

रासायनिक बल गतिकी (CHEMICAL KINETICS)

एक रासायनिक अभिक्रिया में विशिष्ट गुणों से युक्त एक पदार्थ किसी दूसरे पदार्थ में रूपान्तरित हो जाता है जिसके गुण भिन्न होते हैं। रसायनिज्ञ किसी रासायनिक अभिक्रिया में निम्न तथ्य जानना चाहेंगे—

1. कोई रासायनिक प्रक्रम दी गई परिस्थितियों में संभव है अथवा नहीं। यह ऊष्मागतिकी द्वारा निर्धारित होता है जहाँ गिब्स मुक्त ऊर्जा का मान ऋणात्मक प्राप्त ($-\Delta G$) होता है तो प्रक्रम संभव होगा अन्यथा नहीं।
2. अभिकारकों का कितना भाग उत्पादों में रूपान्तरित किया जा सकेगा, इसे रासायनिक साम्य द्वारा निर्धारित नहीं किया जा सकता है।
3. अभिक्रिया का वेग अर्थात् पूर्ण होने अथवा साम्यावस्था तक पहुंचने में निर्धारित समय कितना होगा।

उक्त तथ्य दी गई परिस्थितियों जैसे दाब, ताप, सान्दता, उत्प्रेरक इत्यादि द्वारा निर्धारित की जा सकती है और अभिक्रिया की क्रियाविधियों की जानकारियों भी उक्त तथ्यों को जानने में मददगार होती है। रासायनिक अभिक्रियायें विभिन्न वेगों से सम्पन्न होती हैं। कुछ अभिक्रिया जैसे अम्ल-क्षार अभिक्रियायें, AgCl , BaSO_4 का अवक्षेपण इत्यादि सैकण्ड के एक अंष में पूर्ण हो जाती है। कुछ अभिक्रियायें, प्रकाश रासानिक अभिक्रियायें सामान्यतः मंद वेग से सम्पन्न होती हैं। इसका कारण यह है कि इनमें इलेक्ट्रॉनों, परमाणुओं या समूहों का वास्तविक रूप में स्थानान्तरण होता है। इसी प्रकार लगभग सभी कार्बनिक अभिक्रियायें भी आण्विक प्रकृति की होने के कारण मंद वेग से सम्पन्न होती हैं। इन सभी के अतिरिक्त कुछ अभिक्रियायें अत्यन्त मंद वेग से सम्पन्न होती हैं जैसे जैव ईंधन का बनना, चट्टानों का अपक्षय, भू पर्पटी में परिवर्तन, नाभिकीय क्षय, कार्बन का हीरे में रूपान्तरण इत्यादि। रासायनिक बल गतिकी में इन परिवर्तनों एवं परिवर्तनों को प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन किया जाता है।

“रासायनिक बल गतिकी भौतिक रसायन की वह शाखा है जिसमें विभिन्न अभिक्रियाओं के वेग, क्रियाविधियों तथा

वेग को प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन किया जाता है।”

बल गतिकीय अध्ययन में अभिक्रियाओं को उनकी कोटियों के अनुसार विभिन्न प्रकारों में विभाजित किया जाता है तथा उनका प्रायोगिक एवं गणितीय अध्ययन किया जाता है। इस प्रकार बल गतिकीय अध्ययन न केवल अभिक्रियाओं के वेग को प्रदर्शित करता है वरन् उन परिस्थितियों को भी निर्धारित करता है जिनमें रासायनिक परिवर्तन किया जा सकता है। इस अध्ययन से अभिक्रिया की क्रियाविधियों को भी निर्धारित किया जाता है जिससे अन्य अभिक्रियाओं के सम्पन्न किये जा सकने की संभावना भी ज्ञात होती है।

रासायनिक अभिक्रिया का वेग (Rate of Chemical reaction):—

हम जानते हैं कि रासायनिक अभिक्रियायें भिन्न-भिन्न वेगों से सम्पन्न होती हैं। कुछ अभिक्रिया अत्यन्त तीव्र वेग से सम्पन्न होती है जबकि कुछ अभिक्रिया मंद और कुछ अत्यन्त तीव्र से सम्पन्न होती है। उदाहरणार्थ जब सिल्वर नाइट्रेट के जलीय विलयन में सोडियम क्लोराइड का जलीय विलयन मिलाया जाता है तो तुरन्त सिल्वर क्लोराइड का श्वेत अवक्षेप प्राप्त हो जाता है। इसी प्रकार अम्ल-क्षार अभिक्रियायें भी अत्यन्त तीव्र वेग से सम्पन्न हो जाती हैं। सामान्यतः ये अभिक्रियायें 10^{-12} से 10^{-16} सैकण्ड में सम्पन्न हो जाती हैं। दूसरी ओर कुछ अभिक्रियायें अत्यन्त मंद वेग से सम्पन्न होती हैं जैसे लोहे पर जंग लगाना, इतनी धीरे सम्पन्न होती है कि इस प्रक्रम को सामान्य तरीके से प्रेक्षित भी नहीं किया जा सकता। हालांकि अनेक अभिक्रियायें ऐसी भी होती हैं मापन योग्य समय में पूर्ण होती हैं और इनके वेग का अध्ययन प्रयोगशालाओं में किया जा सकता है।

उदाहरण स्वरूप,

1. सोडियम हाइड्रॉक्साइड की उपस्थिति में एस्टर का जल अपघटन।



2. ईक्षु शर्करा का प्रतीपन



3. नाईट्रोजन पेन्टा ऑक्साइड का तापीय अपघटन



ऐसी अभिक्रियाएँ ही रासायनिक बलगतिकी की दृष्टि से महत्वपूर्ण हैं।

हम जानते हैं कि किसी मोटर वाहन की गति को उसकी स्थिति में परिवर्तन अर्थात् निश्चित समयान्तराल में तय की गई दूरी के मध्य सम्बन्ध द्वारा व्यक्त करते हैं। इसी प्रकार “किसी अभिक्रिया में अभिकारक अथवा उत्पाद की सान्द्रता में प्रति इकाई समय में होने वाले परिवर्तन को अभिक्रिया का वेग कहते हैं।”

निम्न रासायनिक अभिक्रिया (काल्पनिक) पर विचार कीजिए—



इसमें R अभिकारक अणु (एक मोल) एवं P उत्पाद अणु (एक मोल) है। इस अभिक्रिया का वेग निम्न दो में से किसी एक तरीके से दिया जा सकता है।

1. अभिकारक R की सान्द्रता में कमी की दर

$$\text{अभिक्रिया वेग} = \frac{R \text{ की सान्द्रता में कमी}}{\text{कमी में लगा समय}}$$

2. उत्पाद P की सान्द्रता में वृद्धि की दर

$$\text{अभिक्रिया वेग} = \frac{P \text{ की सान्द्रता में वृद्धि}}{\text{वृद्धि में लगा समय}}$$

यदि $[R]_1$, एवं $[P]_1$, समय t_1 पर R व P की सान्द्रताएँ हैं और t_2 समय पर ये क्रमशः $[R]_2$ एवं $[P]_2$ हो जाती हैं तो

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta R = [R]_2 - [R]_1$$

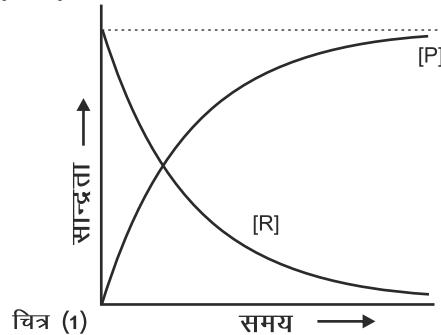
$$\Delta P = [P]_2 - [P]_1$$

जहाँ वर्ग कोष्टक इनकी सान्द्रताओं को प्रदर्शित करते हैं और t समयान्तराल को, R अभिकारक की सान्द्रता में परिवर्तन एवं P उत्पाद की सान्द्रता में हुए परिवर्तन को निरूपित करते हैं। अतः

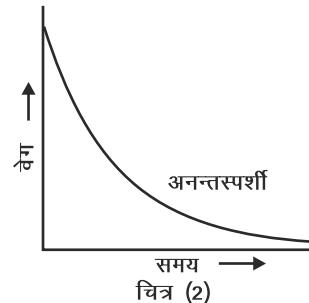
$$\text{अभिक्रिया का वेग} = - \frac{\Delta R}{\Delta t}$$

$$\text{अथवा अभिक्रिया का वेग} = + \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

अभिकारकों की सान्द्रता में कमी होती है अतः (-) चिन्ह होगा जबकि उत्पादों की सान्द्रता में वृद्धि होती है अतः (+) चिन्ह होगा। अभिकारक एवं उत्पादों की सान्द्रताओं में समय के साथ होने वाला परिवर्तन निम्न आरेख के अनुसार प्राप्त होता है—



जैसे—जैसे अभिक्रिया आगे बढ़ती है अभिक्रिया का वेग भी समय के साथ चरघातांकी रूप से घटता जाता है। निम्न आरेख से स्पष्ट है कि अभिक्रिया का वेग आरम्भ में तीव्रता से घटता है, और अन्त में उपेक्षणीय हो जाता है क्योंकि वेग—समय वक्र अनन्तस्पर्शी होता है। सैद्धान्तिक रूप से इसका तात्पर्य यह है कि किसी अभिक्रिया को पूर्ण होने में अनन्त समय लगता है।

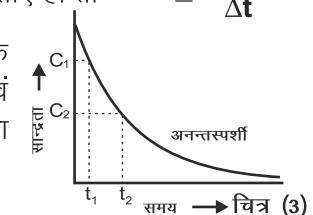


औसत वेग :

एक रासायनिक अभिक्रिया का वेग चरघातांकी रूप से घटता है अर्थात् आरम्भ में तेजी से घटता और धीरे-धीरे घटता हुआ अन्त में उपेक्षणीय हो जाता है। इसलिए किसी अभिक्रिया का औसत वेग एक अर्थविहिन शब्द है। परन्तु किसी छोटे समयान्तराल के लिए औसत वेग की गणना की जा सकती है।

