया



C. मध्यम गतिकी अभिक्रियाएँ :-

कमरे के ताप पर ये अभिक्रियाएँ माध्य तथा गणना योग्य वेग से सम्पन्न होती हैं अतः इनका अध्ययन रासायनिक बल गतिकी से किया जा सकता है। ये अभिक्रियाएँ अधिकतर आण्विक प्रकृति की होती हैं।



तथा सोडियम ऑक्सेलेट के साथ अम्लीय पोटेशियम परमैंगनेट का विरंजीकरण।

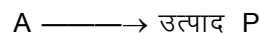
1.1 रासायनिक बल गतिकी का उपयोग या महत्व :

- (a) विशिष्ट परिस्थितियों में अभिक्रियाओं में वेग का निर्धारण किया जा सकता है।
- (b) अभिक्रिया की क्रियाविधि ज्ञात करने में

2. अभिक्रिया वेग ::

क्रिया कारकों या क्रियाफलों की सान्द्रता में होने वाला परिवर्तन तथा परिवर्तन में लगे समय के अनुपात को अभिक्रिया का वेग कहते हैं।

$$\text{Rate of reaction} = \frac{\text{Total change in concentration of reactants / products}}{\text{Change in time (in sec.)}}$$

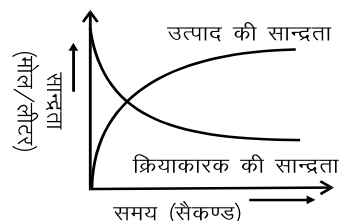


$$t = 0, \text{ प्रारम्भिक} \quad a \quad 0$$

$$t = t \text{ समय पश्चात} \quad (a - x) \quad x$$

$$\text{अभिक्रिया का वेग} = \pm \frac{dx}{dt}$$

यहाँ धन (+) चिन्ह दर्शाता है कि उत्पाद की सान्द्रता बढ़ रही है तथा ऋण (-) चिन्ह दर्शाता है कि क्रियाकारक की सान्द्रता घट रही है।



अभिक्रिया का वेग क्रियाकारकों की सान्द्रता के या सक्रिय द्रव्यमान के समानुपाती होता है।

$$\frac{dx}{dt} \propto (a - x)$$

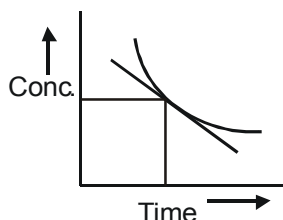
$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)$$

यहाँ K = वेग नियतांक

यहाँ, 'K' = विशिष्ट अभिक्रिया नियतांक कहलाता है यदि क्रियाकारकों के सक्रिय द्रव्यमान का मान इकाई है।

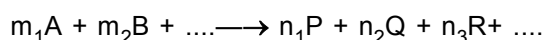
2.1 अभिक्रिया का तात्क्षणिक वेग :

किसी विशिष्ट क्षण पर अभिक्रिया का वेग तात्क्षणिक वेग कहलाता है जो वक्र के स्लोप (नततल) मान से ज्ञात होता है।



A. रासायनिक अभिक्रिया के रूप में अभिक्रिया का वेग :-

निम्न अभिक्रिया के लिये -



अभिक्रिया का वेग

$$= -\frac{1}{m_1} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{m_2} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{n_1} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{n_2} \frac{d[Q]}{dt}$$

जैसे $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

$$R = \frac{-d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

2.2. अभिक्रिया वेग नियम (Rate law): -

- अभिक्रिया का वेग क्रियाफल या उत्पाद की सान्द्रता के समानुपाती होता है।
- वेग नियम प्रयोगात्मक रूप से प्राप्त सबसे धीमी गति के पद द्वारा निरीक्षण किया जाता है।
- वेग नियम दी गई अभिक्रिया से व्युत्पन्न नहीं किया जा सकता, इसे केवल प्रयोग द्वारा ही निर्धारित किया जा सकता है।
- वेग नियम का सम्बन्ध सामान्य रससमीकरणमितिय समीकरण से नहीं होता है।
- यह उस सम्पूर्ण अभिक्रिया के किसी स्पीशीज की सान्द्रता पर निर्भर नहीं कर सकता है।
- यह इस अभिक्रिया के प्रत्येक क्रियाकारक या उत्पाद पर निर्भर नहीं कर सकता है।

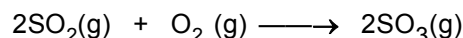
माना $mA + nB \longrightarrow$ उत्पाद

$$R \propto [A]^m [B]^n$$

Examples based on

अभिक्रिया वेग पर आधारित

उदा.1 निम्न अभिक्रिया 300 K पर सम्पन्न होती है।



यहाँ SO_3 के निर्माण की दर तथा O_2 के ह्रास की दर निम्न प्रकार संबंधित होती है -

(A) $-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[SO_3]}{\Delta t}$

(B) $-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[SO_3]}{\Delta t}$

(C) $-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[SO_3]}{\Delta t}$

(D) इनमें से कोई नहीं उत्तर [A]

हल. अभिक्रिया का वेग = $-\frac{1}{2} \frac{\Delta[SO_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$

$$= +\frac{1}{2} \frac{\Delta[SO_3]}{\Delta t}$$

अतः O_2 की ह्रास की दर SO_3 के निर्माण की दर से निम्न प्रकार सम्बन्धित है -

$$-\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = +\frac{1}{2} \frac{\Delta[SO_3]}{\Delta t}$$

उदा.2 $2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$, अभिक्रिया के 6 सेकण्ड में NO_2 की सान्द्रता 2.4×10^{-2} मोल ली.⁻¹ बढ़ जाती है तो NO_2 के निर्माण की दर तथा N_2O_5 के लुप्त होने की दर होगी -

(A) 2×10^{-3} मोल ली.⁻¹ से⁰, 4×10^{-3} मोल ली.⁻¹ से⁰

(B) 4×10^{-3} मोल ली.⁻¹ से⁰, 2×10^{-3} मोल ली.⁻¹ से⁰

(C) 2×10^{-3} मोल ली.⁻¹ से⁰, 2×10^{-3} मोल ली.⁻¹ से⁰

(D) इनमें से कोई नहीं (उत्तर. B)

हल. अभिक्रिया की दर = $-\frac{1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$

$$= \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$$

चूँकि NO_2 उत्पाद है अतः इसकी समय $t = 0$ पर सान्द्रता शून्य होगी।

$$\therefore NO_2 \text{ के बनने की दर है, } \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} =$$

$$\frac{2.4 \times 10^{-2}}{6} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol lit.}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

अतः अभिक्रिया की दर = $\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{4 \times 10^{-3}}{4}$
 $\text{mol lit.}^{-1} \text{sec}^{-1} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol lit}^{-1} \text{sec}^{-1}$.
 $\therefore \text{N}_2\text{O}_5$ के लुप्त होने की दर
 $\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = 2 \times \text{अभिक्रिया का वेग}$
 $= 2 \times 1 \times 10^{-3} \text{ mol lit.}^{-1} \text{sec}^{-1}$
 $= 2 \times 10^{-3} \text{ mol lit.}^{-1} \text{sec}^{-1}$.

