

# रसायन विज्ञान

## अध्याय-4: रासायनिक बलगतिकी



## रासायनिक बलगतिकी

रसायन विज्ञान की वह शाखा जिसके अंतर्गत रासायनिक अभिक्रियाओं की दर, अभिक्रियाओं की क्रियाविधि एवं अभिक्रियाओं को प्रभावित करने वाले कारक आदि का अध्ययन किया जाता है उसे रासायनिक बलगतिकी कहते हैं।

### ताप गुणांक

किसी रासायनिक अभिक्रिया में  $10^{\circ}\text{C}$  ताप में वृद्धि करने पर अभिक्रिया के वेग स्थिरांक में लगभग दोगुनी वृद्धि हो जाती है।

यदि  $t^{\circ}\text{C}$  ताप पर अभिक्रिया का वेग स्थिरांक  $k_t$  तथा  $10^{\circ}\text{C}$  ताप पर वेग स्थिरांक  $k_{t+10}$  हो तो इनके अनुपात को ताप गुणांक कहते हैं। अर्थात्

$$\text{ताप गुणांक} = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

### देहली ऊर्जा

जब अणुओं के मध्य टक्करें होती हैं तो उनमें अभिक्रियाएं होने लगते हैं। परंतु इन अणुओं की टक्करें प्रभावी नहीं होती हैं। टक्करों को प्रभावकारी होने के लिए एक न्यूनतम ऊर्जा की आवश्यकता होती है जिसे अणुओं की देहली ऊर्जा कहते हैं।

### सक्रियण ऊर्जा

अभिकारकों की औसत ऊर्जा के अतिरिक्त वह ऊर्जा जो अभिक्रिया को संपन्न कराने में पर्याप्त होती है। एवं जिसके फलस्वरूप उत्पाद का निर्माण होता है। उसे सक्रियण ऊर्जा कहते हैं। इसे  $E_a$  से प्रदर्शित करते हैं। अर्थात्

$$\text{सक्रियण ऊर्जा} = \text{देहली ऊर्जा} - \text{अभिकारक अणुओं की ऊर्जा}$$

### रासायनिक अभिक्रिया का संघट्ट या टक्कर सिद्धांत

रासायनिक अभिक्रिया का संघट्ट सिद्धांत को साधारणतः अणुओं के बीच होने वाली टक्करों के आधार पर परिभाषित किया जा सकता है। इसलिए इसे टक्कर सिद्धांत भी कहते हैं। इसमें कुछ महत्वपूर्ण बिंदु हैं जो निम्न प्रकार से दिए गए हैं।

### इस सिद्धांत के अनुसार

1. किन्हीं दो अणुओं के मध्य अभिक्रिया होने के लिए उनमें टक्कर होना आवश्यक है।
2. अणुओं के मध्य टक्कर तभी होती है जब अणुओं की ऊर्जा, सक्रियण ऊर्जा के बराबर या उससे अधिक होती है।
3. अणुओं के बीच टक्कर होने के पश्चात सभी अणु उत्पाद में परिवर्तित नहीं होते हैं। केवल वही अणु उत्पाद बनते हैं जिनके बीच टक्कर प्रभावी होती हैं। अर्थात् जिन टक्करों से उत्पाद बनते हैं उन्हें प्रभावी टक्करें कहते हैं।
4. क्योंकि सभी अणु उत्पाद नहीं बनते हैं अतः प्रभावी टक्करों की संख्या अणुओं की कुल संख्या से कम होती है।
5. टक्कर होने पर अणुओं का एक दूसरे के सापेक्ष दिक् विन्यास अनुकूल होना चाहिए।
6. ताप बढ़ाने पर अणुओं के मध्य प्रति सेकंड होने वाली टक्करों की संख्या बढ़ जाती है जिससे अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है। अर्थात्  
अभिक्रिया का वेग  $\propto$  टक्करों की संख्या

अभिक्रिया के लिए

$X + Y = \text{उत्पाद}$

अभिक्रिया की दर =  $Z_{xy} e^{-E_a/RT}$

जहां  $Z_{xy}$  संघट्ट आवृत्ति है यह किसी विशिष्ट अभिक्रिया के लिए ही स्थिरांक होता है सभी प्रकार की अभिक्रिया के लिए नहीं होता है। तथा  $R$  = गैस नियतांक है और  $E_a$  = अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है।

संघट्ट सिद्धांत में सक्रियण ऊर्जा एवं अभिविन्यास दोनों एक साथ ही अभिक्रिया के वेग को निर्धारित करते हैं।

### प्रथम कोटि की अभिक्रिया

वह अभिक्रिया जिसकी दर, एक अभिकारक की सांद्रता के अनुक्रमानुपाती होती है कोटि की अभिक्रिया कहते हैं।

अथवा अभिक्रिया जिसकी दर एक अभिकारक की सांद्रता की प्रथम घात के समानुपाती होती है प्रथम कोटि की अभिक्रिया कहलाती है।

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए समीकरण

प्रथम कोटि की अभिक्रिया की दर समीकरण निम्न प्रकार से है।

SHIVOM CLASSES  
8696608541

A → उत्पाद

अभिक्रिया का वेग -  $\frac{dA}{dt} \propto k[A]$

$$\frac{dA}{dt} = k[A]$$

जहां k एक स्थिरांक है जिसे अभिक्रिया का दर अथवा वेग स्थिरांक कहते हैं।

$$- \frac{dA}{[A]} = k dt$$

समाकलन करने पर

$$- \int \frac{dA}{[A]} = k \int dt$$

$$- \log [A] = kt + C \quad \text{समी. ①}$$

जहां C समाकलन स्थिरांक है

यदि t = 0 पर अभिक्रिया की सांद्रता =  $[A]_0$  हो

तो समी. ① से

$$\log [A]_0 = k \times 0 + C$$

$$C = \log [A]_0$$

C का मान समी. ① में रखने पर

$$\log [A] = -kt + \log [A]_0$$

$$\log [A] - \log [A]_0 = -kt$$

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$\text{तथा } \boxed{\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt}} \quad (\text{चूंकि } \log x = e^x)$$

$$\log \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (- \text{ से गुणा})$$

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$\text{या } \boxed{k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{[A]_0}{[A]}}$$

यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक समीकरण है। तथा इसे प्रथम कोटि का गतिक समीकरण भी कहते हैं। प्रथम कोटि के वेग स्थिरांक का मात्रक प्रति सेकंड ( $\text{sec}^{-1}$ ) या प्रति मिनट होता है।

**Note -**

इस समीकरण को निम्न प्रकार से भी लिखा जा सकता है।

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

जहां  $k$  = प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक

$a$  = अभिकारक की प्रारंभिक सांद्रता

$(a - x)$  =  $t$  समय पश्चात अभिकारक की सांद्रता है।

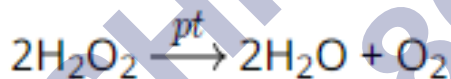
**प्रथम कोटि की अभिक्रिया के उदाहरण**

- अमोनियम नाइट्रेट का विघटन



अभिक्रिया का वेग =  $k[\text{NH}_4\text{NO}_2]$

- $\text{H}_2\text{O}_2$  की  $pt$  की उपस्थिति में क्रिया



अभिक्रिया की दर =  $k[\text{H}_2\text{O}_2]$

- $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$

दर =  $k[\text{N}_2\text{O}_5]$

**प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्ध आयु**

वह समय जिसमें अभिकारक की सांद्रता उसकी प्रारंभिक सांद्रता की आधी रह जाती है। उसे अभिक्रिया की अर्ध आयु कहते हैं। इसे  $t_{1/2}$  से प्रदर्शित करते हैं।

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} 2 \frac{a}{a/2}$$

यदि  $t$  समय के स्थान पर  $t_{1/2}$  कर दें, तो  $t$  समय पश्चात सांद्रता  $(a - x)$  की जगह  $\frac{a}{2}$  हो जाएगी। तो

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log_{10} 2 \frac{a}{a/2}$$

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log_{10} 2$$

चूंकि  $\log_{10} 2 = 0.3010$  होता है तो

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

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

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

यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया का अर्ध आयुकाल समीकरण है जहां  $k =$  वेग स्थिरांक है। इस समीकरण को प्रथम कोटि की अर्धआयु काल एवं वेग स्थिरांक के बीच संबंध भी कहते हैं।

**प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लक्षण**

- इन अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक का मात्रक प्रति सेकंड ( $\text{sec}^{-1}$ ) या प्रति मिनट होता है।