आरेख में दर्शाये अनुसार समय परास t_1 से t_2 तक, औसत वेग, जहाँ C_1 व C_2 सान्द्रताएँ हो तो $\bar{V} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}$

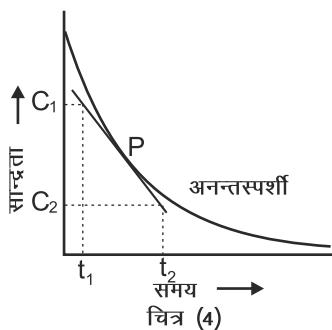
धनात्मक एवं ऋणात्मक चिन्ह क्रमशः उत्पादों एवं अभिकारकों में संगत सान्द्रता परिवर्तन को दर्शाते हैं।



तात्कालिक वेग (Instantaneous Velocity):

किसी निश्चित क्षण पर अभिक्रिया का वास्तविक वेग तात्कालिक वेग कहलाता है। समयान्तराल t को अनन्तसूक्ष्म लेकर तात्कालिक वेग ज्ञात किया जा सकता है। यह पद महत्वपूर्ण है क्योंकि इसके द्वारा बलगतिकी अध्ययन में कलन (केलकूलस) को प्रयुक्त किया जा सकता है। यदि किसी बिन्दु P पर तात्कालिक वेग ज्ञात किया जाना हो तो उस पर एक स्पर्श रेखा खींचकर उसका ढाल ज्ञात कर लिया जाता है ($\tan \theta$)। कलन में इसे निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है—

$$\text{तात्कालिक वेग } (V) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) = \pm \frac{dc}{dt}$$



यहाँ dc सान्द्रता में अनन्तसूक्ष्म परिवर्तन है अर्थात् सान्द्रता का अवकलज है एवं dt उस परिवर्तन में लगा अनन्तसूक्ष्म समय है अर्थात् समय का अवकलज है। अतः प्रायोगिक रूप से अनन्तसूक्ष्म परिवर्तन संभव नहीं है अतः स्पर्श रेखा के ढाल से सरलता से प्राप्त किया जा सकता है जो तात्कालिक वेग है।

P पर तात्कालिक वेग =

$$\tan \theta = - \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad \text{या} \quad \tan \theta = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

(अभिकारकों की सान्द्रता के संदर्भ में ऋणात्मक)

अभिक्रिया वेग एवं स्टाइकियोमितीय सम्बन्ध (Relation between Rate of Reaction and Stoichiometry):

सम्पूर्ण रासायनिक अभिक्रिया के वेग का निर्धारण किसी भी एक अभिकारक अथवा एक उत्पाद की सान्द्रता में समय के साथ परिवर्तन का अध्ययन कर ज्ञात किया जाता है। इसके लिए यह आवश्यक है कि अभिक्रिया का समीकरण सन्तुलित हो अर्थात् स्टाइकियोमितीय समीकरण में प्रदर्शित हो। स्टाइकियोमीटी किसी रासायनिक अभिक्रिया के मात्रात्मक-भार सम्बन्ध होते हैं जिसके द्वारा सन्तुलित रासायनिक समीकरण व्यक्त किये जाते हैं।

जैसे निम्न अभिक्रिया पर विचार करें—



इस अभिक्रिया का वेग निम्न में से किसी भी पद द्वारा दिया जा सकता है—

इस अभिक्रिया वेग (V) =

$$\frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = + \frac{d[C]}{dt} = + \frac{d[D]}{dt}$$

यहाँ उक्त अभिक्रिया की स्टाइकियोमिती से यह ज्ञात हाता है कि A एवं B की सान्द्रताएँ एक ही वेग से घट रही हैं, और यह वेग ठीक उस वेग के बराबर है जिससे C एवं D की सान्द्रताएँ बढ़ती हैं।

यदि एक अभिक्रिया निम्न प्रकार हो तो—

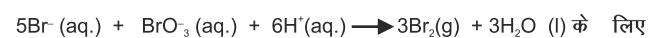


इस अभिक्रिया की स्टाइकियोमिती से स्पष्ट है कि । के विलुप्त होने का वेग C एवं D के बनने के वेग से दुगुना है। अतः अभिक्रिया वेग निम्न प्रकार दिया जा सकता है।

$$\text{अभिक्रिया वेग } (V) = - \frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = + \frac{d[C]}{dt} = + \frac{d[D]}{dt}$$

उक्त तीनों पद तुल्य हैं अतः किसी भी एक पद को निर्धारित कर अभिक्रिया का वेग दिया जा सकता है।

इसी प्रकार—



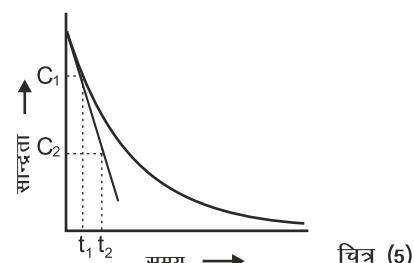
अभिक्रिया वेग—

$$= - \frac{1}{5} \frac{\Delta [Br^{-}]}{\Delta t} = - \frac{\Delta [BrO_3^{-}]}{\Delta t} = - \frac{1}{6} \frac{\Delta [H^{+}]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta [Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta [H_2O]}{\Delta t}$$

में से किसी भी एक पद से सम्पूर्ण अभिक्रिया का वेग निर्धारित किया जा सकता है।

आरभिक वेग—

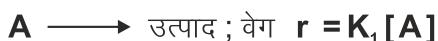
अभिकारकों की सान्द्रता का समय-सापेक्ष आरेख में $t = 0$ समय पर किसी अभिक्रिया का वेग आरभिक वेग है जो बलगति की अध्ययन में बहुत महत्वपूर्ण होता है। इसे ज्ञात करने के लिए $t = 0$ पर आरेख पर एक स्पर्श रेखा खींचकर उसका ढाल ज्ञात कर लेते हैं जो आरभिक वेग कहलाता है।



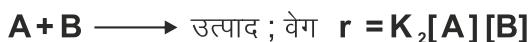
अभिक्रिया की कोटि एवं अणुसंख्यता (Order of Reaction and Molecularity) –

अधिकांश अभिक्रियाओं में अभिक्रिया की अणुसंख्यता एवं कोटि समान पायी जाती है परन्तु यह सदैव सत्य नहीं है क्योंकि ये दोनों पद भिन्न-भिन्न हैं।

कोटि – “किसी रासायनिक अभिक्रिया की कोटि का तात्पर्य उस अभिक्रिया के वेग निर्धारक पद में भाग लेने वाले क्रियाकारकों के अणुओं या परमाणुओं की संख्या होती है।” जैसे—

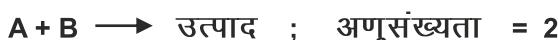
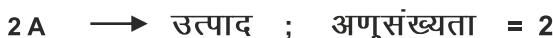
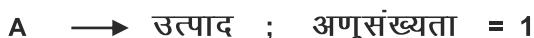


यह प्रथम कोटि अभिक्रिया है। इसी तरह—



ये द्वितीय कोटि की अभिक्रियायें हैं।

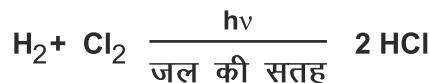
अणुसंख्यता – “किसी अभिक्रिया की अणु संख्यता का तात्पर्य उस अभिक्रिया में भाग वाले अणुओं, परमाणुओं या आयनों की संख्या से है जिनसे की स्टाइकियोमीति समीकरण दर्शायी जाती है।” जैसे—



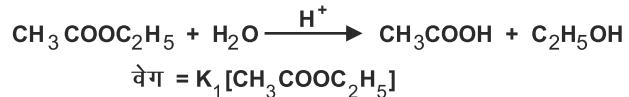
इस प्रकार प्रथम कोटि की अणुसंख्यता एक, द्वितीय कोटि की अणुसंख्यता दो तथा तृतीय कोटि की अणुसंख्यता तीन होती है परन्तु यह सदैव आवश्यक नहीं है कि किसी अभिक्रिया की जितनी अणुसंख्यता हो उतनी ही कोटि भी हो। अणु संख्यता एक पूर्णांक राशि होती है जो अभिक्रिया कोटि से अधिक भी हो सकती है। इसके अतिरिक्त कुछ अभिक्रियाओं में कोटि शून्य एवं भिन्न राशियाँ भी हो सकती हैं। किसी रासायनिक अभिक्रिया की कोटि का मान न्यूनतम शून्य एवं अधिकतम मान भी तीन हो सकता है।

निम्न उदाहरणों से स्वतः स्पष्ट है—

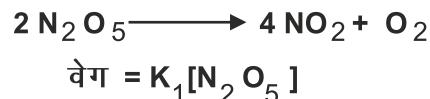
- (1) जल की सतह पर सूर्य की रोशनी में H_2 एवं Cl_2 के मध्य अभिक्रिया एक शून्य कोटि अभिक्रिया है जबकि इसकी अणुसंख्यता दो है।



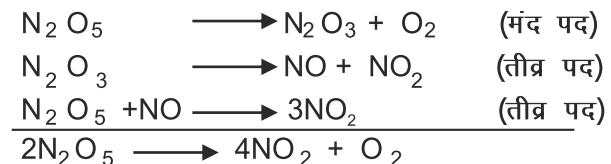
- (2) एस्टर का अम्लीय जल अपघटन एक प्रथम कोटि (चौदम प्रथम कोटि) अभिक्रिया है जबकि इसकी अणुसंख्यता दो होती है।



- (3) निम्न अभिक्रिया प्रथम कोटि की है जबकि इसकी अणुसंख्यता भी दो है।



इसका स्पष्टीकरण इसकी क्रिया विधि से किया जा सकता है जो निम्न प्रकार है।



इस क्रियाविधि में प्रथम पद मंद पद है जो वेग निर्धारक पद है। “मंद पद की अणुसंख्यता ही अभिक्रिया की कोटि होती है।” अतः स्पष्ट है कि अनेक अभिक्रियाओं में अणुसंख्यता एवं कोटि समान होती है। जबकि एक से अधिक पदों में सम्पन्न होने वाली अभिक्रियाओं के लिए यह सत्य नहीं है।

अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक (Factors Affecting the Rate of Reaction)-

अभिक्रिया का वेग अनेक कारकों द्वारा प्रभावित होता है जिनमें से कुछ महत्वपूर्ण कारक निम्न प्रकार हैं—

1. अभिकारकों की सान्द्रता
2. तंत्र का ताप
3. अभिकारकों एवं उत्पादों की प्रकृति
4. उत्प्रेरकों की उपस्थिति
5. सतही क्षैत्रफल
6. विकीरणों द्वारा उद्भासन

- 1. अभिकारकों की सान्द्रता** :— यह प्रेक्षित किया गया है कि अभिक्रिया का वेग समय के साथ घटता है। हम जानते हैं कि आरभ में क्रियाकारकों की सान्द्रता अधिकतम होती है अतः सान्द्रता में परिवर्तन की दर भी अधिकतम होती है। जैसे जैसे अभिकारकों की सान्द्रता में कमी आने लगती है वैसे ही

अभिक्रिया का वेग भी घटने लगता है। इसका अभिप्रायः यह है कि अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता के अनुक्रमानुपाती होता है।

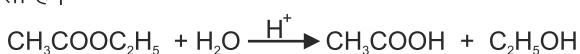
2. तंत्र का ताप :— सामान्यतः, ताप बढ़ने पर लगभग सभी अभिक्रियाओं का वेग बढ़ता है। अन्य शब्दों में ताप घटने पर अभिक्रिया का वेग भी घट जाता है। यह प्रेक्षण उष्माक्षेपी एवं ऊष्माशोषी सभी प्रकार की अभिक्रियाओं पर आरोपित होता है। एक सामान्य सन्नीकट के अनुसार अभिक्रिया मिश्रण का ताप $10C^{\circ}$ बढ़ाने पर वेग दो से तीन गुणा बढ़ जाता है। इसका कारण यह है कि ताप बढ़ाने पर अभिकारक अणुओं की गतिज ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है और संघट्ट सिद्धान्त के अनुसार अणुओं पर परस्पर संघट्टदर भी बढ़ जाती है जिससे सक्रियत अणुओं की संख्या में वृद्धि हो जाती है। फलस्वरूप अभिकारक अणुओं की उत्पादों में रूपान्तरित होने की दर अर्थात् अभिक्रिया का वेग भी बढ़ जाता है।

3. अभिकारकों एवं उत्पादों की प्रकृति :— अभिक्रिया का वेग अभिकारकों एवं उत्पादों की प्रकृति से भी प्रभावित होता है। एक रासायनिक अभिक्रिया में पुराने बन्ध टूटते हैं एवं नये बन्ध बनते हैं। इसलिए पदार्थ की क्रियाशीलता किन्हीं विशिष्ट बन्धों के सरलता से टूटने एवं बनने पर निर्भर करती है। उदाहरणार्थ, नाइट्रिक ऑक्साइड का नाइट्रोजन डाई ऑक्साइड में ऑक्सीकरण तीव्रता से सम्पन्न हो जाता है परन्तु कार्बन मोनोक्साइड का कार्बन डाइऑक्साइड में ऑक्सीकरण धीमी गति से सम्पन्न होता है।

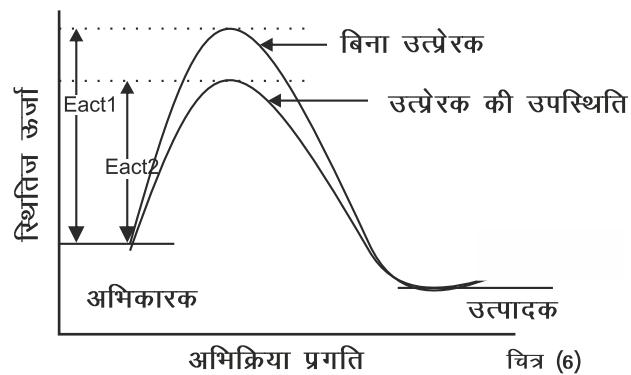


इन दोनों अभिक्रियाओं में अभिकारक एवं उत्पाद अणु बहुत समान प्रतीत होते हैं परन्तु अभिक्रिया वेग में बहुत भिन्नता प्रदर्शित होती है।

4. उत्प्रेरक का प्रभाव :— उत्प्रेरक वे बाह्य पदार्थ होते हैं जो स्वयं में कोई रासायनिक परिवर्तन किये बिना ही अभिक्रिया के वेग को बढ़ा देते हैं। ऐसा देखा गया है कि अनेक अभिक्रियायें निश्चित उत्प्रेरक पदार्थों की उपस्थिति के कारण अपेक्षाकृत तीव्र वेग से सम्पन्न हो जाती है। उदाहरणार्थ सामान्य परिस्थितियों में एस्टर का जल अपघटन धीमी गति से सम्पन्न होता है परन्तु तनु अम्ल की उपस्थिति में यह शीघ्रता से हो जाता है।



ऐसा माना जाता है कि उत्प्रेरक की उपस्थिति अभिकारकों की सक्रियण ऊर्जा को कम कर देती है जिससे अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है।

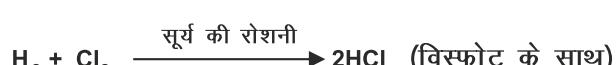
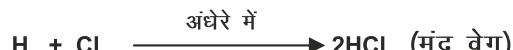


Eact1 = बिना उत्प्रेरक सक्रियण ऊर्जा (अधिक)

Eact2 = उत्प्रेरण से सक्रियण ऊर्जा (कम)

5. सतही क्षैत्रफल :— अभिकारक का सतही क्षैत्रफल जितना अधिक होता है अभिक्रिया का वेग भी उतना ही अधिक होता है। यह प्रेक्षित किया गया है कि यदि अभिकारक एक ठोस पदार्थ है तो अभिक्रिया का वेग उसके कणों के आकार पर निर्भर करता है। पदार्थ जितने सूक्ष्म कणों में विभाजित होता है उसका अभिक्रिया का वेग भी उतना ही अधिक हो जाता है क्योंकि उस अभिकारक का सतही क्षैत्रफल भी कणों के सूक्ष्म विभाजन के साथ-साथ बढ़ता है। उदाहरणार्थ एक लकड़ी का बड़ा टुकड़ा धीरे जलता है परन्तु उसके छोटे-छोटे टुकड़े कर देने पर वह शीघ्र जल जाता है। पदार्थ के टुकड़ों की संख्या बढ़ने के साथ-साथ उसका सतही क्षैत्रफल भी बढ़ जाता है फलस्वरूप अभिक्रिया का वेग भी बढ़ जाता है।

6. विकीरण द्वारा उद्भासन :— कुछ अभिक्रियाओं के वेग को विकिरणों की उपस्थिति (दृश्य एवं पराबैग्नी) अप्रत्याशित रूप से बढ़ा देती है। उच्च ऊर्जा के दृश्य एवं पराबैग्नी प्रकाश के फोटोन अभिकारकों के रासायनिक बन्धों को तीव्रता से वियोजित कर देते हैं जिससे अभिक्रिया का वेग तीव्र हो जाता है। उदाहरणार्थ H_2 एवं Cl_2 की अभिक्रिया अंधेरे में बहुत मंद गति से सम्पन्न होती है परन्तु सूर्य की रोशनी (दृश्य एवं पराबैग्नी प्रकाश) में विस्फोटक प्रक्रम के साथ सम्पन्न होती है।



शून्य कोटि अभिक्रियाये (Zero order Reactions)—

वे अभिक्रियायें जिनमें अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है शून्य कोटि की अभिक्रियायें कहलाती हैं। अर्थात् इनमें वेग अभिकारकों की सान्द्रता के शून्य घात के अनुक्रमानुपाती होता है। इनका अध्ययन निम्न प्रकार किया जा सकता है।

A	\longrightarrow	उत्पाद
आरम्भ में सान्द्रता :	a	o
t समय पर सान्द्रता :	(a-x)	x
मोल / लीटर		मोल / लीटर

उक्त अनुसार A की आरम्भिक सान्द्रता ($t=0$) पर मोल प्रति लीटर है जो t समय पश्चात् घटकर ($a-x$) मोल प्रति लीटर रह जाती है जबकि x मोल प्रति लीटर उत्पाद प्राप्त होते हैं।

द्रव्य अनुपाती किया नियम से—

अभिक्रिया का वेग

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = - \frac{d(a-x)}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} \propto (a-x) \dots\dots\dots(i)$$

$$\text{अर्थात् } \frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) \dots\dots\dots(ii)$$

जहाँ K_1 प्रथम कोटि अभिक्रिया का वेग स्थिरांक है तथा समीकरण (ii) प्रथम कोटि अभिक्रिया के वेग का अवकल समीकरण है।

समाकलित वेग समीकरण— समीकरण (ii) का समाकलन करने पर—

$$\int \frac{dx}{(a-x)} = K_1 \int dt \quad \text{सूत्र} \quad \int \frac{dx}{x} = \ln x$$

$$-\ln(a-x) = k_1 t + c \dots\dots\dots(iii)$$

आरम्भ में $t = 0$ पर $x = 0$ है अतः

$$-\ln a = c \dots\dots\dots(iv)$$

सभी (iii) एवं (iv) से

$$-\ln(a-x) = k_1 t - \ln a$$

$$\Rightarrow \ln a - \ln(a-x) = k_1 t$$

$$\Rightarrow \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \dots\dots\dots(v)$$

$$\Rightarrow k_1 t = 2.303 \log \frac{a}{a-x}$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \dots\dots\dots(vi)$$

यही प्रथम कोटि का समाकलित वेग का समीकरण है।

अन्तराल समीकरण (Interval Equation) -

यदि अभिकारक A की आरम्भिक सान्द्रता ज्ञात न हो तो वेग नियतांक के निर्धारण हेतु अन्तराल सूत्र का उपयोग