उदा.3 $\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow 6\text{C} + 2\text{D}$, अभिक्रिया में

यदि समय $t = 0$ पर प्रारम्भिक वेग $-\frac{d[\text{A}]}{dt}$,

$2.6 \times 10^{-2} \text{ m sec}^{-1}$, है तो $t = 0$ पर $-\frac{d[\text{B}]}{dt}$ का

मान होगा -

(A) $8.5 \times 10^{-2} \text{ m sec}^{-1}$

(B) $2.5 \times 10^{-2} \text{ m sec}^{-1}$

(C) $5.2 \times 10^{-2} \text{ m sec}^{-1}$

(D) $7.5 \times 10^{-2} \text{ m sec}^{-1}$

(उत्तर. C)

हल . अभिक्रिया से ज्ञात है कि A का एक मोल B के दो मोल से क्रिया करता है अतः B की सान्द्रता में कमी 'A' की सान्द्रता में कमी से दुगुनी होगी

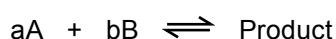
$$\therefore -\frac{d[\text{B}]}{dt} = 2 \left[-\frac{d[\text{A}]}{dt} \right]$$

$$= 2 \times 2.6 \times 10^{-2}$$

$$= 5.2 \times 10^{-2} \text{ m sec}^{-1}$$

2.3 वेग स्थिरांक का मात्राक :-

निम्न अभिक्रिया लेते है -



$$r = K [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

$$\frac{\text{Mol}}{\text{lit. sec.}} = K \left[\frac{\text{Mol}}{\text{lit.}} \right]^m \left[\frac{\text{Mol}}{\text{lit.}} \right]^n$$

$$\frac{\text{Mol}}{\text{lit. sec.}} = K \left[\frac{\text{Mol}}{\text{lit.}} \right]^{m+n}$$

$$K = \text{mol}^{1-(m+n)} \text{lit}^{(m+n)-1} \text{sec}^{-1}$$

$$K = \text{mol}^{1-n} \text{lit}^{n-1} \text{sec}^{-1}$$

यहाँ, n = अभिक्रिया की कोटि

3. अभिक्रिया के वेग को प्रभावित करने वाले कारक ::

(a) क्रियाकारकों की सान्द्रता :-

क्रियाकारकों की सान्द्रता रासायनिक अभिक्रिया के वेग के समानुपाती होती है अर्थात् सान्द्रता बढ़ाने या घटाने पर क्रमशः अभिक्रिया का वेग भी बढ़ता व घटता है।

क्रियाकारकों की सान्द्रता \propto अभिक्रिया का वेग

(b) क्रियाकारकों का पृष्ठीय क्षेत्रफल :-

पृष्ठीय क्षेत्र में वृद्धि के साथ क्रियाकारकों पर बाह्य या अन्य अणुओं से टक्कर की दर बढ़ती है जिससे अभिक्रिया का वेग भी बढ़ता है।

(c) उत्प्रेरक की उपस्थिति :-

उत्प्रेरक अभिक्रिया वेग को बढ़ा देते हैं लेकिन साम्यावस्था को प्रभावित नहीं करते हैं क्योंकि अग्र तथा प्रतीप दोनों अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जा समान रूप से घटती है।

उत्प्रेरक के अभिलक्षण :-

(i) रासायनिक अभिक्रिया की समाप्ती पर उत्प्रेरक रासायनिक रूप से अपरिवर्तित रहता है लेकिन भौतिक अवस्था बदल सकती है।

जैसे KClO_3 के विघटन में कणिकामय MnO_2 का प्रयोग किया जाता है लेकिन अभिक्रिया की समाप्ती पर MnO_2 चूर्ण रूप में शेष बचता है।

(ii) उत्प्रेरक कभी भी अभिक्रिया को प्रारम्भ नहीं करता है, यह केवल अभिक्रिया वेग को बढ़ा देता है।

(iii) उत्प्रेरक की अत्यन्त निम्न मात्रा भी अभिक्रिया वेग को बढ़ाने में सहायक होती है।

(iv) उत्प्रेरक अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक को प्रभावित नहीं करता, केवल साम्यावस्था जल्दी प्राप्त करने में सहायता करता है।

(v) उत्प्रेरक क्रियाफलों की प्रकृति को नहीं बदलता है।

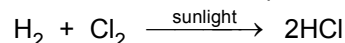
(vi) उत्प्रेरक किसी व्यक्तिगत क्रियाकारक की ऊर्जा को नहीं बदलता है अतः यह किसी भी अभिक्रिया को अधिक ऊष्माक्षेपी नहीं बना सकता।

(vii) उत्प्रेरक की क्रियाविधि कम या अधिक विशिष्ट होती है। एक अभिक्रिया का उत्प्रेरक अन्य अभिक्रिया को उत्प्रेरित नहीं कर सकता है।

(d) सौर प्रकाश या विकीरण का प्रभाव :-

कई अभिक्रियाएँ जिनका वेग विकीरणों द्वारा विशेष रूप से पराबैंगनी तथा दृश्य प्रकाश द्वारा बढ़ जाता है। इस प्रकार की अभिक्रियाओं को प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाएँ कहते हैं।

जैसे - प्रकाश संश्लेषण, फोटोग्राफी, ब्ल्यू प्रिंटिंग, प्रकाश रासायनिक संश्लेषण आदि

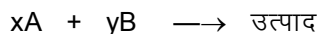


विकीरण ऊर्जा वह निश्चित ऊर्जा प्रदान करती है जो रासायनिक अभिक्रिया को आगे बढ़ाती है।

4. अभिक्रिया की कोटि ::

अभिक्रिया वेग समीकरण में क्रियाकारकों की सान्द्रता के घात के योग को जिस पर अभिक्रिया का वेग निर्भर करता है अभिक्रिया की कोटि कहते हैं।

अभिक्रिया की कोटि = अभिक्रिया वेग समीकरण में सान्द्रता की घातों का योग

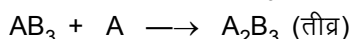
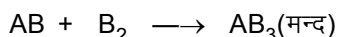
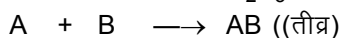
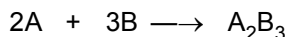


अभिक्रिया वेग नियमानुसार, दर = $[A]^x [B]^y$, अतः कुल अभिक्रिया कोटि

$$n = x + y$$

जहाँ x तथा y एकल क्रिया कारकों के सन्दर्भ में अभिक्रिया कोटि है।

(a) यदि अभिक्रिया, अभिक्रिया क्रियाविधि के रूप में दी गई है तो अभिक्रिया कोटि का निर्धारण सबसे धीमे पद से किया जाता है।

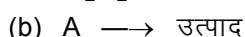
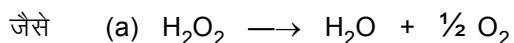


यहाँ कुल अभिक्रिया कोटि दो के बराबर हैं।

(b) अभिक्रिया की कोटि शून्य, ऋणात्मक, धनात्मक या अपूर्णाक भी संभव है।

4.1 प्रथम कोटि अभिक्रिया :-

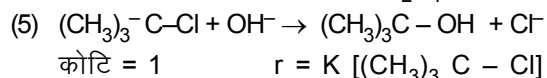
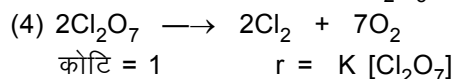
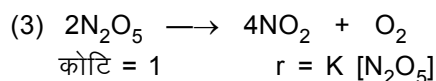
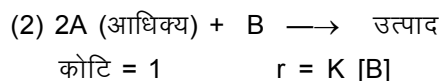
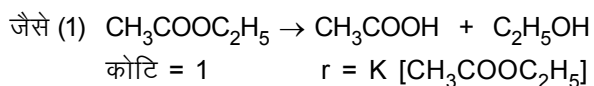
जब अभिक्रिया की दर क्रिया कारक की एकल सान्द्रता पद पर निर्भर करती है।