$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a-x}$$

$a =$  जहां प्रारंभिक सांद्रता

$a - x = t$  समय पश्चात सांद्रता है।

- अर्धआयु  $t_{1/2}$  तथा वेग स्थिरांक के बीच संबंध

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

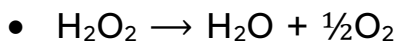
यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक है।

**अभिक्रिया की आप्विकता**

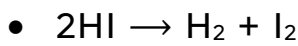
किसी रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले अभिकारकों के अणुओं की संख्या को अभिक्रिया की आण्विकता कहते हैं।

आण्विकता के आधार पर अगर अभिक्रिया में भाग लेने वाले अणुओं की संख्या 1, 2 तथा 3 है तो इन्हें क्रमशः एक-अणुक अभिक्रिया, द्वि-अणुक अभिक्रिया तथा त्रि-अणुक अभिक्रिया कहते हैं।

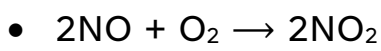
### आण्विकता के उदाहरण



इस अभिक्रिया में ऑक्सीजन का केवल एक अणु ही अभिक्रिया में भाग लेता है अतः इस अभिक्रिया की आण्विकता एक है।



इस अभिक्रिया में भाग लेने वाले अणुओं की संख्या 2 है अर्थात् एक अणु हाइड्रोजन H तथा एक अणु आयोडीन I का है जिसके फलस्वरूप अभिक्रिया की आण्विकता दो है इसे द्वि-अणुक अभिक्रिया कहते हैं।

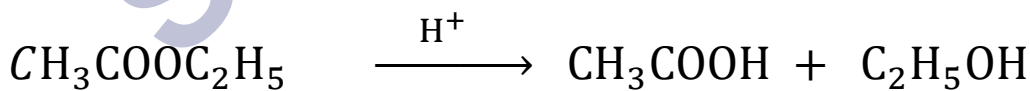


इस अभिक्रिया में तीन अणु भाग लेते हैं अतः इसे त्रि-अणुक अभिक्रिया कहते हैं।

### आभासी एक-अणुक अभिक्रिया

वह अभिक्रियाएं जिनकी कोटि एक होती है परंतु उनकी आण्विकता से एक से अधिक होती है तो उन अभिक्रियाओं को आभासी एक-अणुक अभिक्रिया कहते हैं।

### उदाहरण



इस अभिक्रिया की कोटि एक है जबकि इसकी आण्विकता दो है अर्थात् यह एक आभासी एक-अणुक अभिक्रिया है।

### अभिक्रिया की कोटि तथा आण्विकता में अंतर

क्रमांक	अभिक्रिया की कोटि	अभिक्रिया की आण्विकता
---------	-------------------	-----------------------



1	किसी अभिक्रिया की कोटि शून्य हो सकती है।	अभिक्रिया की आण्विकता कभी भी शून्य नहीं होती है।
2	कोटि को प्रयोगों द्वारा ज्ञात किया जा सकता है।	यह एक सैद्धांतिक धारणा है।
3	यह प्राथमिक एवं जटिल अभिक्रियाओं पर लागू होती है।	यह केवल प्राथमिक अभिक्रियाओं पर लागू होती है।
4	कोटि का मान ऋणात्मक भी हो सकता है।	आण्विकता का मान धनात्मक एवं पूर्णांक ही होता है ऋणात्मक कभी नहीं होता है।
5	कोटि अभिक्रियाओं की क्रियाविधि को स्पष्ट करती है।	आण्विकता से अभिक्रिया की क्रियाविधि को नहीं समझाया जा सकता है।

## शून्य कोटि की अभिक्रिया

वह अभिक्रिया जिसकी दर अभिकारकों की सांद्रताओं पर निर्भर नहीं करती है। अर्थात् वह अभिक्रिया जिसकी दर अभिकारकों की सांद्रता की शून्य घात के अनुक्रमानुपाती होती है। उसे शून्य कोटि की अभिक्रिया कहते हैं। शून्य कोटि की अभिक्रिया में अभिकारकों की सांद्रता परिवर्तित करने पर वेग के मान में कोई परिवर्तन नहीं होता है।

माना किसी अभिक्रिया के लिए

$A \longrightarrow$  उत्पाद

तो अभिक्रिया का वेग  $\propto [A]^0$

यही शून्य कोटि की अभिक्रिया है।

तो  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$

जहां  $k$  एक स्थिरांक है जिसे अभिक्रिया का वेग स्थिरांक कहते हैं।

तो चूंकि  $[A]^0 = 1$

$-d[A] = kdt$

समाकलन करने पर

$\int d[A] = k \int dt$

$-[A] = kt + C$  समी. ①

जहां  $C$  समाकलन स्थिरांक है

चूंकि जब  $t = 0$  तो  $[A] = [A]_0$

अर्थात् समी. ① से

$-[A]_0 = k \times 0 + C$

$C = -[A]_0$

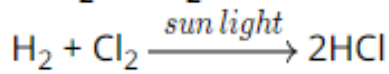
अतः  $C$  का मान समी. ① में रखने पर

$-[A] = ky + (-[A]_0)$

$$k = \frac{1}{t}([A]_0 - [A])$$

इसे शून्य कोटि की अभिक्रिया का समाकलित वेग समीकरण कहते हैं।

## शून्य कोटि की अभिक्रिया के उदाहरण

1. H<sub>2</sub> की Cl<sub>2</sub> से क्रिया

$$\text{वेग} = k[\text{H}_2]^0[\text{Cl}_2]^0$$

$$\text{वेग} = k$$

## 2. ब्रोमीन की एसीटोन से क्रिया



$$\text{वेग} = k[\text{Br}_2]^0[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^0$$

$$\text{वेग} = k$$

3. प्लैटिनम की उपस्थिति में NH<sub>3</sub> का विघटन

$$\text{वेग} = k[\text{NH}_3]^0$$

$$\text{वेग} = k$$

जहां  $k$  वेग स्थिरांक है।

## शून्य कोटि की अभिक्रिया के वेग स्थिरांक का मात्रक

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए

$$\text{वेग} = k[\text{A}]^0$$

$$\text{या वेग} = k$$

अतः शून्य कोटि की अभिक्रिया के वेग स्थिरांक का मात्रक मोल/ लीटर-सेकंड होता है एवं इसे वायुमंडल/ सेकंड से भी व्यक्त कर सकते हैं।

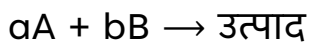
## शून्य कोटि की अभिक्रिया के लक्षण

1. इन अभिक्रियाओं का वेग स्थिरांक व्यंजक  $k = \frac{x}{t}$  होता है।
2. इन अभिक्रियाओं के लिए वेग स्थिरांक का मात्रक मोल/लीटर-सेकंड होता है।
3. शून्य कोटि की अभिक्रिया का समाकलित वेग समीकरण  
 $k = \frac{1}{t} ([A]_0 - [A])$  होता है।
4. इस अभिक्रिया की अर्ध-आयु अभिकारक की प्रारंभिक सांद्रता के समानुपाती होती है अर्थात्  
 $t_{1/2} \propto [A]_0$

## वेग नियम

वेग नियम के अनुसार, अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की मोलर सांद्रता के गुणनफल के अनुक्रमानुपाती होता है।

यदि किसी अभिक्रिया के लिए



माना अभिक्रिया का वेग A की सांद्रता की घात p तथा B की सांद्रता की घात q पर निर्भर करता है। तो

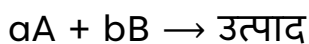
$$\text{अभिक्रिया का वेग} \propto [A]^p[B]^q$$

$$\text{अभिक्रिया का वेग} = k[A]^p[B]^q$$

इस समीकरण को ही अभिक्रिया का वेग नियम कहते हैं। जहां k वेग स्थिरांक है।

## वेग स्थिरांक

किसी अभिक्रिया के लिए



चूंकि अभिक्रिया की दर, अभिकारकों के गुणनफल के समानुपाती होती है। अतः

$$\text{अभिक्रिया की दर} \propto [A]^a[B]^b$$

$$\text{तथा अभिक्रिया का दर} = k[A]^a[B]^b$$

जहां k एक स्थिरांक है। जिसे वेग स्थिरांक कहते हैं।

माना  $[A] = 1$ ,  $[B] = 1$  मोल/ लीटर हो तो

अभिक्रिया का दर =  $k$

अर्थात् अभिकारकों की सांद्रता 1 मोल/ लीटर हो तो अभिक्रिया की दर को ही वेग स्थिरांक कहते हैं। उपरोक्त सूत्र ही वेग स्थिरांक का सूत्र है।