किया जा सकता है। इस सूत्र में वेग समीकरण से आरम्भिक सान्द्रता को हटा दिया जाता है। मानाकि t_1 एवं t_2 दो भिन्न समयों पर अभिकारक की क्रमशः x_1 व x_2 मात्राएँ अपघटित हो चुकी हैं। समीकरण (vi) को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है।

$$t_1 = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{a}{(a-x_1)} \dots\dots\dots(vii)$$

$$\text{अतः } t_2 = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{a}{(a-x_2)} \dots\dots\dots(viii)$$

समीकरण (viii) से (vii) को घटाने पर

$$(t_2 - t_1) = \frac{2.303}{K_1} \left[\log \frac{a}{(a-x_2)} - \log \frac{a}{(a-x_1)} \right]$$

$$\Rightarrow (t_2 - t_1) = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} \dots\dots\dots(ix)$$

आलेखी निरूपण—

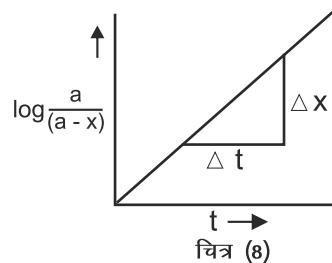
प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए हम कई तरह के आलेख खींच सकते हैं। प्रथम कोटि अभिक्रिया का गतिक समीकरण—

$$t = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{a}{a-x}$$

$$\Rightarrow \log \frac{a}{(a-x)} = \frac{K_1}{2.303} t \dots\dots\dots(x)$$

यदि $\log \frac{a}{(a-x)}$ एवं t के मध्य ग्राफ खींचते हैं तो चित्रानुसार मूल बिन्दु से गुजरने वाली सरल रेखा ($y = mx$) प्राप्त होती है जिसका ढाल है—

$$\tan \theta = \frac{K_1}{2.303} \dots\dots\dots(xi)$$



उक्त सूत्र द्वारा सरलता पूर्वक वेग स्थिरांक परिकलित किया जा सकता है।

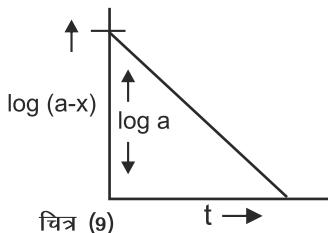
समीकरण (x) को निम्न प्रकार भी लिखा जा सकता है।

$$\log a - \log(a-x) = \frac{K_1}{2.303} t$$

परन्तु $\log a$ एक स्थिर राशि है अतः

$$\log(a-x) = -\frac{K_1}{2.303} t + \log a \quad \dots \dots \dots \text{(xii)}$$

यह विपरीत ढाल वाली एवं Y अक्ष पर अन्त खण्ड काटने वाली सरल रेखा ($y=mx + c$) है जो आरेख में है। अर्थात् $\log(a-x)$ एवं t के मध्य आरेख है।



इस सरल रेखा का ढाल निम्न होगा जिससे K_1 की गणना की जा सकती है।

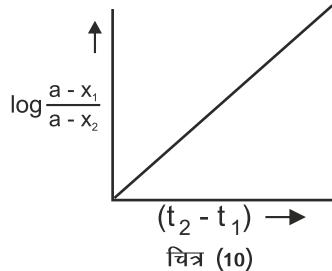
$$\tan\theta = \frac{\Delta y}{\Delta t} = - \frac{K_1}{2.303}$$

अन्तराल सूत्र से भी आरेख खींचा जा सकता है।

$$\log \frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{K_1}{2.303} (t_2 - t_1) \dots \dots \dots \text{(xiii)}$$

इसका ढाल

$$\tan \theta = \frac{k}{2.303}$$



अद्वृ आयु ($t_{1/2}$) -

अभिकारको की आरम्भ में सान्द्रता a ग्राम मोल / लीटर हो तथा $a/2$ होने में लगा समय इसकी अर्द्धआयु कहलाता है अतः गतिक समीकरण से

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{a}{a-a/2}$$

$$\Rightarrow t_{1/2} = \frac{2.303}{K_1} \log(2)$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303 \times 0.3010}{K_1} \quad \therefore \log 2 = 0.3010$$

$$\text{अतः } t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K_1} \dots \dots \dots \text{ (xiv)}$$

यही प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्धआयु को प्रदर्शित करती है। अर्द्ध आयु समीकरण से यह स्पष्ट होता है कि प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्ध आयु अभिकारकों की आरम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती है।

मात्रक — वेग स्थिरांक के मात्रक निर्धारण के व्यापक सम्बन्ध से हम जानते हैं कि—

$$K \text{ के मात्रक} = \left[\frac{\text{मोल}}{\text{ली.}} \right]^{1-n} \text{ सैकण्ड} \quad \therefore n = 1$$

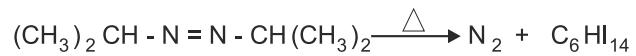
$$K \text{ के मात्रक} = \text{सैकण्ड}^{-1}$$

प्रथम कोटि अभिक्रिया के उदाहरण निम्न प्रकार दिये जा सकते हैं।

- (1) अमोनियम नाइट्राइट के जलीय विलयन को गर्म करने पर—



- (2) एजो आइसोप्रोपेन का ऊष्मीय अपघटन—



- (3) सभी रेडियो एक्टीव विघटन प्रथम कोटि अभिक्रियाये हैं।

संघटुत सिद्धान्त (Collision Theory):—

हम जानते हैं कि किसी अभिक्रिया के सम्पन्न होने की आधारभूत आवश्यकता यह है कि क्रियाशील स्पीशीज (अणु, परमाणु या आयनों) में परस्पर प्रभावी संघट्ट हो। यही अभिक्रियाओं के संघट्ट सिद्धान्त का आधार है। इस सिद्धान्त को मेक्स ट्राउट्ज एवं विलियम लेविस ने 1916-18 में विकसित किया था जो गैसों के प्रसिद्ध गतिज सिद्धान्त पर आधारित है।

इस सिद्धान्त के अनुसार अभिकारकों को ठोस गोलों के रूप में माना गया है तथा इन गोलों के परस्पर संघट्टों से ही अभिक्रिया सम्पन्न होती है। “अभिक्रिया मिश्रण के इकाई आयतन में प्रति सेकण्ड सम्पन्न होने वाली टक्करों की संख्या को संघट्ट आवृत्ति (Z) कहते हैं। संघट्ट आवृत्ति सामान्यतः बहुत उच्च होती है।” प्रायः सामान्य ताप व दाब पर किसी गैसीय तंत्र में संघट्ट आवृत्ति 10^{25} से 10^{28} तक हो सकती है। इस प्रकार यदि प्रत्येक टक्कर में अभिक्रिया सम्पन्न हो जाती हो तो अभिक्रिया अत्यन्त समय में ही पूर्ण हो जायेगी परन्तु अभिक्रिया सामान्यतः धीरे सम्पन्न होती है।

इस प्रकार क्रियाकारकों के मध्य सम्पन्न होने वाली प्रत्येक संघटट दिये गये ताप पर रासायनिक परिवर्तन करने में

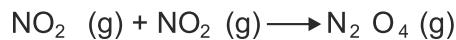
सक्षम नहीं होती है। जो संघट वास्तव में अभिकारकों को उत्पादों में रूपान्तरित करने में सक्षम होती है उन्हें “प्रभावी संघट (Effective Collision)” कहते हैं।

किसी रासायनिक अभिक्रिया में मुख्यतः दो अवरोध उत्पन्न होते हैं— 1.ऊर्जा अवरोधक 2.अभिविन्यास अवरोधक

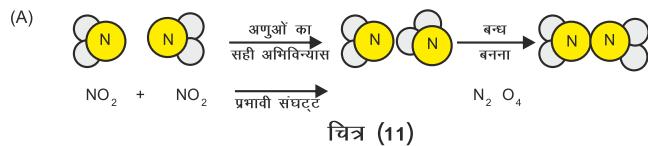
(1) ऊर्जा अवरोधक :— क्रियाशील स्पीशीज (अणु, परमाणु या अयनों) के मध्य प्रभावी संघट होने के लिए उनमें पर्याप्त ऊर्जा होनी चाहिए जिससे क्रियाकारकों के रासायनिक बन्ध टूट सके। इस कार्य हेतु टकराने वाले अणुओं द्वारा धारित न्यूनतम आवश्यक ऊर्जा को “देहलीज ऊर्जा” कहते हैं। इस प्रकार केवल वे ही टकराने वाले क्रियाकारक उत्पादों में रूपान्तरित होते हैं जिनमें दहलीज ऊर्जा या उससे अधिक ऊर्जा होती है। देहलीज ऊर्जा एक ऊर्जा अवरोधक जिसे पार किये बिना अभिकारक उत्पादों में रूपान्तरित नहीं हो सकते हैं।

(2) अभिविन्यास अवरोधक :— क्रियाकारक स्पीशीज परस्पर सही दिशा में अभिविन्यसित होकर संघट करते हैं तो पुराने बन्ध टूटकर नये बनते हैं। सही दिशा में अर्थात् परस्पर आमने—सामने वाली टककरें ही प्रभावी टककरें होती हैं।

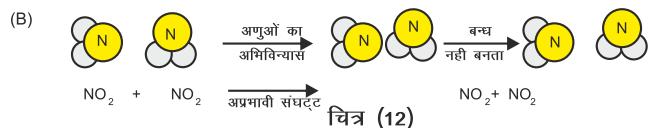
उदाहरणार्थ निम्न अभिक्रिया पर विचार कीजिये—



अभिक्रिया के दौरान सही दिशा में अभिविन्यसित होकर संघट करने वाले अभिकारक ही उत्पादों में रूपान्तरित हो पाते हैं जैसा कि निम्न चित्र में प्रदर्शित है।



दूसरी ओर जब संघट करने वाले अभिकारक सही दिशा में अभिविन्यसित नहीं हो तो वे उत्पादों में रूपान्तरित नहीं हो पाते हैं, जैसा कि निम्न चित्र में दर्शाया गया है—