(c) सभी रेडियो सक्रिय अभिक्रियाएँ

अपवाद :

H_2O , H^+ , OH^- तथा आधिक्य मात्राओं को वेग निर्धारण पद में सम्मिलित नहीं किया जाता है।

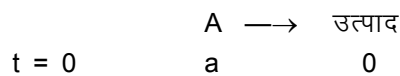


A. प्रथम कोटि अभिक्रिया वेग नियतांक का मात्राक :

$$K = (\text{sec})^{-1} \quad \Delta n = 1$$

B. प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिये वेग नियतांक :

निम्न अभिक्रिया के लिये



$$t = 0 \quad a \quad 0$$

$$t \text{ समय बाद} \quad (a - x) \quad x$$

यहाँ, 'a' A की प्रारम्भिक सान्द्रता तथा (a - x) A की 't' समय बाद की सान्द्रता है अर्थात् 'x' भाग उत्पाद में परिवर्तित हो गये। अतः समय 't' पश्चात् अभिक्रिया की दर

$$\frac{dx}{dt} \propto (a - x)$$

$$\text{या} \quad \frac{dx}{dt} = K(a - x)$$

$$\text{या} \quad \frac{dx}{(a - x)} = K \cdot dt$$

उपर्युक्त समीकरण का समाकलन करने पर

$$\int \frac{dx}{(a - x)} = \int K \cdot dt$$

$$-\log_e (a - x) = Kt + C$$

$$\text{at, } t = 0, \quad x = 0$$

$$C = -\log_e a$$

'C' का मान रखने पर

$$-\log_e (a - x) = Kt - \log_e a$$

$$\log_e a - \log_e (a - x) = Kt$$

$$\log_e \frac{a}{(a - x)} = Kt$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{(a - x)}$$

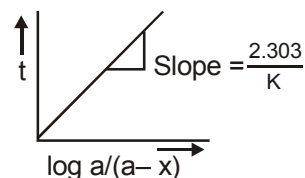
$$t = \frac{2.303}{K} \log_{10} \frac{a}{(a - x)}$$

C. ग्राफीय प्रस्तुतीकरण :

t तथा $\log \frac{a}{(a - x)}$ के मध्य का ग्राफ सीधी रेखा

प्राप्त होती है

इस ग्राफ का ढाल



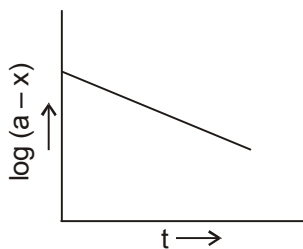
$\log(a - x)$ व समय (t) के मध्य ग्राफ के लिए

$$t = \frac{2.303}{K} \log_{10} \frac{a}{(a-x)}$$

$$t = \frac{2.303}{K} [\log_{10} a - \log_{10} (a-x)]$$

$$[\log a - \log (a-x)] = \frac{K}{2.303} t$$

$$\text{or } \log(a-x) = \frac{-K}{2.303} t + \log a$$



graph between
 $\log(a-x)$ vs. t

$$\text{slope} = \frac{-K}{2.303}$$

D. प्रथम कोटि अभिक्रिया के अर्द्ध आयु काल का

निर्धारण : - $t = t_{1/2}$; $x = \frac{a}{2}$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \log \left(\frac{a}{a - \frac{a}{2}} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \log \frac{a}{a/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \log 2$$

$$[\log 2 = 0.3010]$$

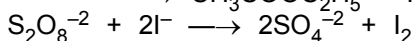
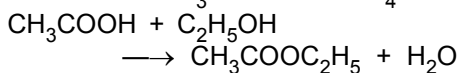
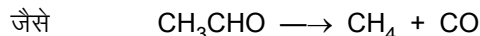
$$\therefore t_{1/2} = \frac{2.303}{K} \times 0.3010$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

प्रथम कोटि अभिक्रिया का अर्द्ध आयु काल क्रियाकारक की सान्द्रता से स्वतंत्र है।

4.2 द्वितीय कोटि अभिक्रिया :-

इस अभिक्रिया के वेग का निर्धारण दो क्रियाकारकों की सान्द्रता के परिवर्तन पर निर्भर करता है, जिनकी घातों का योग दो होता है। जैसे



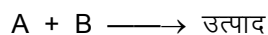
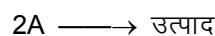
A. वेग नियतांक का मात्रक :-

$$K = \text{mol}^{1-\Delta n} \text{ lit.}^{n-1} \text{ sec}^{-1}$$

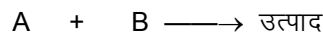
$$n = 2 \quad K = \text{mol}^{-1} \text{ lit. sec}^{-1}$$

जहाँ n = अभिक्रिया की कोटि है

B. वेग नियतांक की गणना :-



(i) जब 'A' तथा 'B' की सान्द्रता समान ली जाती है।



$$\begin{array}{l} t = 0 \quad a \quad a \quad a \\ t = t \quad (a-x) \quad (a-x) \quad x \end{array}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_2 [A] [B]$$

$$= K_2 [a-x] [a-x]$$

$$\frac{dx}{dt} = K_2 [a-x]^2$$

उपर्युक्त समीकरण का समाकलन करने पर -

$$\int \frac{dx}{[a-x]^2} = \int K_2 dt$$

$$\frac{1}{(a-x)} = K_2 t + C$$

$$\text{at } t = 0 \quad ; \quad x = 0$$

$$C = 1/a$$

उपर्युक्त समीकरण में 'C' का मान रखने पर -

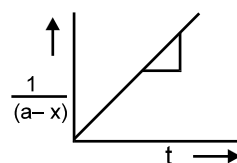
$$K_2 t = \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a}$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$$

$$t = \frac{1}{K_2} \left(\frac{x}{a(a-x)} \right)$$

C. ग्राफीय प्रस्तुतीकरण :-

t तथा $\frac{1}{(a-x)}$ के मध्य ग्राफ -



$$\text{ढाल} = K_2$$

ढाल हमेशा धनात्मक (+) होगा

D. द्वितीय कोटि अभिक्रिया का अर्द्ध आयु-काल का निर्धारण :-

$$t = t_{1/2} \text{ पर } ; x = \frac{a}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2} \left(\frac{\frac{a}{2}}{a \times (a - \frac{a}{2})} \right)$$

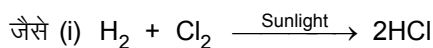
$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 a}$$

द्वितीय कोटि अभिक्रिया का अर्द्ध आयु-काल क्रियाकारक की सान्द्रता पर निर्भर करता है।

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a}$$

4.3 शून्य कोटि अभिक्रिया (Zero order reaction) :-

अभिक्रियाएँ जिनकी दर सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती हैं या जिनमें क्रियाकारकों की सान्द्रता समय के साथ अपरिवर्तित रहती है, शून्य कोटि अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।



(ii) कनक सतह पर HI का वियोजन

(iii) एसीटोन तथा ब्रोमीन के मध्य अभिक्रिया

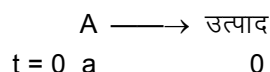
A. वेग नियतांक का मात्रक :-

$$K = \frac{\text{mole}}{\text{lit. sec.}}$$

अभिक्रिया वेग का मात्रक = वेग नियतांक का मात्रक

B. वेग नियतांक की गणना :-

निम्न अभिक्रिया के लिये



$$\frac{dx}{dt} = K [A]^0$$

$$\frac{dx}{dt} = K$$

$$dx = K \cdot dt$$

उपर्युक्त अभिक्रिया का समाकलन करने पर

$$\int dx = \int K \cdot dt$$

$$x = Kt + C$$

at t = 0 ; x = 0

$$C = 0$$

$$x = Kt$$

अभिक्रिया की दर (वेग) क्रियाकारकों की सान्द्रता से स्वतंत्र होती है।

C. शून्य कोटि अभिक्रिया की अर्द्ध-आयु-काल का निर्धारण :-

$$\text{At } t = t_{1/2}; x = \frac{a}{2}$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2K}$$