### वेग स्थिरांक का मात्रक

वेग स्थिरांक का मात्रक अभिक्रिया की कोटि पर निर्भर करता है। वेग स्थिरांक का मात्रक (मोल-लीटर<sup>-1</sup>)<sup>1-n</sup> सेकंड<sup>-1</sup> होता है। एवं इसका मात्रक (वायुमंडल)<sup>1-n</sup> सेकंड<sup>-1</sup> भी होता है।

### वेग स्थिरांक ताप बढ़ाने पर

वेग स्थिरांक ताप बढ़ाने पर बढ़ता है यदि किसी रसायनिक अभिक्रिया का ताप 10°C बढ़ा दिया जाए तो वेग स्थिरांक दोगुना हो जाता है।

### अभिक्रिया के वेग एवं वेग स्थिरांक में अंतर

क्रमांक	अभिक्रिया का वेग	वेग स्थिरांक
1	अभिक्रिया का वेग ताप बढ़ाने पर बढ़ता है।	वेग स्थिरांक भी ताप बढ़ाने पर बढ़ता है।
2	अभिक्रिया के वेग का मात्रक मोल/लीटर-सेकंड होता है।	वेग स्थिरांक का मात्रक अभिक्रिया की कोटि पर निर्भर करता है।
3	अभिक्रिया का वेग, अभिक्रिया की प्रगति के प्रारंभ में घटता है।	वेग स्थिरांक का मान स्थिर रहता है यह प्रगति पर निर्भर नहीं करता है।

### अभिक्रिया का वेग (दर)

इकाई समय में अभिकारक या उत्पाद की सांद्रता में होने वाले परिवर्तन की दर को रसायनिक अभिक्रिया की दर या अभिक्रिया का वेग कहते हैं।

यदि  $\Delta T$  समय अंतराल में अभिकारक या उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन  $\Delta C$  हो तो

अभिक्रिया का वेग =  $\frac{\text{अभिकारक/उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन}}{\text{समय में परिवर्तन}}$

$$\Delta R = \frac{\Delta C}{\Delta T}$$

### अभिक्रिया के वेग का मात्रक

यदि अभिकारक या उत्पाद की सांद्रता मोल/ लीटर में हो तथा समय सेकंड में हो तो अभिक्रिया की दर (वेग) का मात्रक मोल/ लीटर-सेकंड होता है।

अभिक्रिया की दर का मात्रक वायुमंडल/ सेकंड भी होता है।

### अभिक्रिया की तात्क्षणिक दर

किसी निश्चित समय पर अभिक्रिया की दर उसकी तात्क्षणिक दर कहलाती है।

यदि किसी निश्चित समय  $\Delta T$  पर अभिकारक या उत्पाद की सांद्रता में परिवर्तन  $\Delta C$  हो तो

### अभिक्रिया की दर को प्रभावित करने वाले कारक

- 1. ताप का प्रभाव :-** सामान्यतः ताप बढ़ाने पर अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है। अतः किसी रासायनिक अभिक्रिया में  $10$  डिग्री सेंटीग्रेड ( $10^\circ\text{C}$ ) ताप में वृद्धि की जाए तो अभिक्रिया का वेग दोगुना हो जाएगा।
- 2. दाब का प्रभाव :-** दाब बढ़ाने पर अभिक्रिया की दर प्रभावित होती है। अर्थात् अभिक्रिया की दर में वृद्धि होती है। चूंकि दाब वृद्धि पर उत्पादों का आयतन कम हो जाता है।
- 3. अभिकारकों की सांद्रता पर :-** स्थिर ताप पर किसी अभिक्रिया की दर अभिकारकों की सांद्रता के अधिक होने पर अधिक होती है। क्योंकि सांद्रता बढ़ाने पर आण्विक टक्करें होती हैं।
- 4. उत्प्रेरक की उपस्थिति पर :-** सामान्यतः उत्प्रेरक उसे कहते हैं जो किसी रासायनिक अभिक्रिया का वेग बढ़ा देता है परंतु स्वयं अभिक्रिया में भाग नहीं लेता है। अर्थात् उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया की दर बढ़ जाती है।
- 5. अभिकारक के पृष्ठ क्षेत्रफल पर :-** जब अभिकारकों का पृष्ठ क्षेत्रफल अधिक होता है तो फलस्वरूप उनकी अभिक्रिया की दर भी अधिक होती है।

अतः किसी अभिक्रिया में एक बड़े टुकड़े की अपेक्षा छोटे - छोटे टुकड़े प्रयोग किए जायें तो उनका पृष्ठ क्षेत्रफल अधिक होगा। जिसके कारण उनकी अभिक्रिया की दर भी उतनी ही अधिक होगी।

## NCERT SOLUTIONS

## प्रश्न (पृष्ठ संख्या 102)

प्रश्न 1.  $R \rightarrow P$ , अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सान्द्रता  $0.03M$  से 25 मिनट में परिवर्तित होकर  $0.02M$  हो जाती है। औसत वेग की गणना सेकण्ड तथा मिनट दोनों इकाइयों में कीजिए।

उत्तर-

$R \longrightarrow P$ , अभिक्रिया के लिए,

$$\begin{aligned} \text{औसत वेग} &= -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R_2]-[R_1]}{t_2-t_1} = -\frac{(0.02M-0.03M)}{25M} \\ &= \frac{0.01M}{25M} = 4 \times 10^{-4} M \text{ min}^{-1} = \frac{0.01M}{25 \times 60s} = 6.66 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1} \end{aligned}$$

प्रश्न 2.  $2A \rightarrow$  उत्पाद, अभिक्रिया में A की सान्द्रता 10 मिनट में  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  से घटकर  $0.4 \text{ mol L}^{-1}$  रह जाती है। इस समयान्तराल के लिए अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए।

उत्तर-

$2A \rightarrow$  उत्पाद, अभिक्रिया के लिए औसत वेग

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{[A]_2-[A]_1}{t_2-t_1} = -\frac{1}{2} \left( \frac{0.4M-0.5M}{10M} \right) \\ &= -\frac{1}{2} \left( \frac{-0.1M}{10min} \right) = 5 \times 10^{-3} M \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

## प्रश्न (पृष्ठ संख्या 106)

प्रश्न 1. एक अभिक्रिया  $A + B \rightarrow$  उत्पाद, के लिए वेग नियम  $r = k[A]^{\frac{1}{2}}[B]^2$  से दिया गया है।

अभिक्रिया की कोटि क्या है?

उत्तर- अभिक्रिया की कोटि  $= \frac{1}{2} + 2 = 2.5$

प्रश्न 2. अणु X का Y में रूपान्तरण द्वितीय कोटि की बलगतिकी के अनुरूप होता है। यदि X की सान्द्रता तीन गुनी कर दी जाए तो Y के निर्माण होने के वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

उत्तर- अभिक्रिया  $X \rightarrow Y$  के लिए।

$$\text{अभिक्रिया का वेग (r)} = k[X]^2$$

यदि सान्द्रता तीन गुनी कर दी जाये तब

$$\text{अभिक्रिया का वेग (r')} = [3X]^2$$

$$\frac{r'}{r} = \frac{k[3X]^2}{k[X]^2} = 9$$

अतः Y के निर्माण का वेग 9 गुना बढ़ जायेगा।

### प्रश्न (पृष्ठ संख्या 114)

प्रश्न 1. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक  $1.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  है। इस अभिक्रिया में अभिकारक की 5g मात्रा को घटकर 3g होने में कितना समय लगेगा?

उत्तर- प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$a = 5g \quad (a - x) = 3g; \quad k = 1.15 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$$

$$t = \frac{2.303}{1.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \log \frac{5g}{3g}$$

$$= \frac{2.303}{1.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} (\log 5 - \log 3)$$

$$= \frac{2.303}{1.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} (0.6990 - 0.4771)$$

$$= \frac{2.303}{1.15 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \times 0.2219 = 444 \text{ s}$$



प्रश्न 2.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  को अपनी प्रारम्भिक मात्रा से आधी मात्रा में वियोजित होने में 60 मिनट का समय लगता है। यदि अभिक्रिया प्रथम कोटि की हो तो वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

उत्तर- प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए,

$$k = \frac{0.693}{t \frac{1}{2}} = \frac{0.693}{60 \text{min}} = 1.155 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$$

$$= \frac{0.693}{60 \times 60 \text{s}} = 1.925 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

### प्रश्न (पृष्ठ संख्या 119)

प्रश्न 1. ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा?