इस प्रकार संघट करने वाले अभिकारकों में पर्याप्त देहलीज ऊर्जा नहीं हो अथवा संघट परस्पर सही दिशा में सम्पन्न नहीं होती है तो ऐसे संघटों से उत्पाद भी प्राप्त नहीं होते हैं। सामान्य दशाओं में प्रभावी संघटों का अंश अधिकांश अभिक्रियाओं से शून्य से एक तक होता है।

अतः अभिक्रिया की दर निम्न कारकों के अनुक्रमानुपाती होती है—

(1) अभिक्रिया मिश्रण के इकाई आयतन में प्रति सेकण्ड होने वाली टककरों के अर्थात् संघट आवृत्ति के (z) एवं

(2) प्रभावी संघटों के अंश (f), अर्थात् सही दिशा में अभिविन्यसित एवं पर्याप्त न्यूनतम ऊर्जा (देहलीज ऊर्जा) धारित अभिकारकों के अंश के

अर्थात्

$$\text{वेग} = \frac{dx}{dt} = f \times z$$

अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता (Dependence of Reaction Rate on Temperature):—

अभिक्रियाओं का वेग ताप से अत्यधिक प्रभावित होता है। सामान्यतः ताप बढ़ाने पर लगभग सभी अभिक्रियाओं के वेग में वृद्धि प्रेक्षित की जाती है। इसके विपरीत ताप घटाने पर अभिक्रियाओं के वेग भी घट जाते हैं। यह प्रेक्षण सभी अभिक्रियाओं में प्रेक्षित होता है, चाहे अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी हो अथवा ऊष्माशेपी हो। उदाहरणार्थ 273 K पर N_2O_5 के अपघटन में वेग नियतांक 7.87×10^{-7} सेकण्ड⁻¹ प्राप्त होता है जो 298 K ताप पर बढ़कर 3.56×10^{-5} सेकण्ड⁻¹ हो जाता है। अर्थात् 25°C ताप बढ़ाने पर इस अभिक्रिया का वेग 45 गुणा बढ़ जाता है।

एक सामान्य प्रेक्षण के अनुसार 10°C ताप बढ़ाने पर रासायनिक अभिक्रियाओं का वेग 2 से 3 गुणा तक बढ़ जाता है। इसे “ताप गुणांक” कहते हैं। अर्थात्

$$\text{ताप गुणांक} = \frac{(T + 10)^0 \text{C पर वेग नियतांक}}{T^0 \text{C पर वेग नियतांक}} \approx 2 \text{ से } 3$$

संघट सिद्धान्त के अनुसार किसी रासायनिक अभिक्रिया का वेग संघट आवृत्ति (z) एवं प्रभावी संघटों के अंश (f) पर निर्भर करता है। ताप बढ़ाने पर वेग वृद्धि को भी हम उक्त दोनों कारकों अथवा किसी भी एक कारक के आधार पर स्पष्ट कर सकते हैं।

(1) संघट आवृत्ति बढ़ाने से—

ताप बढ़ाने पर अभिकारक अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा में वृद्धि हो जाती है जिससे प्रति इकाई आयतन में प्रति सेकण्ड होने वाली संघटों की संख्या में भी वृद्धि हो जाती है जिससे प्रति इकाई आयतन में प्रति सेकण्ड होने वाली संघटों की संख्या में भी वृद्धि हो जाती है। अणुओं की औसत गतिज ऊर्जा परम ताप के अनुक्रमानुपाति होती है। एक प्रेक्षण के अनुसार 300K से 310K ताप बढ़ाने पर अणुओं की गतिज ऊर्जा में लगभग 3% वृद्धि हो जाती है।

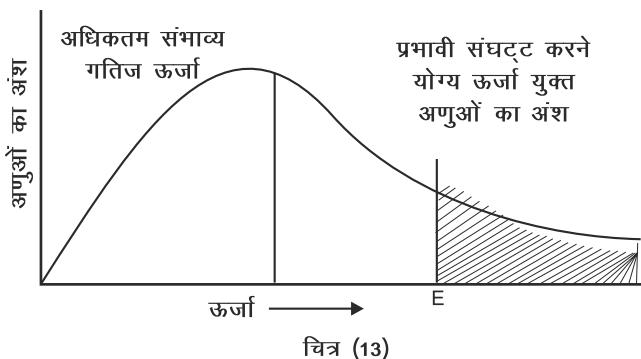
इसका अभिप्रायः यह है कि ताप बढ़ाने पर संघट

आवृत्ति के बढ़ जाने से ही अभिक्रिया वेग बढ़ता है परन्तु यह सत्य नहीं है क्योंकि यदि ऐसा ही है तो इस 10°C ताप में वृद्धि से वेग में भी 3% ही वृद्धि होनी चाहिए थी। वास्तव में 10°C ताप वृद्धि से 2 या 3 गुणा वेग वृद्धि हो जाती है तो 200 से 300% होती है। इस प्रकार ताप बढ़ने से वेग वृद्धि का कारण मात्र सघटट आवृत्ति का बढ़ जाना ही नहीं है।

(2) प्रभावी संघटन वृद्धि—

संघट्ट सिद्धान्त के अनुसार समस्त संघट्टों का मात्र कुछ ही अंश रासायनिक परिवर्तन करने में सक्षम होता है जो प्रभावी संघट्ट कहलाते हैं। प्रभावी संघट्ट वे संघट्ट होते हैं जिनसे उत्पन्न होने वाली ऊर्जा दहलीज ऊर्जा के तुल्य या उससे अधिक होती है। यदि संघट्टों से उत्पन्न ऊर्जा दहलीज ऊर्जा से कम हो तो ऐसे संघट्ट रासायनिक परिवर्तन करने में सक्षम नहीं होते हैं। अतः अप्रभावी संघट्ट कहलाते हैं।

मैक्सवेल – बोल्टजमान के अनुसार अणुओं के ऊर्जा वितरण को सांख्यिकी के आधार पर प्रदर्शित किया जा सकता है। सभी अभिकारक अणुओं की ऊर्जाओं की ऊर्जाएँ समान नहीं होती है। अणुओं में परस्पर संघटट होते रहते हैं जिससे ये एक दूसरे को अपनी ऊर्जाएँ हस्तान्तरित करते रहते हैं। यदि अणुओं की “ऊर्जा” एवं धारीत ऊर्जा युक्त अणुओं के “अंश” में आरेख खींचा जाये तो चित्र (क) के अनुसार प्राप्त होता है। यह ऊर्जा आरेख “मैक्सवेल-बोल्टजमान ऊर्जा वितरण आरेख” कहलाता है।



आरेख से स्पष्ट है कि कम ऊर्जा तथा अधिक ऊर्जा धारण किये हुए अपुओं का अंश अपेक्षाकृत कम है। अधिकांश अपुओं का अंश मध्यवर्ति गतिज ऊर्जा युक्त है जो आरेख में उचिष्ठ द्वारा प्रदर्शित है और यह “अधिकतम संभाव्य गतिज ऊर्जा” कहलाती है। आरेख में प्रदर्शित ऊर्जा E वह न्यूनतम ऊर्जा अर्थात् देहलीज ऊर्जा है जो प्रभावी संघट्टों से उत्पन्न होती है और क्रियाकारकों को उत्पादों में रूपान्तरित करने में सक्षम है। ऊर्जा E अथवा उससे अधिक ऊर्जा युक्त अणु की उत्पादों में परिवर्तित होते हैं जो सम्पूर्ण ऊर्जा वितरण का एक छोटा अंश है।

यह देखा जा सकता है कि देहलीज ऊर्जा E का मान जितना कम होगा, प्रभावी संघटनों की संख्या उतनी ही अधिक होगी अर्थात् अभिक्रिया का वेग भी उतना ही अधिक हो जायेगा। इसके विपरीत E का मान बढ़ने पर प्रभावी संघटनों की संख्या में कमी आयेगी जिससे अभिक्रिया का वेग घट जायेगा।

अब यदि ताप बढ़ाने से प्रभावी संघट्टों की संख्या पर विचार करें। चित्र (ख) में T_1 व T_2 तापों पर अनुओं के ऊर्जा वितरण को प्रदर्शित किया गया है जहाँ $T_2 = T_1 + 10^\circ\text{C}$ है।

आरेख से स्पष्ट है कि ताप बढ़ने पर आरेख दांयी और खिसक गया है और अधिक चपटा हो गया है। इससे यह ज्ञात हो जाता है कि ताप बढ़ाने पर अणुओं में ऊर्जा वितरण बढ़ जाता है और देहलीज ऊर्जा **E** युक्त अणुओं का अंश बहुत अधिक हो जाता है। T_1 , ताप पर **abcd** अंश ही प्रभावी संघट्टकरता है जो T_2 , ताप पर बढ़कर **abef** हो गया है। यह अंश 10° ताप बढ़ने पर लगभग दुगुना हो जाता है। इस प्रकार स्पष्ट है कि “ताप बढ़ाने पर अभिक्रिया के वेग में वृद्धि का मुख्य कारण प्रभावी संघट्टकों की संख्या में वृद्धि है।

आर्हेनियस सिद्धान्त एवं सक्रियण ऊर्जा गणना (Arrhenius Equation and Calculation of Activation Energy):—

आर्हनियस ने ताप एवं सक्रियण ऊर्जा को वेग नियतांक के साथ सम्बन्धित करते हुए निम्न समीकरण प्रस्तावित की—

यह सम्बन्ध आर्हनियस समीकरण कहलाती है जहाँ A पूर्व—चर धांताकी घटक है एवं आर्हनियस घटक या आवृत्ति घटक कहलाता है। यह घटक प्रति लीटर आयतन प्रति सेकण्ड में द्वि-अणुक सघटटों को प्रदर्शित करता है। यहाँ R गैस स्थिरांक है और E_a सक्रियण ऊर्जा को निरूपित करता है। यहाँ T परमताप को प्रदर्शित करता है।