या $t_{1/2} \propto a$

अर्द्ध-आयु-काल क्रियाकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रता के समानुपाती होता है।

Examples based on

अभिक्रिया की कोटि पर आधारित

उदा.4 N_2O_5 के विघटन का प्रथम कोटि दर नियतांक 6.2×10^{-4} सैकण्ड⁻¹ है तो इस विघटन की अर्द्ध-आयु-काल सैकण्ड में होगी -

- (A) 1117.74 सैकण्ड (B) 117.74 सैकण्ड
(C) 1177.74 सैकण्ड (D) कोई नहीं

(उत्तर. A)

हल. हम जानते हैं कि प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिये

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{0.693}{6.2 \times 10^{-4}} = 1117.74 \text{ सैकण्ड}$$

उदा.5 $30^\circ C$ पर CCl_4 में विलेय पदार्थ के विघटन की अर्द्ध-आयु-काल 2.5 घण्टे है। 10 घण्टे बाद कितना पदार्थ बचेगा। यदि पदार्थ का प्रारम्भिक भार 160 gm हो -

- (A) 20 gm (B) 30gm
(C) 40 gm (D) 10 gm

(उत्तर. D)

हल. अर्द्ध आयुकालों की संख्या

$$= \frac{\text{Total time}}{\text{Time of one half life period}}$$

$$= \frac{10}{2.5} = 4$$

हम जानते हैं कि 'n' अर्द्ध-आयु-कालों बाद बची

$$\text{मात्रा} = (1/2)^n \times \text{प्रारम्भिक मात्रा}$$

$$= (1/2)^4 \times 160$$

$$= \frac{160}{2 \times 2 \times 2 \times 2} = 10 \text{ gm}$$

उदा.6 एक प्रथम कोटि अभिक्रिया डेसी मोलर विलयन से शुरू होती है। 8 मिनट 20 सैकण्ड बाद इसकी सान्द्रता $M/100$ प्राप्त होती है। अभिक्रिया के वेग नियतांक की गणना करो -

- (A) $4.6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$
 (B) $16.6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$
 (C) $24.6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$
 (D) $40.6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (उत्तर. A)

हल. यहाँ $a = 0.1 \text{ M}$

$$a - x = \frac{M}{100} = 0.01 \text{ M}$$

$$t = 8 \text{ मिनट } 20 \text{ सैकण्ड} \\ = 500 \text{ सैकण्ड}$$

प्रथम कोटि अभिक्रिया समीकरण में मान रखने पर

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \\ = \frac{2.303}{500} \log \frac{0.1}{0.01} \\ = \frac{2.303}{500} \log 10 \\ = \frac{4.606}{1000} \times 1 \\ = 4.6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

उदा.7 87.5% रेडियो सक्रिय पदार्थ का 40 मिनट में विघटन होता है तो पदार्थ की अर्द्ध-आयु क्या है -

- (A) 13.58 मिनट (B) 135.8 मिनट
 (C) 1358 मिनट (D) कोई नहीं

(उत्तर. A)

हल. संगत मान रखकर K का निर्धारण

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \\ = \frac{2.303}{40} \log \frac{a}{a-0.875a}$$

$$= \frac{2.303}{40} \log \frac{a}{0.125a}$$

$$= \frac{2.303}{40} \log 8$$

$$= 0.051 \text{ min}^{-1}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{0.693}{K} \\ = \frac{0.693}{0.051} = 13.58 \text{ मिनट}$$

उदा.8 दो क्रियाकारकों युक्त द्वितीय कोटि की अभिक्रिया प्रत्येक क्रियाकारक की 0.1 m सान्द्रता से शुरू होती है। 500 सैकण्ड में यह 20% पूर्ण होती है तो 60% पूर्ण होने में कितना समय लगेगा -

- (A) 5000 सैकण्ड (B) 3000 सैकण्ड
 (C) 2000 सैकण्ड (D) 4000 सैकण्ड

(उत्तर. B)

हल. $K_2 = \frac{1}{t} \times \frac{x}{a(a-x)}$

जब $a = 0.1$ है तो 20% पूर्ण होने पर 'x' का मान प्रारम्भिक सान्द्रता के मान ($a = 1$) का 20% होगा i.e. $a = 0.1$

$$\therefore x = \frac{20}{100} \times 0.1 = 0.02$$

$$K_2 = \frac{1}{500} \times \frac{0.02}{0.1(0.1-0.02)} = \frac{1}{200}$$

60% पूर्ण होने के लिये,

$$x = \frac{60}{100} \times 0.1 = 0.06$$

$$K_2 = \frac{1}{t} \times \frac{0.06}{0.1(0.1-0.06)}$$

$$\text{या } \frac{1}{200} = \frac{1}{t} \times \frac{0.06}{0.1(0.1-0.06)}$$

$$\text{या } t = 3000 \text{ sec.}$$

5. अभिक्रिया कोटि का निर्धारण ::

5.1 समाकलित वेग समीकरण में प्रतिस्थापन विधि :

- यह विधि समाकलन वेग समीकरण में a , x तथा t के विभिन्न समुच्चयों का प्रयोग कर सकती है।
- K का मान निर्धारित करते हैं तथा विभिन्न a , x तथा t के समुच्चयों के साथ मिलान (जॉच) करते हैं।
- यदि K का मान स्थिर है तो प्रयोग की गई समीकरण ही अभिक्रिया की कोटि होती है।
- यदि सभी क्रियाकारक समान मोलर सान्द्रता के हैं तो बल गति की समीकरण निम्न है -

$$K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{(a-x)}$$

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिये

$$K = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a} - \frac{1}{a-x} \right]$$

द्वितीय कोटि अभिक्रिया के लिये

$$K = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

तृतीय कोटि अभिक्रिया के लिये

5.2 अर्द्ध आयु विधि :

यह विधि केवल उसी समय लागू होती है जब वेग नियम केवल एकल सान्द्रता के पद में प्रयुक्त होता है।

$$t_{1/2} \propto a^{1-n}$$

$$t_{1/2} = k' a^{1-n}$$

$$\log t_{1/2} = \log k' + (1-n) \log a$$

$\log t_{1/2}$ तथा $\log a$ के मध्य का वक्र सीधी रेखा में प्राप्त होता है जिसका स्लोप $(1-n)$ है।

स्लोप के निर्धारण द्वारा हम कोटि n ज्ञात कर सकते हैं। यदि विभिन्न सान्द्रता पर अर्द्ध आयु दी गई हैं,

$$(t_{1/2}) \propto \frac{1}{a_1^{n-1}}, (t_{1/2}) \propto \frac{1}{a_2^{n-1}}, \frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

$$\log_{10} (t_{1/2})_1 - \log_{10} (t_{1/2})_2 = (n-1) [\log_{10} a_2 - \log_{10} a_1]$$

$$n = 1 + \frac{\log_{10}(t_{1/2})_1 - \log_{10}(t_{1/2})_2}{(\log_{10} a_2 - \log_{10} a_1)}$$