उत्तर- सामान्यतः अभिक्रिया का वेग स्थिरांक  $10^\circ\text{C}$  ताप बढ़ाने पर लगभग दोगुना हो जाता है। वेग स्थिरांक की ताप पर सटीक निर्भरता आरेनियस समीकरण  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  द्वारा दी जाती है जहाँ A आवृत्ति गुणांक तथा  $E_a$  अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है।

प्रश्न 2. परमताप, 298K में 10K की वृद्धि होने पर रासायनिक अभिक्रिया का वेग दुगुना हो जाता है।

इस अभिक्रिया के लिए  $E_a$  की गणना कीजिए।

उत्तर- आरेनियस समीकरण के अनुसार,

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 2; T_1 = 298\text{K}; T_2 = 308\text{K}; R = 8314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\log 2 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \times \left[ \frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{308\text{K}} \right]$$

$$E_a = \frac{0.3010 \times 2.303 \times 8.314 \times 298 \times 308}{10} \text{J mol}^{-1}$$

$$= 52897.7 \text{J mol}^{-1}$$

$$= 52.897 \text{kJ mol}^{-1}$$

प्रश्न 3. 581K ताप पर अभिक्रिया  $2 \text{HI(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$  के लिए सक्रियण ऊर्जा को मान  $209.5 \text{kJ mol}^{-1}$  है। अणुओं के उस अंश की गणना कीजिए जिसकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर अथवा इससे अधिक है।

उत्तर- अणुओं का वह अंश जिसकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर या अधिक है।

$$x = \frac{n}{N} = e^{-E_a/RT}$$

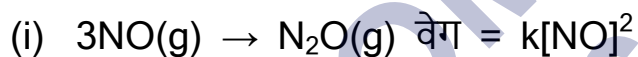
$$\therefore \ln x = -\frac{E_a}{RT} \text{ या } \log x = -\frac{E_a}{2.303RT}$$

$$\text{या } \log x = -\frac{209.5 \times 10^3 \text{J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 581 \text{K}} = 18.8323$$

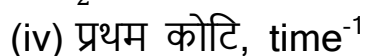
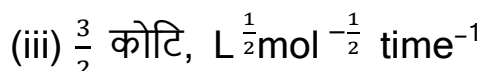
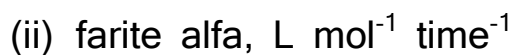
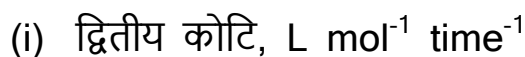
$$x = \text{antilog}(-18.8323) = \text{antilog}19.1677 = 1.471 \times 10^{-19}$$

**अभ्यास प्रश्न (पृष्ठ संख्या 120-123)**

प्रश्न 1. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के वेग व्यंजकों से इनकी अभिक्रिया कोटि तथा वेग स्थिरांकों की इकाइयाँ ज्ञात कीजिए-



उत्तर- ऐसे



प्रश्न 2. अभिक्रिया  $2A + B \rightarrow A_2B$  के लिए वेग =  $k[A][B]^2$  यहाँ  $k$  का मान  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$  है। प्रारम्भिक वेग की गणना कीजिए। जब  $[A] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  एवं  $[B] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$  हो तथा अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए। जब  $[A]$  घटकर  $0.06 \text{ mol L}^{-1}$  रह जाए।

उत्तर- वेग =  $k[A][B]^2$ ,  $[A] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[B] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k = 2.0 \times 10^{-6}$

$$\text{वेग} = 2.0 \times 10^{-6} \times 0.1 \times (0.2)^2 = 8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

जब  $[A]$  घटकर  $0.06 \text{ mol L}^{-1}$  रह जाए अर्थात्  $A$  के  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  की अभिक्रिया हो जाए तब अभिक्रिया करने वाला  $B = \frac{1}{2} \times 0.04 = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$

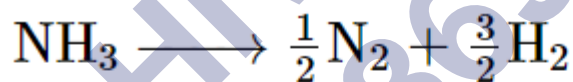
$$\text{अतः नया } [B] = 0.2 - 0.02 = 0.18 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{अब वेग} = 2.0 \times 10^{-6} \times (0.06) \times (0.18)^2$$

$$= 3.89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

प्रश्न 3. प्लैटिनम सतह पर  $\text{NH}_3$  का अपघटन शून्य कोटि की अभिक्रिया है।  $\text{N}_2$  एवं  $\text{H}_2$  के उत्पादन की दर क्या होगी जब  $k$  का मान  $25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  हो?

उत्तर-



$$\text{वेग} = -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = +\frac{2d[\text{N}_2]}{dt} = +\frac{2}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$$

शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए, वेग =  $k$

$$\therefore -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{2}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$\text{N}_2$  के उत्पादन की दर

$$= \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{2} = 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ के निर्माण की दर} &= \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = \frac{2}{3} \times (2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}) \\ &= 3.75 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

प्रश्न 4. डाइमेथिल ईथर के अपघटन से  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  तथा  $\text{CO}$  बनते हैं। इस अभिक्रिया का वेग निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है-

$$\text{वेग} = k[\text{CH}_3\text{OCH}_3]^{\frac{3}{2}}$$

अभिक्रिया के वेग का अनुगमन बन्द पात्र में बढ़ते दाब द्वारा किया जाता है, अतः वेग समीकरण को डाइमेथिल ईथर के आंशिक दाब के पद में भी दिया जा सकता है।

$$\text{अतः वेग} = k(\text{PCH}_3\text{OCH}_3)^{\frac{3}{2}}$$

यदि दाब को bar में तथा समय को मिनट में मापा जाए तो अभिक्रिया के वेग एवं वेग स्थिरांक की इकाइयाँ क्या होंगी?

उत्तर-

$$\begin{aligned} \text{वेग की इकाई} &= \frac{\text{आंशिक दाब}}{\text{समय}} \\ \frac{\text{bar}}{\text{min}} &= \text{bar min}^{-1} \\ k \text{ की इकाई} &= \frac{\text{वेग}}{(\text{PCH}_3\text{OCH}_3)^{3/2}} \\ &= \frac{\text{bar min}^{-1}}{\text{bar}^{\frac{3}{2}}} = \text{bar}^{-\frac{1}{2}} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

प्रश्न 5. रासायनिक अभिक्रिया के वेग पर प्रभाव डालने वाले कारकों का उल्लेख कीजिए।

उत्तर- निम्नलिखित कारक अभिक्रिया के वेग को प्रभावित करते हैं-

- (i) **सान्द्रण (Concentration)**- गतिज आण्विक सिद्धान्त के अनुसार आण्विक अभिक्रियाएँ अणुओं के परस्पर टकराने से होती हैं। अभिकारक का सान्द्रण बढ़ने से अणुओं की

संख्या में वृद्धि होती है जिसके फलस्वरूप इकाई समय में अणुओं के आपस में टकराने की सम्भावना बढ़ने से अभिक्रिया का वेग भी बढ़ जाता है।

- (ii) **ताप (Temperature)**- ताप की वृद्धि से सक्रिय अणुओं तथा प्रभावकारी टक्करों की संख्या में, वृद्धि हो जाती है जिससे अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है।
- (iii) **दाब (Pressure)**- दाब बढ़ने से गैसीय अणु निकट आ जाते हैं जिसके फलस्वरूप उनके परस्पर टकराने की सम्भावना बढ़ जाती है अर्थात् वेग बढ़ जाता है।
- (iv) **अभिकारकों के पृष्ठ क्षेत्रफल का प्रभाव (Effect of surface area of reactants)**- अभिकारक पदार्थों की भौतिक अवस्था का प्रभाव विषमांग अभिक्रिया पर पड़ता है जैसे- लकड़ी के लट्टे की तुलना में लकड़ी का बुरादा तीव्रता से जलता है। अम्लों के साथ धातुओं की तुलना में धातु चूर्ण अधिक तीव्र वेग से क्रिया करते हैं अर्थात् पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ने पर अभिक्रिया का वेग बढ़ता है।
- (v) **उत्प्रेरक का प्रभाव (Effect of catalyst)**- उत्प्रेरक वे पदार्थ हैं, जो रासायनिक अभिक्रिया की गति को प्रभावित करते हैं। इसकी उपस्थिति में अभिक्रिया का वेग अधिक या कम हो जाता है जो उत्प्रेरक की प्रकृति पर निर्भर करता है।
- (vi) **अभिकारकों की प्रकृति पर (On the nature of reactants)**- यदि अभिकारक आयनिक है तो उस अभिक्रिया का वेग अनायनिक अभिक्रियाओं के वेग से अधिक होता है।

प्रश्न 6. किसी अभिक्रियक के लिए एक अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है। अभिक्रिया का वेग कैसे प्रभावित होगा, यदि अभिक्रियक की सान्द्रता-

- (i) दुगुनी कर दी जाए,  
(ii) आधी कर दी जाए?