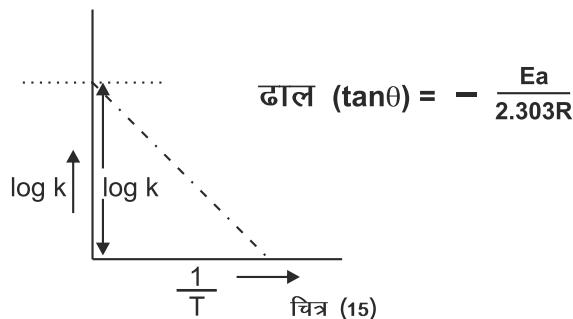
समीकरण (i) का लघुगणक लेने पर—

चरघांताकी लघुगणक को सामान्य लघुगणक में रूपान्तरित करने पर, ($\ln = 2.303 \log$)

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

$$\log k = - \frac{E_a}{2.303 R} \frac{1}{T} + \log A \quad \text{.....(iii)}$$

यह $y = mx + c$ प्रकार का सरल रेखा का समीकरण है अर्थात् $\log k$ एवं $1/T$ के मध्य आलेख खींचने पर निम्न प्रकार विपरीत ढाल वाली सरल रेखा प्राप्त होती है—



समीकरण से यह भी स्पष्ट है कि सक्रियण ऊर्जा E_a का मान बढ़ने पर अभिक्रिया वेग K का मान घटता है। आरेख में प्राप्त विपरीत ढाल की सरल रेखा के ढाल से ही सरलता पूर्वक सक्रियण ऊर्जा की गणना की जा सकती है। अर्थात्

$$\text{ढाल } (\tan\theta) = - \frac{E_a}{2.303 R} \quad \text{.....(iv)}$$

सक्रियण ऊर्जा $E_a = - 2.303 R \times \text{ढाल}$

अंतराल के रूप में भी इसे दिया जा सकता है यदि T_1 व T_2 ताप पर वेग नियतांक क्रमशः K_1 व K_2 हो तो,

$$\log k_1 = - \frac{E_a}{2.303 R} \frac{1}{T_1} + \log A \quad \text{.....(v)}$$

$$\log k_2 = - \frac{E_a}{2.303 R} \frac{1}{T_2} + \log A \quad \text{.....(vi)}$$

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

$$\log (k_2/k_1) = \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad \text{.....(vii)}$$

सक्रियण ऊर्जा एवं संक्रमण अवस्था (Energy of Activation and Transition State) :-

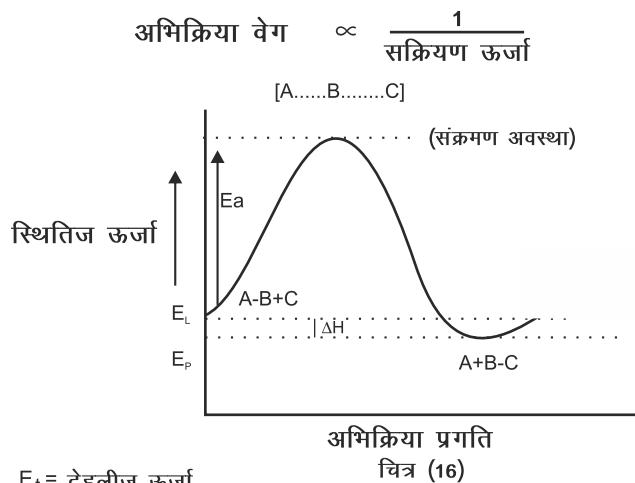
अभिकारक अणुओं को दी गई वह न्यूनतम अतिरिक्त ऊर्जा जो रासायनिक अभिक्रिया को सम्पन्न करने के लिए आवश्यक हो, सक्रियण ऊर्जा कहलाती है। यह देहलीज ऊर्जा एवं अभिकारकों की ऊर्जा के मध्य अन्तर के तुल्य होती है चित्र

में प्रदर्शित है अर्थात्—

सक्रियण ऊर्जा (E_a) = देहलीज ऊर्जा – अभिकारकों की औसत गतिज ऊर्जा

$$E_a = E_{\text{d}} - E_{\text{r}}$$

प्रत्येक अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा का निश्चित मान होता है जो ताप पर निर्भर होता है और कुल प्रभावी संघट्टों का अंश भी सक्रियण ऊर्जा से ही निर्धारित होती है। यदि किसी अभिक्रिया में सक्रियण ऊर्जा का मान कम होता है तो प्रभावी संघट्टों की संख्या बढ़ने से अभिक्रिया का वेग भी बढ़ जाता है। अर्थात्



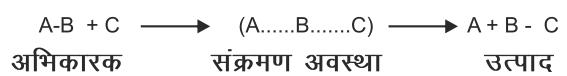
E_d = देहलीज ऊर्जा

E_r = अभिकारकों की ऊर्जा

E_a = सक्रियण ऊर्जा

ΔH = अभिक्रिया ऐन्थैल्पी

उक्त ऊर्जा आरेख में अभिक्रिया निम्न प्रकार है—



अतः अभिकारक सक्रियण ऊर्जा ग्रहण कर उच्चतम ऊर्जा की अस्थायी अवस्था प्राप्त करते हैं जिसे संक्रमण अवस्था कहते हैं। संक्रमण अवस्था प्राप्त कर अभिकारक उत्पादों में रूपान्तरित हो जाते हैं। अप्रभावी संघट्टों से उत्पन्न ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा से सदैव कम होती है जिससे संक्रमण अवस्था प्राप्त नहीं होती है अतः ऐसे संघट्टों से उत्पाद प्राप्त नहीं होते हैं।

आंकिक प्रश्न (Numerical Problems)

1. निम्न में अभिक्रिया कोटियों दर्शाइये—

$$(i) \text{ वेग} = K [A]^{1/2} [B]^{3/2}$$

$$(ii) \text{ वेग} = K [A]^{3/2} [B]^{-1}$$

हल —

अभिक्रिया की कोटियाँ वेग निर्धारक पद की सान्द्रताओं के घाताकों के योग के तुल्य होती हैं।

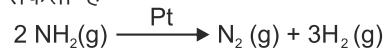
$$(i) \text{ कोटि} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 2$$

$$(ii) \text{ कोटि} = \left(\frac{3}{2} - 1 \right) = \frac{1}{2}$$

2. प्लेटीनम की सतह पर अमोनिया के अपघटन से हाइड्रोजन एवं नाइट्रोजन गैसें प्राप्त होती हैं। शून्य कोटि की इस अभिक्रिया का वेग स्थिरांक $2.5 \times 10^{-4} \text{ MS}^{-1}$ है तो N_2 एवं H_2 के बनने के वेग ज्ञात कीजिए।

हल —

अमोनिया का विघटन निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है



अतः अमोनिया के विघटन की दर

$$-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k = 2.5 \times 10^{-4} \text{ MS}^{-1}$$

नाइट्रोजन के बनने की दर

$$\frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ MS}^{-1}$$

हाइड्रोजन के बनने की दर

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

$$\Rightarrow \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 3 \times 2.5 \times 10^{-4} \text{ MS}^{-1} \\ = 7.5 \times 10^{-4} \text{ MS}^{-1}$$

3. $\text{NO}_2(\text{g})_5$ के स्थिर आयतन पर तापीय अपघटन में निम्नलिखित ऑकड़े प्राप्त हुए हैं।



समय (S) : 0 100

कुल दाब (atm) : 0.500 0.512

इस प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

हल —

मानाकि N_2O_5 का दाब घटकर $2x \text{ atm}$ हो जाता है। दो मोल N_2O_5 अपघटित होकर दो मोल N_2O_4 एवं एक मोल O_2 देता है अतः $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ का दाब बढ़कर $2x \text{ atm}$ एवं $\text{O}_2(\text{g})$ का दाब $x \text{ atm}$ एवं $\text{O}(\text{g})$ का दाब $x \text{ atm}$ तक बढ़ जाता है।

अभिक्रिया से—



समय t = 0 पर 0.5 0 0

t = 100 सैकण्ड पर (0.5 - 2x) atm 2x-atm x-atm

कुल दाब (P_t) = $0.5 - 2x + 2x + x = 0.5 + x$

t = 100 s, Pt = 0.512 atm

x = $P_t - 0.5 = 0.512 - 0.5 = 0.012 \text{ atm}$

अब, $p[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.5 - 2x = 0.5 - 2 \times 0.012 = 0.476 \text{ atm}$

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए—

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{P[\text{N}_2\text{O}_5]_0}{P[\text{N}_2\text{O}_5]_t}$$

$$= \frac{2.303}{100} \log \frac{0.5 \text{ atm}}{0.476 \text{ atm}}$$

$$= \frac{2.303}{100} \log 1.0504$$

$$= \frac{2.303}{100} \times 0.0214$$

$$K_1 = 4.93 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$$

4. एक प्रथम कोटि अभिक्रिया 10 मिनट में 20% पूर्ण हो जाती है तो 75% पूर्ण होने में कितना समय लगेगा।

हल —

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

मानाकि $[A] = a$, तो $[A] = \frac{1 \times 20}{100} = 0.80 a$ तथा $t = 10 \text{ min}$

$$\therefore K_1 = \frac{2.303}{10} \log \frac{a}{0.80 a}$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{2.303}{10} \log 1.25$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{2.303}{10} \times 0.0969$$

$$\Rightarrow K_1 = 0.0223 \text{ min}^{-1}$$

द्वितीय स्थित में यदि $[A]_0 = a - \frac{a \times 75}{100} = 0.25 a$, $t = ?$

$$t = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$\text{अतः } t = \frac{2.303}{0.0223} \log \frac{a}{0.25 a}$$

$$\Rightarrow t = \frac{2.303}{0.0223} \times 0.6021$$

$$\Rightarrow t = 62.18 \text{ min.}$$

5. स्पष्ट कीजिए कि प्रथम कोटि अभिक्रिया में 99.9% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय अर्द्धायु ($t_{\frac{1}{2}}$) का 10 गुणा होता है।

हल —

$$90.9\% \text{ अभिक्रिया पूर्ण होने पर } [R] = [R]_0 - 0.999 [R]_0$$

अतः प्रथम कोटि समाकलित वेग समीकरण में

$$\Rightarrow K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]} = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999 [R]_0}$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{2.303}{t} \log 10^3 = \frac{2.303 \times 3}{t} \log 10$$

$$\Rightarrow K_1 = \frac{6.903}{t} \quad [\because \log x^n = n \log x]$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{6.903}{K_1} \quad [\because \log 10 = 1]$$

$$\text{अभिक्रिया की अर्द्धायु} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{6.93}{K_1}$$

$$\text{प्रश्नानुसार} \quad \frac{t}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{6.909t}{K_1} \times \frac{k_1}{0.693} = 10 \quad \text{सिद्ध हुआ}$$