5.3 ग्राफीय विधि (Graphical method) :

यह विधि संगत दर पर आधारित है जिसका कि उपयोग किया गया है।

यदि $(a-x)$ तथा t के मध्य ग्राफ सीधी रेखा है तो अभिक्रिया प्रथम कोटि की है।

यदि $\frac{1}{(a-x)}$ तथा t के मध्य ग्राफ सीधी रेखा है तो अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है।

यदि $\frac{1}{(a-x)^2}$ तथा t के मध्य ग्राफ सीधी रेखा है तो अभिक्रिया तृतीय कोटि की है।

सामान्य रूप से यदि $\frac{1}{(a-x)^{n-1}}$ तथा t के मध्य का ग्राफ सीधी रेखा में है तो अभिक्रिया n वें कोटि की होगी।

5.4 वाण्ट-हॉफ अवकलन विधि :-

इस विधि में प्रत्येक क्रिया कारक के सन्दर्भ में अभिक्रिया कोटि ज्ञात की जाती है -

अभिक्रिया के लिये



$$\text{दर नियम } \frac{dx}{dt} = k [A]^p [B]^q$$

यदि 'B' की सान्द्रता को स्थिर रखा जाता है तो नया वेग

$$\text{नियतांक } k^1 = k [B]^q \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k' [A]^p$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = k_1 [A_1]^p = R_1$$

$$\text{यदि } \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = k_1 [A_2]^p = R_2$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \left[\frac{A_1}{A_2}\right]^p$$

$$\log_{10} \frac{R_1}{R_2} = p \log \left[\frac{A_1}{A_2}\right]$$

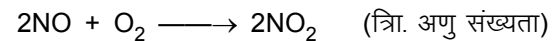
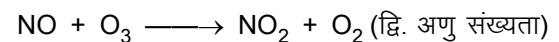
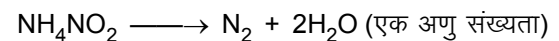
$$\log \left(\frac{R_1}{R_2}\right) \text{ तथा } \log \left(\frac{A_1}{A_2}\right) \text{ के मध्य खींचा गया आलेख}$$

सीधी रेखा में स्लोप $-P$ युक्त होता है।

6. अणुसंख्यता या आणविकता ::

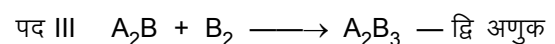
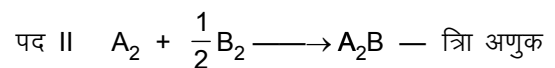
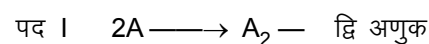
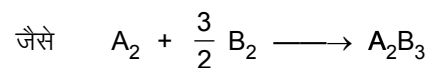
- (a) मूल रासायनिक अभिक्रिया में उपस्थित कुल मोल या परमाणु या आयन या अणु या क्रियाकारी स्पीशीज की संख्या उस अभिक्रिया की अणु संख्यता कहलाती है। या सन्तुलित रासायनिक अभिक्रिया में उपस्थित कुल क्रियाकारक अणुओं की संख्या को अणु संख्यता कहते हैं।

उदाहरणार्थ



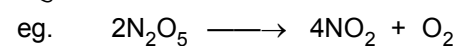
- (b) अभिक्रिया की अणुसंख्यता कभी भी शून्य, ऋणात्मक या अपूर्णाक नहीं हो सकती है।

- (c) अभिक्रिया की अणुसंख्यता क्रियाविधि के द्वारा दी जाती है।



आभासी-एकाणुक अभिक्रिया :

वे अभिक्रियाएँ जिनकी अभिक्रिया कोटि एक जबकि अणुसंख्यता 2 या अधिक होती है।



कोटि = 1

अणु संख्यता = 2

6.1 अणु संख्यता तथा अभिक्रिया कोटि में अन्तर

S.No.	Molecularity	Order of Reaction
1	It is the number of molecules of reactants concentration terms taking part in elementary step of a reaction.	It is sum of power raised on the rate expression
2	Molecularity is a theoretical value and is derived from mechanism	Order of a reaction is an experiment value derived from rate expression
3	Molecularity can neither be zero nor fraction	Order of a reaction can be zero fractional for integer.
4	It is assigned for each step of mechanism separately.	Order of a reaction may have negative value.
5	It is assigned for each step of mechanism separately.	It is assigned for overall reaction.
6	It is independent of pressure and temperature	It depends upon pressure and temperature.

7. अभिक्रिया वेग के सिद्धान्त ::

7.1 संघट्ट सिद्धान्त :-

A. संघट्ट आवृत्ति (Z) :-

क्रियाकारी अणुओं के मध्य प्रति सैकण्ड प्रति इकाई आयतन संघट्टों की संख्या को संघट्ट आवृत्ति कहते हैं।

$$\therefore Z = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 u_{av} (N^*)^2$$

जहाँ σ = टक्कर का व्यास

$$u_{av} = \text{औसत वेग} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

N^* = प्रति इकाई आयतन में अणुओं की संख्या

$$\therefore Z \propto \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \text{ or } \therefore Z \propto \sqrt{T}$$

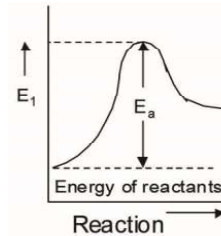
अर्थात् संघट्ट आवृत्ति (Z) परम ताप (T) के वर्गमूल के समानुपाती होती है अर्थात् ताप में वृद्धि के साथ क्रियाकारी अणु का औसत वेग बढ़ता है। परिणाम स्वरूप प्रति समय (Z) पर टक्करों संख्या पर बढ़ती है।

B. प्रभावी संघट्ट (Effective Collisions) :-

क्रियाकारी अणुओं के बीच का वह संघट्ट जो उत्पाद में सम्पन्न होता है प्रभावी संघट्ट कहलाता है।

(a) ऊर्जा अवरोध (Energy barrier) :-

क्रियाकारी अणु के लिए आवश्यक वह न्यूनतम ऊर्जा जो उसे उत्पाद में बदलने के लिये अनिवार्य है ऊर्जा अवरोध कहलाती है। यह देहली ऊर्जा भी कहलाती है।



(b) अभिविन्यास अवरोध (Orientation barrier) :-

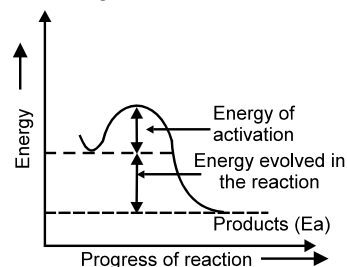
ऊर्जा अवरोध प्राप्त करने के लिये आवश्यक मध्य क्रियाकारी अणुओं के प्रभावी संघट्ट जो नया बन्ध बनाने तथा पुराना बन्ध तोड़ने के लिये आवश्यक हों अभिविन्यास अवरोध कहलाती है।

7.2 सक्रियण ऊर्जा सिद्धान्त (Activation Energy Theory)

एक अभिक्रिया के सम्पन्न होने के लिए क्रियाकारकों के अणुओं का आपस में टकराना अत्यन्त आवश्यक होता है। इन टक्करों में से सिर्फ वे टक्करें जिनकी ऊर्जा, एक निश्चित निम्नतम ऊर्जा (देहली ऊर्जा) के समान या अधिक होती है, उत्पाद का निर्माण करती है।

देहली ऊर्जा की अपेक्षा कम ऊर्जा युक्त अणुओं की टक्करों से उत्पाद नहीं बनते हैं। इसका अर्थ यह होता है कि क्रियाकारकों तथा उत्पादों के बीच एक ऊर्जा अवरोधक होता है।