उत्तर- प्रश्नानुसार, वेग ( $r_0$ ) =  $k[A]^2$  यदि A की सान्द्रता को दो गुना किया जाये

$$\text{तब } r_1 = k[2A]^2 = 4r_0$$

$$\text{यदि आधा कर दिया जाये, तब } r_2 = \left[\frac{A}{2}\right]^2, r_2 = \frac{1}{4}r_0$$

प्रश्न 7. वेग स्थिरांक पर ताप का क्या प्रभाव पड़ता है? ताप के इस प्रभाव को मात्रात्मक रूप में कैसे प्रदर्शित कर सकते हैं?

उत्तर- अभिक्रिया का वेग स्थिरांक सदैव ताप बढ़ाने पर बढ़ता है। ताप में  $10^{\circ}\text{C}$  की वृद्धि पर इसका मान लगभग दोगुना हो जाता है। इसे मात्रात्मक रूप में निम्न प्रकार प्रदर्शित करते हैं-

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

जहाँ = ताप T पर वेग स्थिरांक है, A = आवृत्ति गुणांक तथा  $E_a$  = सक्रियण ऊर्जा

प्रश्न 8. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया के निम्नलिखित आँकड़े प्राप्त हुए-

t/s	0	30	60	90
[एस्टर]/(mol L <sup>-1</sup> )	0.55	0.31	0.17	0.085

30 से 60 सेकण्ड के समय-अन्तराल में औसत वेग की गणना कीजिए।

उत्तर-

$$\begin{aligned} \text{30-60s समय में अभिक्रिया का औसत वेग} &= \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{0.31 - 0.17}{60 - 30} \\ &= 4.67 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

प्रश्न 9. एक अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति द्वितीय कोटि की है।

(i) अवकल वेग समीकरण लिखिए।

(ii) B की सान्द्रता तीन गुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

(iii) A तथा B दोनों की सान्द्रता दुगुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

उत्तर-

(i) वेग =  $k[A]^1[B]^2$

(ii)  $r_0 = k[A]^1[B]^2$ ,  $r_1 = k[A]^1[3B]^2$ ,  $r_1 = 9 \times r_0$

(iii)  $r_0 = k[A]^1[B]^2$ ,  $r_2 = k[2A][2B]^2$ ,  $r_2 = 8 \times r_0$

प्रश्न 10. A और B के मध्य अभिक्रिया में A और B की विभिन्न प्रारम्भिक सान्द्रताओं के लिए प्रारम्भिक वेग ( $r_0$ ) नीचे दिए गए हैं-

A और B के प्रति अभिक्रिया की कोटि क्या है?

A/mol L <sup>-1</sup>	0.20	0.20	0.40
B/mol L <sup>-1</sup>	0.30	0.10	0.05
$r_0$ /mol L <sup>-1</sup>	$5.07 \times 10^{-5}$	$5.07 \times 10^{-5}$	$1.43 \times 10^{-4}$

उत्तर- माना वेग नियम निम्नवत है-

$$r = k[A]^m[B]^n$$

$$5.07 \times 10^{-5} = k(0.20)^m(0.30)^n \dots(i)$$

$$5.07 \times 10^{-5} = k(0.20)^m(0.10)^n \dots(ii)$$

$$1.43 \times 10^{-4} = k(0.40)^m(0.05)^n \dots(iii)$$

समीकरण (i) तथा (ii) से,  $1 = [3]^n$ ,  $n = 0$

समीकरण (ii) तथा (iii) से,

$$\frac{5.07 \times 10^{-5}}{1.43 \times 10^{-4}} = \frac{k(0.20)^m(0.10)^0}{k(0.40)^m(0.05)^0}$$

$$\text{या } 0.35 = \left[ \frac{1}{2} \right]^m$$

या  $m=1.5$

A के सापेक्ष कोटि = 1.5

B के सापेक्ष कोटि = 0

प्रश्न 11.  $2A + B \rightarrow C + D$  अभिक्रिया की बलगतिकी अध्ययन करने पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए। अभिक्रिया के लिए वेग नियम तथा वेग स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

प्रयोग	[A]/mol L <sup>-1</sup>	[B]/mol L <sup>-1</sup>	D के विचरन का प्रारंभिक वेग/mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
I	0.1	0.1	$6.0 \times 10^{-3}$
II	0.3	0.2	$7.2 \times 10^{-2}$
III	0.3	0.4	$2.88 \times 10^{-1}$
IV	0.4	0.1	$2.40 \times 10^{-2}$

उत्तर- प्रयोग I तथा IV में [B] समान है लेकिन [A] चार गुना हो गया है तथा अभिक्रिया का वेग भी चार गुना हो गया है।

∴ A के सापेक्ष वेग  $\propto [A]$  ... (i)

प्रयोग II तथा III में [A] समान है लेकिन [B] दोगुना हो गया है तथा अभिक्रिया का वेग भी चार गुना हो गया है।

B के सापेक्ष वेग  $\propto [B]^2$  ... (ii)

समीकरण (i) तथा (ii) को संयुक्त करने पर हमें अभिक्रिया  $2A + B \rightarrow C + D$  का वेग नियम प्राप्त हो जाता है।

$$\text{वेग} = k[A][B]^2$$

$$\text{अभिक्रिया की समग्र कोटि} = 1 + 2 = 3$$

वेग स्थिरांक की गणना-

$$k = \frac{\text{वेग}}{[A][B]^2}$$

$$\frac{\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})(\text{mol L}^{-1})^2}$$

$$= \text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{min}^{-1}$$

$$k_I = \frac{6.0 \times 10^{-3}}{0.1 \times (0.1)^2} = 6.0$$



$$k_{II} = \frac{7.2 \times 10^{-2}}{0.3 \times (0.2)^2} = 6.0$$

$$k_{III} = \frac{2.88 \times 10^{-1}}{0.3 \times (0.4)^2} = 0.6$$

$$k_{IV} = \frac{2.4 \times 10^{-2}}{0.4 \times (0.1)^2} = 6.0$$

$$\text{अतः वेग स्थिरांक} = 6.0 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ min}^{-1}$$

प्रश्न 12. A तथा B के मध्य अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति शून्य कोटि की है। निम्नांकित तालिका में रिक्त स्थान भरिए-

प्रयोग	[A]/mol L <sup>-1</sup>	[B]/mol L <sup>-1</sup>	प्रारंभिक वेग/mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
I	0.1	0.1	$2.0 \times 10^{-2}$
II	—	0.2	$4.0 \times 10^{-2}$
III	0.4	0.4	—
IV	—	0.2	$2.0 \times 10^{-2}$

उत्तर- अभिक्रिया के लिए वेग व्यंजक, वेग =  $k[A]^1[B]^0 = k[A]$

प्रयोग I-

$$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} = k(0.1 \text{ M})$$

$$\text{या } k = 0.2 \text{ min}^{-1}$$

प्रयोग II-

$$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} = 0.2 \text{ min}^{-1} [A]$$

$$\text{या } k = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$$

प्रयोग III-

$$\text{वेग} = (0.2\text{min}^{-1})(0.4 \text{ mol L}^{-1})$$

$$= 0.08 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

#### प्रयोग IV-

$$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$= 0.2\text{min}^{-1} [\text{A}]$$

$$\text{या } [\text{A}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$$

प्रश्न 13. नीचे दी गई प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक से अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए-

(i)  $200\text{s}^{-1}$

(ii)  $2\text{min}^{-1}$

(iii)  $4\text{year}^{-1}$

उत्तर-

(i)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{200} = 3.465 \times 10^{-3} \text{ s}$$

(ii)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{2} = 3.465 \times 10^{-1} \text{ min}$$

(iii)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{4} = 1.733 \times 10^{-1} \text{ yr}$$

