4 अध्याय

रासायनिक बलगतिकी
Chemical Kinetics

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

हल $R \longrightarrow P$ अभिक्रिया के लिए,

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

$$= \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = -\frac{[R_2]-[R_1]}{t_2 - t_1}$$

$$\text{औसत वेग (मिनट में)} = \frac{-(0.02-0.03)\,\text{molL}^{-1}}{25\,\text{min}}$$

$$= 4 \times 10^{-4}\,\text{molL}^{-1}\,\text{min}^{-1}$$

$$\text{औसत वेग (सेकण्ड में)} = -\frac{(0.02-0.03)\,\text{mol L}^{-1}}{(25 \times 60)\,\text{s}} = -\frac{(-0.01)\,\text{mol L}^{-1}}{(1500)\,\text{s}}$$

$$= 6.66 \times 10^{-6}\,\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}$$

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

हल अभिक्रिया का वेग = A के लुप्त होने का वेग

$$= -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

$$= -\frac{1}{2}\frac{(0.4-0.5)\,\text{mol L}^{-1}}{10\,\text{min}}$$

$$= 0.005\,\text{mol L}^{-1}\,\text{min}^{-1}$$

प्रश्न 3. एक अभिक्रिया $A + B \longrightarrow$ उत्पाद, के लिए वेग नियम $r = k[A]^{1/2}[B]^2$ से दिया गया है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?

प्रश्न 4. अणु X का Y में रूपांतरण द्वितीय कोटि की बलगतिकी के अनुरूप होता है। यदि X की सांद्रता तीन गुनी कर दी जाए तो Y के निर्माण होने के वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

हल $X \longrightarrow Y$ अभिक्रिया के लिए,

$$\text{अभिक्रिया वेग } (r) = k\,[x]^2 \quad \ldots(i)$$

यदि X की सान्द्रता तीन गुनी कर दी जाए, तब

$$\text{अभिक्रिया वेग } (r') = k[3x]^2 = k[9x^2] \quad \ldots(ii)$$

समीकरण (ii) को समीकरण (i) से भाग देने पर

$$\frac{r'}{r} = \frac{k\,[9x^2]}{k\,[x^2]} = 9$$

अतः Y के निर्माण होने का वेग 9 गुना बढ़ जायेगा।

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

हल प्रश्नानुसार, वेग स्थिरांक $(k) = 1.15 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

प्रारम्भिक मात्रा $[R]_0 = 5\,g$

अन्तिम मात्रा $[R] = 3\,g$

अतः समय,

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{[R]_0}{[R]} = \frac{2.303}{(1.15 \times 10^{-3}\ s^{-1})} \times \log \frac{(5\,g)}{(3\,g)}$$

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

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

$$= 2.0 \times 10^3 \times 0.2219\ s = 443.8\ s$$

$$= 444\ s$$

प्रश्न 6. SO_2Cl_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।**

हल प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए,

$$\text{वेग स्थिरांक } (k) = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{60\,\text{min}}$$

$$= \frac{0.693}{(60 \times 60)\,\text{s}}$$

$$= 1.925 \times 10^{-4}\,\text{s}^{-1}$$

प्रश्न 7. ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा?

हल किसी रासायनिक अभिक्रिया में 10°C ताप वृद्धि से वेग स्थिरांक में लगभग दोगुनी वृद्धि होती है। इसका कारण यह है कि प्रभावी संघट्ट की संख्या लगभग दोगुनी हो जाती है। अभिक्रिया वेग की ताप पर सही निर्भरता को आरहेनिअस समीकरण, $k = Ae^{-E_a/RT}$ द्वारा दिया जा सकता है। जहाँ, A आवृत्ति गुणक तथा E_a अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कहलाती है।

प्रश्न 8. परमताप, 298 K में 10 K की वृद्धि होने पर रासायनिक अभिक्रिया का वेग दोगुना हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिए E_a की गणना कीजिए।

हल आरहेनिअस समीकरण के अनुसार,

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

$$\frac{k_2}{k_1} = 2; \quad R = 8.314\ \text{JK}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$$

$$T_1 = 295\,\text{K};\ T_2 = 305\,\text{K};$$

$\therefore$

$$\log 2 = \frac{E_a}{2.303 \times (8.314\ \text{JK}^{-1}\,\text{mol}^{-1})}\left[\frac{1}{295\text{K}} - \frac{1}{305\,\text{K}}\right]$$

या

$$0.3010 = \frac{E_a}{2.303 \times (8.314\ \text{J mol}^{-1})} \times \frac{(10)}{295 \times 305}$$

$$E_a = \frac{0.3010 \times 2.303 \times 8.314 \times 295 \times 305}{10} (J mol^{-1})$$

$$= 51855 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 5.1855 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