जिसे क्रियाकारकों के उत्पादों में परिवर्तित होने से पहले पार करना आवश्यक होता है। इस अवरोधक को पार करने के लिए आवश्यक ऊर्जा अणुओं की गतिज ऊर्जा द्वारा दी जाती है।



क्रियाकारकों की औसत स्थितिज ऊर्जा से अधिक निम्नतम अतिरिक्त ऊर्जा, जो कि क्रियाकारको तथा उत्पादों के बीच ऊर्जा अवरोधक को पार करने में, क्रियाकारको को समर्थ बनाने के लिए प्रदान की जाती है सक्रियण ऊर्जा कहलाती है।

सक्रियण ऊर्जा

$$= [\text{देहली ऊर्जा}] - [\text{क्रियाकारको की औसत ऊर्जा}]$$

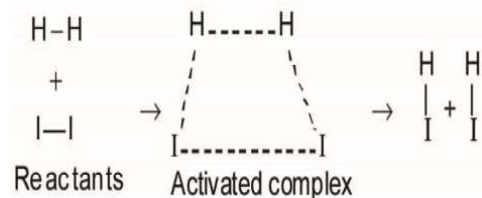
$$E_a = E_{th} - E_{\text{reactant}}$$

तीव्र अभिक्रियाओं के लिए : सक्रियण ऊर्जा निम्न होती है।

धीमी अभिक्रियाओं के लिए : सक्रियण ऊर्जा उच्च होती है।

(b) सक्रिय संकुल या संक्रमण अवस्था –

एक रासायनिक अभिक्रिया के दौरान कुछ बन्ध टूटते तथा कुछ बन्ध नये बनते हैं। बन्धों के टूटने के लिए ऊर्जा की आवश्यकता होती है, जबकि बन्धों के निर्माण में ऊर्जा मुक्त होती है। जैसे



हाइड्रोजन तथा आयोडीन की अभिक्रिया से हाइड्रोजन आयोडाइड बनने में, जब एक अणु हाइड्रोजन आयोडीन से सम्पर्क करता है तो H - H तथा I - I बन्ध टूटने तथा H - I बन्ध बनने शुरू हो जाते हैं।

प्रारम्भ में बन्धों का टूटना प्रभावी होता है तथा इसलिए तन्त्रा की ऊर्जा उच्चिष्ठ तक पहुँचने तक बढ़ती है।

इसके पश्चात् ऊर्जा कम होने लगती है क्योंकि बन्ध निर्माण का प्रक्रम प्रभावी हो जाता है तथा अन्ततः उत्पाद हाइड्रोजन आयोडाइड बनता है। उच्चिष्ठ ऊर्जा (देहली ऊर्जा)से सम्बन्धित परमाणुओं का विन्यास संक्रमण अवस्था या सक्रिय संकुल कहलाता है।

8. अभिक्रिया वेग तथा वेग स्थिरांक में अन्तर ::

S.No.	Rate of reaction	Reaction rate constant
1	Rate of reaction is called as the change in concentration of the reactant or product per unit time	Rate constant is the proportionality constant in the rate law equation. When molar concentration of reactants is taken as unity, its value is equal to rate of reaction
2	Rate of reaction varies with concentration of the reactant	Since it is proportionality constant for a particular reaction, it is independent of the concentration of the reactant.
3	Rate of reaction increases with increase in temperature	Rate constant value also varies directly with the temperature.
4	The units of rate of reaction is mole litre ⁻¹ time ⁻¹	The units of reaction rate constant depends upon the order of reaction i.e. its unit differs according to order to reaction.

9. द्रव्य-अनुपाती क्रिया नियम तथा दर/वेग नियम में अन्तर ::

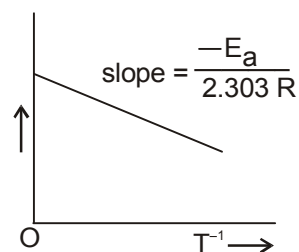
S. No.	Rate Law	Law of Mass action
1	It is an experimentally observed law.	It is a theoretical law.
2	It depends on the concentration terms on which the rate of reaction actually depends eg. for the reaction, aA + b B → Products Rate law, Rate = k[A] ^m [B] ⁿ	It is based upon the stoichiometry of the equation eg. for the reaction, aA + b B → Product Rate = k[A] ^a [B] ^b

10. वेग नियतांक को प्रभावित करने वाले कारक ::

(A) ऑरेनियस समीकरण :

वेग नियतांक में तापमान के साथ परिवर्तन ऑरेनियस समीकरण द्वारा दर्शाया जाता है।

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$



$$\log_e k = \log_e A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

जहाँ A को आवृत्ति गुणांक कहते हैं। तथा A एवं E_a ऑरेनियस पैरामीटर (parameters) कहलाते हैं।

$$\text{जब } T \rightarrow \infty, k = Ae^0 = A$$

ग्राफ (fig.) log₁₀ k तथा $\left(\frac{1}{T}\right)$ के मध्य एक सरल रेखा है।

$$\text{ढाल} = \frac{-E_a}{2.303 R}$$

$$\text{अतः } E_a = 2.303 \times R \times \text{ढाल}$$

(B) ताप का प्रभाव : -

(i) जब $\Delta H = 0$

$$\log K_1 = \log K_2$$

$K_2 = K_1$ वेग नियतांक में कोई परिवर्तन नहीं

(ii) जब $\Delta H > 0$ यह ऊष्माशोषी अभिक्रिया है

$$\text{So, } T_2 > T_1$$

$$\log K_2 > \log K_1$$

$$K_2 > K_1$$

ऊष्माशोषी अभिक्रिया में ताप बढ़ाने पर वेग नियतांक का मान भी बढ़ता है।

(iii) जब, $\Delta H < 0$ यह ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया हैं।

(b) ताप गुणांक (Temperature coefficient) : -

10°C के अन्तर के दो भिन्न विशिष्ट वेग नियतांकों के अन्तर को ताप गुणांक कहा जाता है।

$$\text{ताप गुणांक} = \frac{K \text{ at } (t+10^\circ\text{C})}{K \text{ at } t^\circ\text{C}} = \frac{K_{35^\circ\text{C}}}{K_{25^\circ\text{C}}}$$

अधिकतर अभिक्रियाओं के लिये ताप गुणांक का मान 2 या 3 प्राप्त होता है अर्थात् 10°C ताप बढ़ाने पर अभिक्रिया का वेग दो गुना या तीन गुना बढ़ जाता है।

(C) उत्प्रेरक का प्रभाव : -

धनात्मक उत्प्रेरक अभिक्रिया वेग को बढ़ा देते हैं जबकि ऋणात्मक उत्प्रेरक वेग को घटा देते हैं।

हल सहित उदाहरण

उदा.1 डाइनाइट्रोजन पेन्टाऑक्साइड निम्न प्रकार विघटित होता है -



यदि $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k' [\text{N}_2\text{O}_5]$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k'' [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k''' [\text{N}_2\text{O}_5]$$

k' , k'' तथा k''' के मध्य सम्बन्ध बताओं

(A) $\frac{k'}{2} = \frac{k''}{3} = \frac{k'''}{4}$ (B) $(k')^2 = k'' = k'''$

(C) $2k' = k'' = 2k'''$ (D) $k' = \frac{k''}{2} = 2k'''$

उत्तर. [D]