प्रश्न 14.  $^{14}\text{C}$  के रेडियोएक्टिव क्षय की अर्द्ध-आयु 5730 वर्ष है। एक पुरातत्व कलाकृति की लकड़ी में, जीवित वृक्ष की लकड़ी की तुलना में 80%  $^{14}\text{C}$  की मात्रा है। नमूने की आयु का परिकलन कीजिए।

उत्तर-

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x}$$

$$^{14}\text{C की } t_{\frac{1}{2}} = 5730\text{yr}$$

$$k = \frac{0.693}{5730\text{yr}}$$

$$a = 100, (a - x) = 80$$

$$t = \frac{2.303 \times 5730}{0.693} \log \frac{100}{80} = 1845\text{yr}$$

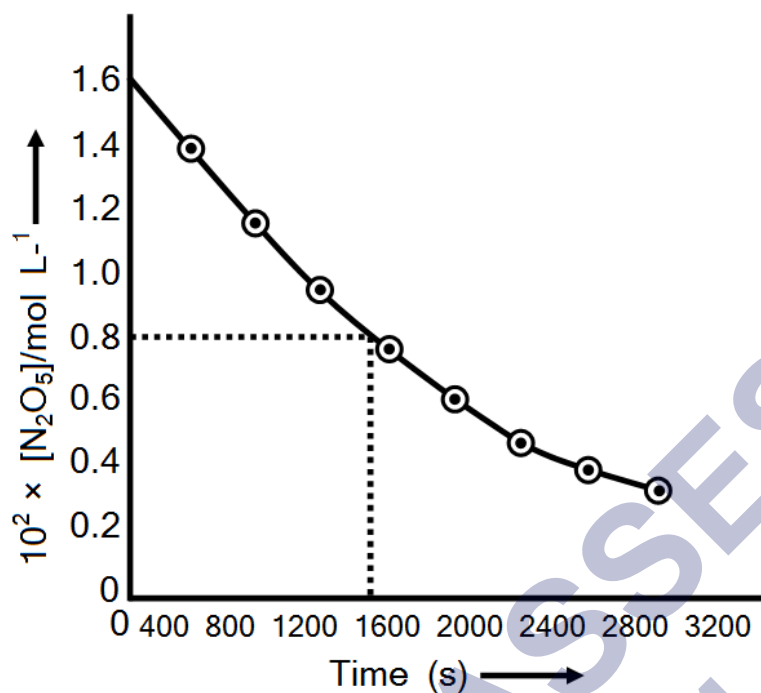
प्रश्न 15. गैस प्रावस्था में 318K पर  $\text{N}_2\text{O}_5$  के अपघटन की अभिक्रिया  $[\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2]$  के आँकड़े नीचे दिए गए हैं-

t/s	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200
$10^{-2} \times [\text{N}_2\text{O}_5]/\text{mol L}^{-1}$	1.63	1.36	1.14	0.93	0.78	0.64	0.53	0.43	0.35

- $[\text{N}_2\text{O}_5]$  एवं t के मध्य आलेख खींचिए।
- अभिक्रिया के लिए अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए।
- $\log[\text{N}_2\text{O}_5]$  एवं t के मध्य ग्राफ खींचिए।
- अभिक्रिया के लिए वेग नियम क्या है?
- वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।
- k की सहायता से अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए तथा इसकी तुलना (ii) से कीजिए। अभिक्रिया के लिए अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए।

उत्तर-

(i)



(ii)

$N_2O_5$  की प्रारंभिक सांद्रता =  $1.63 \times 10^{-2}M$

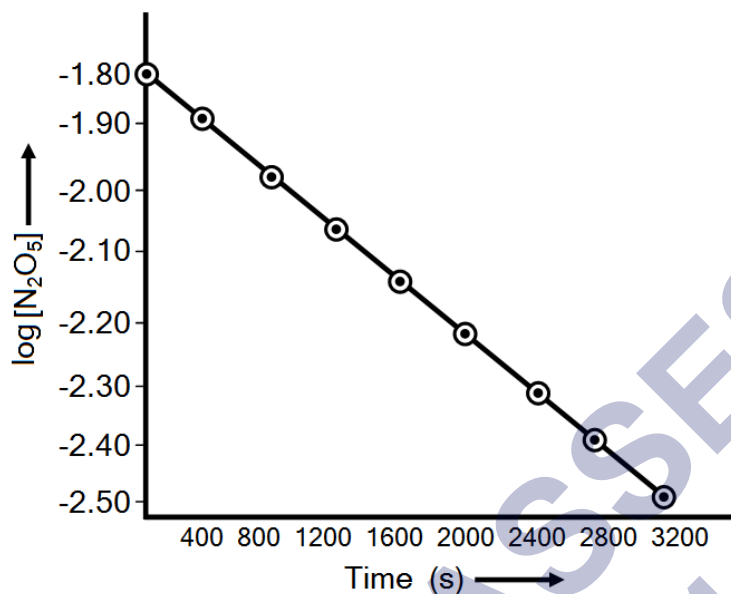
प्रारंभिक सांद्रता की आधी सांद्रता =  $0.815 \times 10^{-2}M$

$0.815 \times 10^{-2}M$  सांद्रता के सांगत समय = 1440s

अतः  $t_{\frac{1}{2}} = 1440s$

$[N_2O_5](\text{mol L}^{-1})$	$\log[N_2O_5]$
$1.63 \times 10^{-2}$	-1.79
$1.36 \times 10^{-2}$	-1.87
$1.14 \times 10^{-2}$	-1.94
$0.93 \times 10^{-2}$	-2.03
$0.78 \times 10^{-2}$	-2.11
$0.64 \times 10^{-2}$	-2.19
$0.53 \times 10^{-2}$	-2.28
$0.43 \times 10^{-2}$	-2.37
$0.35 \times 10^{-2}$	-2.46

$\log[N_2O_5]$  तथा समय के मध्य ग्राफ-



(iii)  $\log[N_2O_5]$  तथा समय के मध्य ग्राफ एक सीधी रेखा है अतः यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

अतः वेग नियम होगा-

$$\text{वेग} = k [N_2O_5]$$

(iv)

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

$$= \frac{2.303}{400} \log \frac{1.63 \times 10^{-2}}{1.36 \times 10^{-2}} = 4.528 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(v)

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{4528 \times 10^{-4}} = 1530.4 \text{ s}$$

प्रश्न 16. प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक  $60 \text{ s}^{-1}$  है। अभिक्रियक को अपनी प्रारम्भिक सान्द्रता से  $\frac{1}{16}$  वाँ भाग रह जाने में कितना समय लगेगा?

उत्तर-

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x}, \text{ यदि } a = 1 \text{ तब } (a-x) = \frac{1}{16}$$

$$k = \frac{2.303}{60} \log \frac{1}{\frac{1}{16}} = 0.0462s^{-1}$$

प्रश्न 17. नाभिकीय विस्फोट का 28.1 वर्ष अर्द्ध-आयु वाला एक उत्पाद  $^{90}\text{Sr}$  होता है। यदि कैल्सियम के स्थान पर  $1\mu\text{g}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  नवजात शिशु की अस्थियों में अवशोषित हो जाए और उपापचयन से हास न हो तो इसकी 10 वर्ष एवं 60 वर्ष पश्चात कितनी मात्रा रह जाएगी।

उत्तर-

$$t_{\frac{1}{2}} \text{ } ^{90}\text{Sr} = 28.1\text{yr}, k = \frac{0.693}{28.1} \text{yr}^{-1}$$

$$\text{अब } t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{(a-x)}, a = 1\mu\text{g}$$

$$10 \text{ वर्ष पश्चात्}, 10 = \frac{2.303 \times 28.1}{0.693} \log \frac{1}{(a-x)}$$

$$\text{Sr की शेष मात्रा} = (a-x) = 0.7814\mu\text{g}$$

$$60 \text{ वर्ष पश्चात् } 60 = \frac{2.303 \times 28.1}{0.693} \log \frac{1}{(a-x)}$$

$$\text{Sr की शेष मात्रा } (a-x) = 0.2278\mu\text{g}$$

प्रश्न 18. दर्शाइए कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगने वाले समय से दुगुना होता है।

उत्तर-

$$t_1 = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-0.9a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{0.1a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \log 10 = \frac{2.303}{k} \times 1$$

माना 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में  $t_2$  समय लगता है-

$$t_2 = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-0.99a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{0.01a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \log(100) = \frac{2.303}{k} \times 2 = \frac{4.606}{k}$$

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{4.606}{k} \times \frac{k}{2.303} = 2$$

$$t_2 = 2t_1$$

प्रश्न 19. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 30% वियोजन होने में 40 मिनट लगते हैं।  $t_{\frac{1}{2}}$  की गणना कीजिए।