6. एक प्रथम कोटि अभिक्रिया का वेग नियतांक 60 S^{-1} है। आरम्भिक सान्द्रता का $1/10$ भाग अपघटित होने में कितना समय लगेगा।

हल —

एक प्रथम कोटि अभिक्रिया का वेग समीकरण निम्न है—

$$t = \frac{2.303}{k_1} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$K_1 = 60 \text{ S}^{-1}, [A] = [A]_0 / 10$$

$$\text{अतः } t = \frac{2.303}{k_1} \log \frac{[A]_0}{[A]_0 / 10}$$

$$\Rightarrow t = \frac{2.303}{60} \log 10$$

$$\Rightarrow t = \frac{2.303}{60} \quad [\because \log 10 = 1]$$

$$\Rightarrow t = 0.0385 \text{ या } 3.8 \times 10^{-2} \text{ s}$$

7. ^{14}C के रेडियोएक्टिव क्षय की अर्द्ध आयु 5730 वर्ष है। अभिक्रिया वेग नियतांक की गणना कीजिए।

हल —

हम जानते हैं कि रेडियोएक्टिव क्षय एक प्रथम कोटि अभिक्रिया होती है। अतः प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्ध आयु निम्न प्रकार दी जा सकती है—

$$\text{क्षय स्थिरांक } K_1 = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$\therefore t_{\frac{1}{2}} = 5730 \text{ वर्ष}$$

$$\text{अतः } K_1 = \frac{0.693}{5730 \text{ Year}} = 1.209 \times 10^{-4} \text{ Year}^{-1}$$

8. 318 K पर N_2O_5 का CCl_4 विलयन में विघटन का अध्ययन किया गया, जिसमें निम्न आंकड़े प्राप्त हुए—

t (min)	0	135	339	689	1680
C (M)	2.08	1.91	1.67	1.35	0.57

अभिक्रिया की कोटि क्रिया है? वेग नियतांक एवं अर्द्धआयु ज्ञात कीजिए।

हल —

सारणी से स्पष्ट है कि अभिक्रिया की दर समय के साथ स्थिर नहीं है अतः यह शून्य कोटि अभिक्रिया नहीं हो सकती। इस प्रकार स्पष्ट हो जाता है कि यह अभिक्रिया प्रथम कोटि है। इस प्रथम कोटि वेग समीकरण आरोपित की जाये तो—

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C}$$

$$\frac{t}{(\text{समय})} \quad \frac{C}{(M)} \quad K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \text{ min}^{-1}$$

$$0 \quad 2.08 \quad —$$

$$135 \quad 1.91 \quad \frac{2.303}{339} \log \frac{2.08}{1.91} = 6.32 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$339 \quad 1.67 \quad \frac{2.303}{339} \log \frac{2.08}{1.67} = 6.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$689 \quad 1.35 \quad \frac{2.303}{689} \log \frac{2.08}{1.35} = 6.33 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$1680 \quad 0.57 \quad \frac{2.303}{1680} \log \frac{2.08}{0.57} = 6.31 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

प्रथम कोटि वेग समीकरण में वेग स्थिरांक के मान स्थिर प्राप्त हो गये हैं अतः यह प्रथम कोटि अभिक्रिया है। वेग स्थिरांक का औसत निम्न प्राप्त हुआ।

$$K_1 = 6.315 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

प्रथम कोटि के लिए अर्द्धायु

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K_1}$$

$$\Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{6.315 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}} = 1.097 \times 10^3 \text{ min}$$

9. 600 K ताप पर एथिल आयोडाइड के निम्नलिखित अभिक्रिया द्वारा अपघटन होता है, जिसका वेग स्थिरांक $1.60 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$ है। इस अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा 209 KJ mol⁻¹ है। 700 K ताप पर इसके वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।



हल —

वेग स्थिरांक की इकाई s^{-1} है जिससे स्पष्ट होता है कि यह एक प्रथम कोटि अभिक्रिया है। आर्हनियस सम्बन्ध से हम जानते हैं कि—

$$\begin{aligned} \log k_2 - \log k_1 &= \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \\ \Rightarrow \log k_2 - \log k_1 &+ \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \\ &= \log (1.60 \times 10^{-5}) + \frac{209000 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}} \left[\frac{1}{600\text{K}} - \frac{1}{700\text{K}} \right] \\ &= -4.796 + 2.599 \\ &= -2.197 \\ \Rightarrow \log K_2 &= -2.197 \\ \Rightarrow K_2 &= 6.36 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1} \text{ है।} \end{aligned}$$

10. अभिक्रिया $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ में 673 K पर वेग नियतांक $2.34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ है तथा 773 K पर इसका मान $7.50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ हो जाता है। इस अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा ज्ञात कीजिए। $\log 32.05 = 1.506$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}$

हल —

आर्हनियस अन्तराल समीकरण से,

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

$$\text{यहाँ } K_1 = 2.34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ S}^{-1}; T_1 = 673 \text{ K}$$

$$K_2 = 7.50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ S}^{-1}; T_2 = 773 \text{ K}$$

अतः

$$\log \frac{7.50 \times 10^{-2}}{2.34 \times 10^{-3}} = \frac{E_a}{2.303} \left[\frac{1}{673} - \frac{1}{773} \right]$$

$$\Rightarrow \log 32.05 = \frac{E_a}{2.303 R} \left[\frac{773-673}{673 \times 773} \right]$$

$$\Rightarrow 1.506 = \frac{E_a}{2.303 R} \times \frac{100}{673 \times 773}$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{1.506 \times 2.303 \times 673 \times 773 \times 8.314}{100}$$

$$\Rightarrow E_a = 1.51 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} = 15.1 \text{ KJ mol}^{-1}$$

अभ्यास प्रश्न

बहुविकल्पीय प्रश्न (Multiple Choice Question)

- शून्य कोटि अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की इकाई होगी—
 (a) $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (b) $\text{L mol}^{-1} \text{ S}^{-1}$
 (c) S^{-1} (d) $\text{mol}^2 \text{ L}^{-2} \text{ S}^{-1}$
- एक प्रथम कोटि अभिक्रिया की अद्व्यायु 69.3 S है तो इसका वेग स्थिरांक है—
 (a) 10^{-2} S^{-1} (b) 10^{-4} S^{-1}
 (c) 10 S^{-1} (d) 10^2 S^{-1}
- एक अभिक्रिया का वेग नियतांक $7.239 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ है तो अभिक्रिया की कोटि होगी—
 (a) 0 (b) 1
 (c) 2¹ (d) 3
- प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए कौनसा कथन सत्य है?
 (a) अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता की शून्य घात के अनुक्रमानुपाती है।
 (b) वेग नियतांक की इकाई $\text{mol L}^{-1} \text{ S}^{-1}$ होती है।
 (c) अभिक्रिया की अद्व्यायु अभिकारकों की आरभिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती।
 (d) सीधे तोर पर कुछ भी नहीं कहा जा सकता।
- प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए $\log K$ एवं $1/T$ में ग्राफ खींचते हैं तो एक सरल रेखा प्राप्त होती है। प्राप्त रेखा की प्रवणता (ढाल) होगा—
 (a) $-\frac{E_a}{2.303}$ (b) $-\frac{E_a}{2.303R}$
 (c) $-\frac{2.303}{E_a R}$ (d) $-\frac{E_a}{R}$
- ताप में थोड़ी वृद्धि करने से अभिक्रिया का वेग तीव्रता से बढ़ता है, क्योंकि—
 (a) सक्रिय अभिकारकों की संख्या में वृद्धि हो जाती है।
 (b) संघटटों की संख्या बढ़ जाती है।
 (c) मुक्त पथ की लम्बाई बढ़ जाती है।
 (d) अभिक्रिया ऊर्जा बढ़ जाती है।
- शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए निम्न में से कौनसा सम्बन्ध सही है?
 (a) $t_{3/4} = 2t_{1/2}$ (b) $t_{3/4} = 1.5 t_{1/2}$
 (c) $t_{3/4} = 0.25 t_{1/2}$ (d) $t_{3/4} = \frac{1}{3} t_{1/2}$

8. आर्हेनियस समीकरण है—
 (a) $K = -Ae^{-E_a/RT}$ (b) $K = A e^{-E_a/RT}$
 (c) $K = Ae^{E_a/RT}$ (d) $K = e^{-E_a/RT}$
9. प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्धआयु 480 हो तो वेग स्थिरांक होगा—
 (a) $1.44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (b) 1.44 s^{-1}
 (c) $0.72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (d) $2.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
10. प्रथम कोटि अभिक्रिया के 90% पूर्ण होने में लगभग समय होगा।
 (a) अर्द्धआयु का 1.1 गुणा (b) अर्द्धआयु का 2.3 गुणा
 (c) अर्द्धआयु 3.3 गुणा (d) अर्द्धआयु 4.4 गुणा

उत्तर — 1 (a), 2 (a), 3 (b), 4 (c), 5 (b), 6 (a), 7 (b), 8 (b), 9 (a), 10 (c)

अतिलघुउत्तरात्मक —

1. एक अभिक्रिया $A+B \longrightarrow$ उत्पाद, के लिए वेग नियम तत्त्व $[A]^{1/2} [B]^2$ से दिया गया है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?
2. अणु X का Y में रूपांतरण द्वितीय कोटि की बल गतिकी के अनुरूप होता है। यदि X की सांद्रता तीन गुनी कर दी जाए तो Y के निर्माण होने के वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

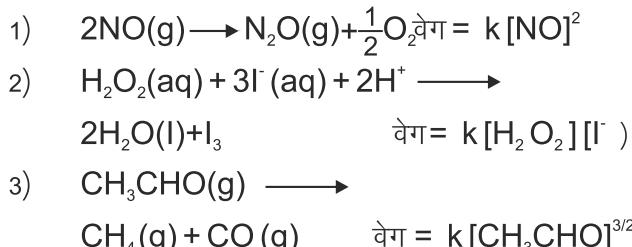
लघुउत्तरात्मक —

1. $R \longrightarrow P$, अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सांद्रता $0.03M$ से 25 मिनट में परिवर्तित होकर $0.02M$ हो जाती है। औसत वेग की गणना सेकेंड तथा मिनट दानों इकाइयों में कीजिए।
2. $2A \longrightarrow$ उत्पाद, अभिक्रिया में A की सांद्रता 10 मिनट में 0.5 mol L^{-1} से घट कर 0.4 mol L^{-1} रह जाती है। इस समयांतराल के लिए अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए।
3. 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 घटाकर $3g$ होने में कितना समय लगेगा?
4. SO_2Cl_2 को अपनी प्रारंभिक 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।
5. ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा?