हल. दिये गये परिवर्तन के लिए

$$\frac{-d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

मान रखने पर

$$k' [\text{N}_2\text{O}_5] = \frac{1}{2} k'' [\text{N}_2\text{O}_5] = 2k''' [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\text{or } 2k' = k'' = 4k'''$$

उदा.2 अभिक्रिया $2A + B \rightarrow 2C + 3D$ में C की सान्द्रता में परिवर्तन $1.0 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ज्ञात किया गया। अभिक्रिया वेग की गणना करो।

(A) $0.05 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

(B) $0.01 \text{ mol. litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

(C) $0.5 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

(D) कोई नहीं

उत्तर

[C]

हल. $-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[D]}{dt} =$

अभिक्रिया का वेग

$$\therefore \frac{d[C]}{dt} = 1.0 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\therefore \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = -1.0 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\& \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{1}{2} \times 1$$

$$= -0.5 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\& \frac{d[D]}{dt} = \frac{3}{2} \frac{d[C]}{dt} = \frac{3}{2} \times 1$$

$$= 1.5 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\therefore \text{वेग} = \frac{1}{2} \frac{d[C]}{dt}$$

$$\therefore \text{वेग} = \frac{1}{2} \times 1 = 0.5 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

उदा.3 अभिक्रिया $3A \rightarrow$ उत्पाद के लिए, यह पाया गया कि यदि A की सान्द्रता चार गुना बढ़ायी जाये तो अभिक्रिया का वेग दुगुना हो जाता है। अभिक्रिया की कोटि की गणना करो।

(A) 1

(B) $\frac{1}{2}$

(C) 2

(D) 3

उत्तर. [B]

हल.

$$\text{वेग} = k [\text{क्रियाकारक}]^n$$

$$\text{यदि [क्रियाकारक]} = a ; \text{rate} = r_1$$

$$\text{यदि [क्रियाकारक]} = 4a ; \text{rate} = 2r_1$$

$$\Rightarrow r_1 = k [4a]^n$$

$$2r_1 = k [4a]^n$$

$$\therefore \frac{1}{2} = \left[\frac{4}{1} \right]^n$$

$$\therefore n = \frac{1}{2}$$

उदा.4 एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया 50% पूर्ण होने में 69.3 मिनट लेती है। 80% पूर्ण होने में कितना समय लगेगा।

(A) 160.97 मिनट

(B) 170.97 मिनट

(C) 150.97 मिनट

(D) 0 मिनट

उत्तर. [A]

हल.

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{69.3}$$

$$\text{now } k = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{20}$$

$$t_{80\%} = \frac{2.303}{0.693} \times 69.3 \log 5$$

$$t_{80\%} = 160.97 \text{ minute}$$

उदा.5 अभिक्रिया $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ की सान्द्रता में 5 सेकण्ड में $20 \times 10^{-3} \text{ mol litre}^{-1}$ की वृद्धि दर्शाती है। NO_2 के दृश्य होने के वेग की गणना करें।

(A) $2 \times 10^{-3} \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

(B) $4 \times 10^{-3} \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

(C) $1 \times 10^{-3} \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

(D) कोई नहीं

उत्तर.[B]

हल.

NO_2 की सान्द्रता में वृद्धि = $20 \times 10^{-3} \text{ mol litre}^{-1}$;
लिया गया समय = 5 sec

$$\therefore \text{NO}_2 \text{ के उपस्थित होने का वेग} = \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$= \frac{20 \times 10^{-3}}{5}$$

$$= 4 \times 10^{-3} \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

उदा.6 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ अभिक्रिया के लिये, NO_2 की सान्द्रता 6 सैकण्ड में 2.4×10^{-2} मोल ली.⁻¹ बढ़ जाती है तो NO_2 के बनने तथा N_2O_5 के विघटन की दर ज्ञात करो -

- (A) 4×10^{-3} मोल ली.⁻¹ सैकण्ड⁻¹,
 2×10^{-3} मोल ली.⁻¹ सैकण्ड⁻¹
 (B) 2×10^{-3} मोल ली.⁻¹ सैकण्ड⁻¹,
 4×10^{-3} मोल ली.⁻¹ सैकण्ड⁻¹
 (C) 3×10^{-3} मोल ली.⁻¹ सैकण्ड⁻¹,
 3×10^{-3} मोल ली.⁻¹ सैकण्ड⁻¹
 (D) इनमें से कोई नहीं

उत्तर. [A]

हल. अभिक्रिया का वेग, $-\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$
 चूँकि, NO_2 उत्पाद है अतः $t = 0$ समय पर इसकी सान्द्रता शून्य होगी।

∴ NO_2 के उत्पादन की दर,

$$\text{अर्थात् } \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{2.4 \times 10^{-2}}{6}$$

$$= 4 \times 10^{-3} \text{ mol lit}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$\text{अतः अभिक्रिया की दर} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$= \frac{4 \times 10^{-3}}{4} \text{ mol lit}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$= 1 \times 10^{-3} \text{ mol lit}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

∴ N_2O_5 के विघटन की दर,

$$\text{अर्थात् } \frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = 2 \times \text{अभिक्रिया की दर}$$

$$= 2 \times 1 \times 10^{-3} \text{ mol lit}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$= 2 \times 10^{-3} \text{ mol lit}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

उदा.7 $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$, अभिक्रिया में, O_3 के निर्माण की दर 0.04 मोल ली.⁻¹ सै०⁻¹ है तो O_2 के अदृश्यता की दर ज्ञात करो-

- (A) 0.04 मोल ली.⁻¹ सै०⁻¹
 (B) 0.08 मोल ली.⁻¹ सै०⁻¹
 (C) 0.10 मोल ली.⁻¹ सै०⁻¹
 (D) 0.06 मोल ली.⁻¹ सै०⁻¹

उत्तर. [D]

$$\text{हल. } \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 0.04 \text{ मोल ली.}^{-1} \text{ सै०}^{-1}$$

$$\text{हम जानते हैं कि, दर} = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt}$$

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{3}{2} \times \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{3}{2} \times 0.04$$

$$= 0.06 \text{ mol lit}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

उदा.8 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 900K पर अभिक्रिया में निम्न मान प्राप्त होते हैं।

Initial pressure of NO (atm)	Initial pressure of H ₂ (atm)	Rate
0.15	0.40	0.02
0.075	0.40	0.005
0.150	0.02	0.10

तो अभिक्रिया वेग नियम व कोटि का मान होगा -

(A) $k[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2 [\text{P}_{\text{H}_2}]^1, 3$

(B) $k[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2 [\text{P}_{\text{H}_2}]^1, 2$

(C) $k[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2 [\text{P}_{\text{H}_2}]^1, 1$

(D) $k[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2 [\text{P}_{\text{H}_2}]^1, 0$

उत्तर. [A]

हल. दाब के सन्दर्भ में वेग नियम समीकरण

$$\text{वेग} = k[\text{P}_{\text{NO}_2}]^m [\text{P}_{\text{H}_2}]^n$$

वेग नियम समीकरण में मान रखने पर

(i) $0.02 = (0.15)^m [0.4]^n$

(ii) $0.005 = (0.075)^m [0.4]^n$

(iii) $0.10 = (0.5)^m [0.2]^n$

समीकरण (i) को (ii) से भाग देने पर

$$\frac{0.02}{0.005} = \frac{k[0.15]^m [0.4]^n}{k[0.075]^m [0.4]^n}$$

or $4 = [2]^m$ ∴ $m = 2$

समीकरण (i) को (iii) से भाग देने पर

$$\frac{0.02}{0.01} = \frac{k[0.15]^m [0.4]^n}{k[0.15]^m [0.2]^n}$$

$2 = (2)^n$ ∴ $n = 1$

वेग नियम, $r = k[\text{P}_{\text{NO}_2}]^2 [\text{P}_{\text{H}_2}]^1$

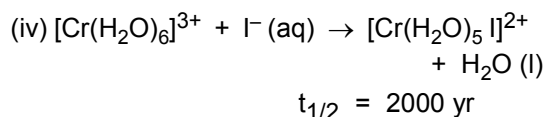
अभिक्रिया की कोटि = $2 + 1 = 3$

उदा.9 निम्न अभिक्रिया की अर्द्ध आयु काल (समय) है

(i) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $t_{1/2} = 10^{-12} \text{ sec.}$