उत्तर-

$$\text{शेष मात्रा} = (a - x) = a - 0.30a = 0.70a$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{40} \log \frac{a}{0.70a}$$

$$= \frac{2.303}{40} \log 1.428$$

$$k = 8.90 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{8.90 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}} = 77.7 \text{min}$$

प्रश्न 20. 543K ताप पर एजोआइसोप्रोपेन के हेक्सेन तथा नाइट्रोजन में विघटन के निम्नांकित आँकड़े प्राप्त हुए। वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

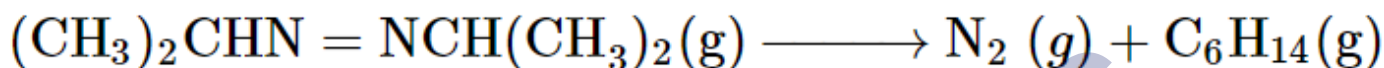
t(sec.)	p(mm Hg में)
0	35.0
360	54.0

720

63.0

उत्तर-

ऐजोआइसोप्रोपेन निम्न समीकरण के अनुसार विघटित होता है-



यह क्रिया प्रथम कोटि की है।

प्रारम्भिक दाब  $P_0 = 35.0\text{mm Hg}$

$t$  समय बाद ऐजोआइसोप्रोपेन के दाब में कमी =  $P$

$\text{N}_2$  के दाब में वृद्धि =  $P_{\text{N}_2}$

हेक्सेन के दाब में वृद्धि =  $P_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$

मिश्रण का कुल दाब  $P_t = P_A + P_{\text{N}_2} + P_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$

$$P_t = (P_0 - P) + P + P = P_0 + P$$

$$P = P_t - P_0$$

$$P_A = P_0 - (P_t - P_0) = 2P_0 - P_t$$

लेकिन  $P_A \propto a - x$  तथा  $P_0 \propto a$

जब  $t = 360\text{s}$ ,

$$k = \frac{2.303}{360} \log \frac{35}{2 \times 35 - 54} = \frac{2.303}{360} \log \frac{35}{15}$$

$$k = \frac{2.303}{360} \log 2.1875 = \frac{2.303}{360} \times 0.339$$

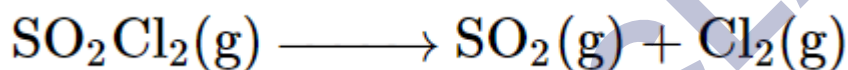
$$= 2.17 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$



$$\begin{aligned}
 \text{जब } t = 720\text{s, } k &= \frac{2.303}{720} \log \frac{35}{2 \times 35 - 63} \\
 &= \frac{2.303}{720} \log \frac{35}{7} = \frac{2.303}{720} (\log 35 - \log 7) \\
 &= \frac{2.303}{720} (1.544 - 0.845) \\
 &= \frac{2.303}{720} \times 0.699 = 2.23 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{वेग स्थिरांक} = \frac{(2.17+2.23)}{2} \times 10^{-3} \text{s}^{-1} = 2.20 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

प्रश्न 21. स्थिर आयतन पर,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  के प्रथम कोटि के ताप अपघटन पर निर्मांकित आँकड़े प्राप्त हुए-



अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए जब कुल दाब 0.65 atm हो।

प्रयोग	समय(s)	कुल दाब (atm)
1	0	0.5
2	100	0.6

उत्तर-

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_0}{2P_0 - P_t}$$

a.  $t = 100\text{s}$  पर,

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{2.303}{100} \log \frac{0.5}{0.4} = \frac{2.303}{100} \log 1.25 = \frac{2.303}{100} \times 0.0969 \\
 &= 2.23 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

b. जब  $P_t = 0.65 \text{ atm}$

अर्थात्  $P_0 + P = 0.65 \text{ atm}$

$\therefore P = 0.65 - P_0 = 0.65 - 0.50 = 0.15 \text{ atm}$

t समय पर  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  का दाब  $= P_0 - P = 0.50 - 0.15 = 0.35 \text{ atm}$

t समय पर वेग  $= k \times P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 2.23 \times 10^{-3} \times 0.35$   
 $= 7.8 \times 10^{-4} \text{ atm s}^{-1}$

प्रश्न 23. विभिन्न तापों पर  $\text{N}_2\text{O}_5$  के अपघटन के लिए वेग स्थिरांक नीचे दिए गए हैं-

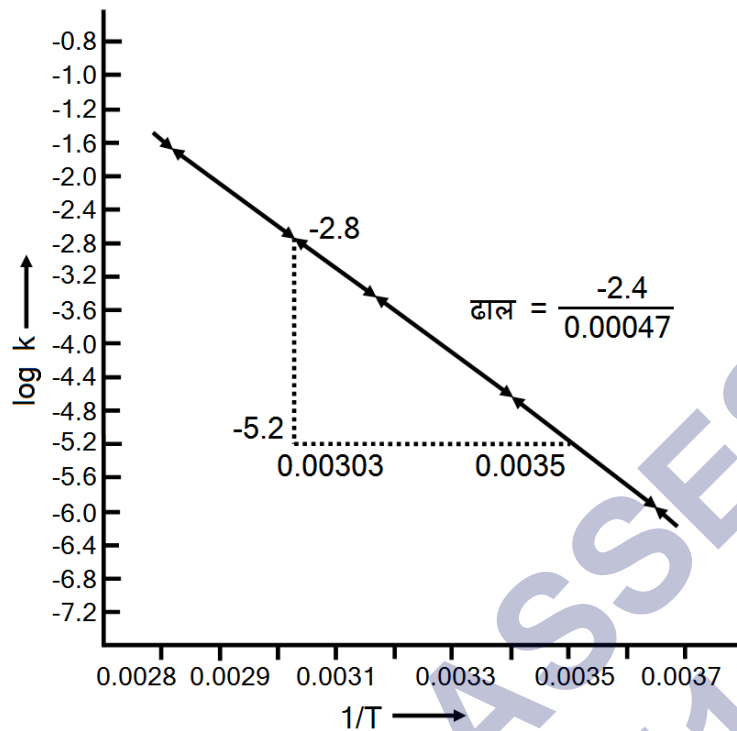
$T/^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80
$10^{-5} \times k(\text{s}^{-1})$	0.0787	1.70	25.7	178	2140

In k एवं  $1/T$  के मध्य ग्राफ खींचिए तथा A एवं E, की गणना कीजिए।  $30^\circ\text{C}$  तथा  $50^\circ\text{C}$  पर वेग स्थिरांक को प्रागुक्त कीजिए।

उत्तर- log k तथा  $1/T$  के मध्य ग्राफ खींचने के लिए, हम दिए गए आँकड़ों को अग्रलिखित प्रकार से लिख सकते हैं-

T(K)	273	293	313	333	353
$1/T$	0.003663	0.003413	0.003003	0.003003	0.002833
$k(\text{s}^{-1})$	$0.0787 \times 10^{-5}$	$1.70 \times 10^{-5}$	$25.7 \times 10^{-5}$	$178 \times 10^{-5}$	$2140 \times 10^{-5}$
log k	-6.1040	-4.7696	-3.5901	-2.7496	-1.6696

उपर्युक्त मानों पर आधारित ग्राफ निम्नांकित चित्र में प्रदर्शित है-



स्पष्ट है कि-

$$\text{ढाल} = \frac{-2.4}{0.00047} = \frac{-E_a}{2.303R}$$

$$\therefore \text{सक्रियण ऊर्जा } (E_a) = \frac{2.4 \times 2.303 \times R}{0.00047}$$

$$= \frac{2.4 \times 2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}}{0.00047}$$

$$= 97,772.64 \text{ J mol}^{-1} = 97.772 \text{ kJ mol}^{-1}$$

हम जानते हैं कि-  $\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$

$$\text{या } \log k = \left( - \frac{E_a}{2.303R} \right) \frac{1}{T} + \log A$$

इस समीकरण की तुलना  $y = mx + c$  से करते हैं जो अन्तः खण्ड रूप में रेखा की समीकरण है।

$\log A = Y$  — अक्ष पर अर्थात्  $k$  अक्ष पर अन्तः खण्ड का मान

$$= (-1 + 7.2) = 6.2 [y_2 - y_1 = -1 - (-7.2)]$$

$$\text{आवृत्ति गुणक } A = \text{Antilog} 6.2$$

$$= 1585000$$

$$= 1.585 \times 10^6 \text{ collisions s}^{-1}$$

वेग स्थिरांक के मान ग्राफ से निम्नलिखित प्रकार प्राप्त किए जा सकते हैं-

T	1/T	log k के मान (ग्राफ से)	k के मान
303	0.003300	-4.2	$6.31 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
323	0.003096	-2.8	$1.585 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

प्रश्न 23. 546K ताप पर एक हाइड्रोकार्बन के अपघटन में वेग स्थिरांक  $2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  है। यदि सक्रियण ऊर्जा  $179.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  हो तो पूर्व-घातांकी गुणन का मान क्या होगा?