6. 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।

7. $581K$ ताप पर अभिक्रिया $2 \text{ HI(g)} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ के लिए सक्रियण ऊर्जा का 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।

8. निम्न अभिक्रियाओं के वेग व्यंजकों से इनकी अभिक्रिया कोटि तथा वेग स्थिरांकों की इकाइयां ज्ञात कीजिए—



4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl(g)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4^-(\text{g}) + \text{HCl(g)}$ वेग = $k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]$
 9. अभिक्रिया $2\text{A}+\text{B} \longrightarrow \text{A}_2\text{B}$ के लिए वेग = $k[\text{A}][\text{B}]^2$ यहाँ k का मान $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$ है। प्रारंभिक वेग की गणना कीजिए। जब $[\text{A}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ एवं $[\text{B}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ हो तथा अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए, जब $[\text{A}]$ घट कर 0.06 mol L^{-1} रह जाए।

10. प्लैटिनम सतह पर का NH_3 अपघटन शून्य कोटि की अभिक्रिया है। N_2 एवं H_2 के उत्पादनकी दर क्या होगी जब K का मान $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ हो?

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

12. किसी अभिक्रिया के लिए एक अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है। अभिक्रिया का वेग कैसे प्रभावित होगा। यदि अभिकारक की सांद्रता—

- 1) दुगुनी कर दी जाए
 2) आधी कर दी जाए

13. जल में एस्टर के छद्म प्रथम कोटि के जल-अपघटन के निम्नलिखित आँकड़े प्राप्त हुए—

t/s	0	30	60	90
(एस्टर) mol L^{-1}	0.55	0.31	0.17	0.085

- (1) 30 से 60 सेकेन्ड समय अंतराल में औसत वेग की गणन कीजिए।
- (2) एस्टर के जल-अपघटन के लिए छदम प्रथम कोटि अभिक्रिया वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।
- 14) A और B के मध्य अभिक्रिया में A और B की विभिन्न प्रारंभिक सांद्रताओं के लिए प्रारंभिक वेग (r_0) नीचे दिए गए हैं।

A और B के प्रति अभिक्रिया की कोटि क्या है?

A/ mol L ⁻¹	0.20	0.20	0.40
B/ mol L ⁻¹	0.30	0.10	0.05
r_0 mol L ⁻¹ S ⁻¹	5.07X10 ⁻⁵	5.07X10 ⁻⁵	1.43X10 ⁻⁴

- 15) $2A+B \rightarrow C+D$ अभिक्रिया की बलगतिकी अध्ययन करने पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए। अभिक्रिया के लिए वेग नियम तथा वेग स्थिरांक ज्ञात कीजिए।

प्रयोग	[A]/mol L ⁻¹	[B]/mol L ⁻¹	D के विरचन का प्रारंभिक वेग mol L ⁻¹ min ⁻¹
I	0.1	0.1	6.0x10 ⁻³
II	0.3	0.2	7.2x10 ⁻²
III	0.3	0.4	2.88x10 ⁻¹
IV	0.4	0.1	2.40x10 ⁻²

- 16) A और B के मध्य अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति शून्य कोटि है। निम्न तालिका में सिक्त स्थान भरिए।

प्रयोग	[A]/mol L ⁻¹	[B]/mol L ⁻¹	प्रारंभिक वेग / mol L ⁻¹ min ⁻¹
I	0.1	0.1	2.0x10 ⁻²
II	-	0.2	4.0x10 ⁻²
III	0.4	0.4	-
IV	-	0.2	2.0x10 ⁻²

- 16) नीचे दी गई प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक से अर्धायु की गणना कीजिए—

- (1) 200 s^{-1} (2) 2 min^{-1}
 (3) 4 Year^{-1}

- 17) ^{14}C के रेडियोएक्टिव क्षय की अर्धायु 5730 वर्ष है। एक पुरातत्व कलाकृति की लकड़ी में, जीवित वृक्ष की लकड़ी की तुलना में 80 प्रतिशत ^{14}C की मात्रा है। नमूने की आयु का परिकलन कीजिए।

- 18) प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक 60 S^{-1} है। अभिक्रिया को अपनी प्रारम्भिक सांद्रता $1/16$ वाँ भाग रह जाने में कितना समय लगेगा?

- 19) नाभिकीय विस्फोट का 28.1 वर्ष अर्धायु वाला एक उत्पाद ^{90}Sr होता है। यदि कैल्सियम के स्थान पर 1 ug ^{90}Sr नवजात शिशु की अस्थियों में अवशोषित हो जाए और अपाचयन से हास न होतो इसकी 10 वर्ष एवं 60 वर्ष पश्चात कितनी मात्रा रह जायेगी?

- 20) दर्शाइए कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99 प्रतिशत अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90 प्रतिशत अभिक्रिया में पूर्ण होने में लगने वाले समय से दुगुना होता है?

- 21) एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 30 प्रतिशत वियोजन होने में 40 मिनट लगते हैं। $t\frac{1}{2}$ की गणना कीजिए।

- 22) 543 k ताप पर एजोआइसोप्रोपेन के हेक्सन तथा नाइट्रोजन में विघटन के निम्न आँकड़े प्राप्त हुए वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

t/s	p (mmHg में)
0	35.0
360	54.0
720	63.0

- 23) स्थिर आयतन पर SO_2Cl_2 के प्रथम कोटि के ताप अपघटन पर निम्न आँकड़े प्राप्त हुए।
- $$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$

प्रयोग	समय / s	कुलदाब / atm
1	0	0.5
2	100	0.6

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

- 24) विभिन्न तापें पर N_2O_2 अपघटन के लिए वेग स्थिरांक नीचे दिए गये हैं—

T/C	0	20	40	60	80
$10^6 \times k/s^{-1}$	0.0787	1.70	25.70	178	2140

$\ln k$ एवं $1/T$ के मध्य ग्राफ खींचिए तथा A एवं E_a की गणना कीजिए। 30C तथा 50C पर वेग स्थिरांक को परिकलित कीजिए।

- 25) 546k ताप पर हाइड्रोकार्बन के अपघटन में वेग स्थिरांक $2.418 \times 10^{-5} s^{-1}$ है। यदि सक्रियण ऊर्जा 179.9 KJ/mol हो तो पूर्व-घातांकी गुणन का मान क्या होगा?

- 26) किसी अभिक्रिया A—उत्पाद के लिए $K = 2.0 \times 10^{-2} s^{-1}$ है। यदि A की प्रारंभिक सांद्रता 1.0 mol L^{-1} हो तो 100s के पश्चात् इसकी सांद्रता क्या रह जाएगी?

- 27) अम्लीय माध्यम में सूक्रोस का ग्लूकोस एवं फक्टोज़ में विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। इस अभिक्रिया की अर्धायु 3.0 घंटे है। 8 घंटे बाद नमूने के सूक्रोस का कितना अंश बचेगा?

- 28) हाइड्रोकार्बन का विघटन निम्न समीकरण के अनुसार होता है। E_a की गणना कीजिए।

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

- 29) H_2O_2 के प्रथम कोटि के विघटन को निम्न समीकरण द्वारा लिख सकते हैं—

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

इस अभिक्रिया के लिए E_a की गणना कीजिए। कितने ताप पर इस अभिक्रिया की अर्धायु 256 मिनट होगी?

- 30) 10C ताप पर A के उत्पादन में विघटन के लिए K का मान $4.5 \times 103 \text{ s}^{-1}$ तथा सक्रियण ऊर्जा 60 KJ mol^{-1} है। किस ताप पर K का मान $1.5 \times 104 \text{ s}^{-1}$ होगा?

- 31) 298k ताप पर प्रथम कोटि की अभिक्रिया के 10 प्रतिशत पूर्ण होने का समय 308K ताप पर 25 प्रतिशत अभिक्रिया पूर्ण होने में लगे समय के बराबर है। यदि A का मान $4 \times 1010 \text{ s}^{-1}$ हो तो 318 k ताप पर k तथा E_a की गणना कीजिए।

- 32) ताप में 293 K से 313 K तक वृद्धि करने पर किसी अभिक्रिया का वेग चार गुना हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा की गणन यह मानते हुए कीजिए कि इसका मान ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता।

निबन्धात्मक —

1. डाईमेथिल ईथर के अपघटन में CH_4 , H_2 तथा CO बनते हैं। इस अभिक्रिया का वेग निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है—

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

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

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

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

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

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

(1) अवकल वेग समीकरण लिखिए।

(2) B की सांद्रता तीन गुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

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

- 4) गैस प्रावस्था में 318K पर N_2O_5 के अपघटन की $[2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2]$ अभिक्रिया के आंकड़े नीचे दिये गये हैं।

t/s	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200
$10^6 [\text{N}_2\text{O}_5]/\text{mol L}^{-1}$	t/s								

(1) N_2O_5 एवं t के मध्य आलेख खींचिए।

(2) अभिक्रिया के लिए अर्धायु की गणना कीजिए।

(3) अभिक्रिया के लिए वेग नियम क्या है?

(4) वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

(5) k की सहायता से अर्धायु की गणना कीजिए तथा इसकी तुलना (ii) से कीजिए।