(ii) $\text{N}_2\text{O}_5(\text{aq}) \xrightarrow{328 \text{ K}} 2\text{NO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$
 $t_{1/2} = 89 \text{ min.}$

(iii) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$
 $t_{1/2} = 1000 \text{ days}$



कौनसी अभिक्रिया का वेग (a) तीव्र (b) मन्द (c) माध्यमिक है।

- (A) i, iv, (ii, iii) (B) i, ii, (iii, iv)
(C) i, iii, (iv, ii) (D) i, ii, (iv, iii) उत्तर. [A]

हल. अर्द्ध आयु समय अभिक्रिया के वेग का मापक है। अर्द्ध आयु समय जितना कम होगा अभिक्रिया उतनी ही तीव्र होगी अतः अभिक्रिया (i) तीव्र अभिक्रिया है। अभिक्रिया (iv) मन्द तथा (ii) तथा (iii) माध्यमिक अभिक्रियाएँ हैं।

उदा.10 प्रथम कोटि अभिक्रिया $A \rightarrow$ उत्पाद, में a तथा $(a-x)$ का अनुपात 60 मिनट बाद 8 पाया गया। प्रति मिनट अभिक्रिया करने वाले A के मोलो की संख्या में अभिक्रिया का वेग ज्ञात करो। यदि इसकी सान्द्रता 0.1 मोल ली.^{-1} है -

- (A) $5.566 \times 10^{-3} \text{ मोल लीटर}^{-1} \text{ मिनट}^{-1}$
(B) $3.466 \times 10^{-3} \text{ मोल लीटर मिनट}$
(C) $4.366 \times 10^{-3} \text{ मोल लीटर}^{-1} \text{ मिनट}^{-1}$
(D) $3.466 \times 10^{-3} \text{ मोल लीटर}^{-1} \text{ मिनट}^{-1}$ उत्तर. [D]

हल.
$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{60} \log 8$$

$$= 3.466 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

अभिक्रिया का वेग,
$$\frac{dx}{dt} = K[A]$$

$$= 3.466 \times 10^{-2} \times 0.1$$

$$= 3.466 \times 10^{-3} \text{ mole litre}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

उदा.11 NO तथा H_2 की अभिक्रिया में यह निरीक्षण किया गया कि 500 mm पर गैसों का तुल्य आण्विक मिश्रण (equi molecular mixture) 100 सैकण्ड में आधा बदल जाता है। दूसरे प्रयोग में प्रारम्भिक दाब 250 mm, पर आधी अभिक्रिया 200 सैकण्ड में बदल जाती है तो अभिक्रिया की कोटि ज्ञात करो -

- (A) 1 (B) 2
(C) 3 (D) 4 उत्तर. [B]

हल. चूँकि, $t_{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$, So $\frac{t_1}{t_2} = \left[\frac{a_2}{a_1} \right]^{n-1} = \left[\frac{p_2}{p_1} \right]^{n-1}$

जहाँ $p_1 = 500 \text{ mm}$, $p_2 = 250 \text{ mm}$,
 $t_1 = 100 \text{ sec}$, $t_2 = 200 \text{ sec}$.

अतः
$$\frac{100}{200} = \left[\frac{250}{500} \right]^{n-1}$$

or $n = 2$

i.e. अभिक्रिया की कोटि = 2nd

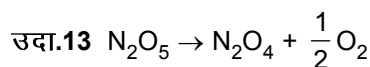
उदा.12 $A+B \rightarrow$ उत्पाद, अभिक्रिया की बल गतिकी का अध्ययन 25°C पर निम्न आँकड़े देता है -

प्रयोग	[A]	[B]	d [उत्पाद]dt
1	1.0	0.15	4.20×10^{-6}
2	2.0	0.15	8.40×10^{-6}
3	1.0	0.20	5.60×10^{-6}

वेग नियम ज्ञात करो -

- (A) $K[A]$ (B) $K[B]$
(C) $K[A][B]$ (D) कोई नहीं उत्तर. [3]

हल. A की सान्द्रता दुगुनी करने पर वेग दो गुना बदल जाता है। B की सान्द्रता $4/3$ गुना बढ़ाने पर B का वेग भी $4/3$ गुना बढ़ जाता है अर्थात् अभिक्रिया दोनों A तथा B के सन्दर्भ में प्रथम कोटि की है अतः वेग नियम = $K[A][B]$.



N_2O_5 के 27°C तथा 67°C पर विघटन के लिए वेग नियतांक क्रमश 3.50×10^{-5} तथा 5×10^{-3} है। सक्रियण उर्जा की गणना करो -

- (A) 14.8 k Cal/Mol (B) 24.8 k Cal/Mol
(C) 28.8 k Cal/Mol (D) 34.8 k Cal/Mol

(उत्तर. C)

हल. दिया है

$k_2 = 5 \times 10^{-3}$, $T_2 = 67 + 273 = 340 \text{ K}$
 $k_1 = 3.50 \times 10^{-5}$, $T_1 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$
 $R = 2 \times 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\therefore \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 \times R} \times \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$2.303 \log \frac{5 \times 10^{-3}}{3.5 \times 10^{-5}}$$

$$= \frac{E_a}{R} \left[\frac{340 - 300}{340 \times 300} \right]$$

$$= 25 \text{ k Cal/Mol.}$$

उदा.14 एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया $A \rightarrow B$ की सक्रियण ऊर्जा 'A' के 17kJ प्रति मोल है। अभिक्रिया की ऊष्मा 40 kJ है। प्रतीप अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा की गणना करो (B \rightarrow A) –
 (A) 60 kJ (B) 57 kJ
 (C) 75 kJ (D) 90 kJ उत्तर [B]

हल. $A \rightarrow B$ अभिक्रिया के लिये
 सक्रियण ऊर्जा $(E_a)_f = 17 \text{ kJ}$,
 $\Delta H = - 40 \text{ kJ}$
 $\therefore \Delta H = (E_a)_f - (E_a)_b$
 $- 40 = 17 - (E_a)_b$
 $(E_a)_b = 40 + 17 = 57 \text{ kJ}$.

उदा.15 एक ऊष्माशोषी अभिक्रिया $X \rightarrow Y$ की सक्रियण ऊर्जा 175 kJ मोल⁻¹ तथा अभिक्रिया की ऊष्मा 85 kJ हैं $Y \rightarrow X$ अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा ज्ञात करो –
 (A) 70 (B) 80
 (C) 90 (D) 100

उत्तर. [C]

हल. $\Delta H = 85 \text{ kJ}$; $(E_a)_f = 175 \text{ kJ}$
 $\therefore \Delta H = (E_a)_f - (E_a)_b$
 $85 = 175 - (E_a)_b$
 $\therefore (E_a)_b = 175 - 85 = 90 \text{ kJ}$