उत्तर-

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

$$\text{या } \log A = \log 2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$+ \frac{179.9 \text{ kJ mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 546 \text{ K}}$$

$$= -4.6184 + 17.21 = 12.5916 \text{ s}^{-1}$$

$$A = \text{antilog } 12.5916 = 3.9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

प्रश्न 24. किसी अभिक्रिया  $A \rightarrow$  उत्पाद के लिए  $k = 2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  है। यदि A की प्रारम्भिक सान्द्रता  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  हो तो 100s पश्चात इसकी सान्द्रता क्या रह जाएगी?

उत्तर-

$$k = 2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}, T_1 = 0, [A]_1 = 1.0 \text{ M},$$

$$T_2 = 100 \text{ s}, [A]_2 = ?$$

$$k = \frac{1}{T_2 - T_1} \ln \frac{[A]_1}{[A]_2}$$

$$2.0 \times 10^{-2} = \frac{1}{(100-0)} \ln \frac{1.0}{[A]_2}$$

$$\Rightarrow (2.0 \times 10^{-2}) \times 100 = \ln \frac{1.0}{[A]_2}$$

$$\Rightarrow 2 = \ln \frac{1}{[A]_2}$$

$$\Rightarrow 7.389 = \frac{1}{[A]_2} \therefore [A]_2 = \frac{1}{7.389} = 0.135 \text{ mol L}^{-1}$$

प्रश्न 25. अम्लीय माध्यम में सुक्रोस का ग्लूकोस एवं फ्रक्टोस में विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

इस अभिक्रिया की अर्द्ध-आयु 3.0 घण्टे है। 8 घण्टे बाद नमूने में सुक्रोस का कितना अंश बचेगा?

उत्तर-

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = 0.231 \text{ hr}^{-1}$$

माना सुक्रोस की प्रारम्भिक सांद्रता 1M है।

माना सुक्रोस का 8 घण्टे पश्चात् सांद्रण (1 - x)M है।

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{1}{1-x}$$

$$0.231 = \frac{1}{1-0} \ln \frac{1}{1-x}$$

$$\Rightarrow 0.231 \times 8 = \ln \frac{1}{1-x}$$

$$\Rightarrow e^{1.848} = \frac{1}{1-x}$$

$$\Rightarrow 6.347 = \frac{1}{1-x}$$

$$\Rightarrow (1-x)6.347 = 1$$

$$\Rightarrow 6.347 - 6.347x = 1$$

$$\Rightarrow -6.347x = 1 - 6.347 = -5.347$$

$$\therefore x = \frac{5.347}{6.347} = 0.842$$

$$8 \text{ घण्टे बाद शेष मात्रा} = 1 - 0.842 = 0.157M$$

प्रश्न 26. हाइड्रोकार्बन का विघटन निम्नांकित समीकरण के अनुसार होता है।  $E_a$  की गणना कीजिए।

$$k = (4.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}) e^{-28000 \frac{\text{K}}{\text{T}}}$$

उत्तर-

अरेनियस समीकरण के अनुसार,  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

$$\therefore -\frac{E_a}{RT} = -\frac{28000\text{K}}{T}$$

$$E = 28000\text{K} \times R = 28000\text{K} \times 8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$= 232.79\text{kJ mol}^{-1}$$

प्रश्न 27.  $\text{H}_2\text{O}_2$  के प्रथम कोटि के विघटन को निम्नांकित समीकरण द्वारा लिख सकते हैं -

$$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4 \frac{\text{K}}{\text{T}}$$

इस अभिक्रिया के लिए  $E$ , की गणना कीजिए। कितने ताप पर इस अभिक्रिया की अर्द्ध-आयु 256 मिनट होगी?

उत्तर- ऐसे

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \dots (i)$$

दिया गया समीकरण निम्न है-  $\log k = 14.34 - \frac{1.25 \times 10^4}{T}$

दोनों समीकरणों की तुलना करने पर,

$$\frac{E_a}{2.303R} = 1.25 \times 10^4$$

$$\text{या } E_a = 1.25 \times 10^4 \times 2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 239.34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 256 \text{ min} = 256 \times 60 \text{ s} \dots \text{(ii)}$$

$$k = \frac{0.693}{256 \times 60} = 4.51 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{अतः } \log 4.51 \times 10^{-5} = 14.34 - \frac{1.25 \times 10^4}{T}$$

$$\Rightarrow -4.35 = 14.35 - \frac{1.25 \times 10^4}{T}$$

$$\therefore T = 669 \text{ K}$$

प्रश्न 28.  $10^\circ\text{C}$  ताप पर A के उत्पाद में विघटन के लिए का मान  $4.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$  तथा सक्रियण ऊर्जा  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  है। किस ताप पर B का मान  $1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  होगा?

उत्तर- ऐसे

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

$$\text{या } \log \frac{1.5 \times 10^4}{4.5 \times 10^3} = \frac{60000}{2.303 \times 8.314} \left[ \frac{T_2 - 283}{283 T_2} \right]$$

$$\Rightarrow \log 3.333 = 3133.62 \left[ \frac{T_2 - 283}{283 T_2} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{0.5228}{3133.62} = \frac{T_2 - 283}{283 T_2}$$

$$\Rightarrow 0.0472 T_2 = T_2 - 283;$$

$$\Rightarrow 283 = 0.9528T_2$$

$$\Rightarrow T_2 = \frac{283}{0.9528}$$

$$\therefore T_2 = 297K$$

$$\therefore T_2 = 24^\circ C$$

प्रश्न 29. 298K ताप पर प्रथम कोटि की अभिक्रिया के 10% पूर्ण होने का समय 308K ताप पर 25% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगे समय के बराबर है। यदि A का मान  $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  हो तो 318K ताप पर है तथा  $E_a$  की गणना कीजिए।

उत्तर- ऐसे

$$t_1 = \frac{2.303}{k_1} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{k_1} \log \frac{a}{a-0.1a}$$

$$t_2 = \frac{2.303}{k_2} \log \frac{a}{a-2.28a}$$

$$\therefore t_1 = t_2$$

$$\therefore \frac{2.303}{k_1} \log \frac{a}{0.90a} = \frac{2.303}{k_2} \log \frac{a}{0.75a}$$

$$\text{या } \frac{k_2}{k_1} = \frac{\log \frac{100}{75}}{\log \frac{100}{90}} = 2.73$$

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

$$\frac{k_2}{k_1} = 2.73, R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, T_1 = 298K$$

$T_2 308K$  रखने पर,

$$\log(2.73) = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left( \frac{308 - 298}{298 \times 308} \right)$$



$$0.4360 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \times \frac{10}{298 \times 308}$$

$$\text{या } E_a = 76.623 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{या } \log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$A = 4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}, R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

उपर्युक्त समीकरण में मान रखने पर,

$$\log k = \log 4 \times 10^{10} - \frac{76.623}{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 318}$$

$$= (10 + 0.6021) - 12.58 = 10.6021 - 12.58$$

$$\Rightarrow \log k = \bar{2}.02$$

$$\therefore k = \text{antilog } \bar{2}.02 = 1.05 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

प्रश्न 30. ताप में 293K से 313K तक वृद्धि करने पर किसी अभिक्रिया का वेग चार गुना हो जाता है।

इस अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा की गणना यह मानते हुए कीजिए कि इसका मान ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता।

उत्तर-

$$T_1 = 293\text{K}, T_2 = 313\text{K}$$

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

$$E_a = 2.303R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1}$$

$$\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} = \frac{293\text{K} \times 313\text{K}}{313\text{K} - 293\text{K}} = 4585.45\text{K}$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \log \frac{4}{1} = \log 4 = 0.6021$$

$$E_a = 2.303 \times 8.314 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 4585.45 \text{K} \times 0.6021$$
$$= 52863 \text{J mol}^{-1} = 52.8 \text{kJ mol}^{-1}$$

SHIVOM CLASSES  
8696608541