या $$= 51.855 \text{ kJ mol}^{-1}$$

अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा = $51.855 \text{ kJ mol}^{-1}$

प्रश्न 9. 581 K ताप पर अभिक्रिया $2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$ के लिए सक्रियण ऊर्जा का मान 209.5 kJ mol^{-1} है। अणुओं के उस अंश की गणना कीजिए जिसकी ऊर्जा संक्रियण ऊर्जा के बराबर अथवा इससे अधिक है।

हल अणुओं के अंश, जिसकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर या इससे अधिक है, की निम्न प्रकार से गणना की जा सकती है

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

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

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

$$x = \text{Antilog}(-18.8324) = \text{Antilog}\ \overline{19}.1677 = 1.471 \times 10^{-19}$$

अणुओं का अंश = 1.471×10^{-19}

अभ्यास

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

(i) $3NO(g) \longrightarrow N_2O(g)$; वेग = $k[NO]^2$

(ii) $H_2O_2(aq) + 3I^-(aq) + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O(l) + I_3^-$; वेग = $k[H_2O_2][I^-]$

(iii) $CH_3CHO(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO(g)$; वेग = $k[CH_3CHO]^{3/2}$

(iv) $C_2H_5Cl(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + HCl(g)$; वेग = $k[C_2H_5Cl]$

(a) यदि वेग = $k[A]^x[B]^y$, तब अभिक्रिया की कोटि = $x + y$

अतः वेग नियम से कोटि ज्ञात कीजिए।

(b) $k = \frac{\text{वेग}}{[A]^x[B]^y} = \frac{\text{सान्द्रता}}{\text{समय} \times (\text{सान्द्रता})^n}$

इसी प्रकार k की इकाइयों की गणना कीजिए।

हल (i) वेग $= k\,[NO]^2$

अभिक्रिया की कोटि = 2

$$\text{वेग स्थिरांक } (k) \text{ की इकाई} = \frac{\text{वेग}}{[NO]^2} = \frac{\text{mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1}\text{ L s}^{-1}$$

(ii) वेग $= k\,[H_2O_2]\,[I^-]$

अभिक्रिया की कोटि = 1 + 1 = 2

$$k \text{ की इकाई} = \frac{\text{वेग}}{[H_2O_2]\,[I^-]} = \frac{\text{mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})\,(\text{mol L}^{-1})} = \text{mol}^{-1}\text{ L s}^{-1}$$

(iii) वेग $= k\,[CH_3CHO]^{3/2}$

अभिक्रिया की कोटि $= \frac{3}{2}$

$$k \text{ की इकाई} = \frac{\text{वेग}}{[CH_3CHO]^{3/2}} = \frac{\text{mol L}^{-1}\text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^{3/2}} = \text{mol}^{-1/2}\text{ L}^{1/2}\text{ s}^{-1}$$

(iv) वेग $= k\,[C_2H_5Cl]$

अभिक्रिया की कोटि = 1

$$k \text{ की इकाई} = \frac{\text{वेग}}{[C_2H_5Cl]} = \frac{\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}} = \text{s}^{-1}$$

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

हल (i) ***चरण* I** वेग $= k[A][B]^2$

$$= (2.0\times 10^{-6}\ mol^{-2}\ L^{-2}\ s^{-1})\times(0.1\ mol\ L^{-1})\times(0.2\ mol\ L^{-1})^2$$
$$= 8.0\times 10^{-9}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$$

(ii) ***चरण* II** वेग एक विशिष्ट समय पर A की सान्द्रता $= 0.06\ mol\ L^{-1}$

A की अभिक्रियत मात्रा $= (0.1-0.06) = 0.04\ mol\ L^{-1}$

B की अभिक्रियत मात्रा $= \frac{1}{2}\times 0.04\ mol\ L^{-1} = 0.02\ mol\ L^{-1}$

एक विशिष्ट समय पर B की सान्द्रता $= (0.2-0.02)\ mol\ L^{-1} = 0.18\ mol\ L^{-1}$

वेग $= k[A][B]^2$

$$= (2.0\times 10^{-6}\ mol^{-2}\ L^{2}\ s^{-1})\times(0.06\ mol\ L^{-1})\times(0.18\ mol\ L^{-1})^2$$
$$= 3.89\times 10^{-9}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$$

प्रश्न 3. प्लैटिनम सतह पर NH_3 का अपघटन शून्य कोटि की अभिक्रिया है। N_2 एवं H_2 के उत्पादन की दर क्या होगी, यदि k का मान $2.5\times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$ हो?

हल $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$

समीकरण को 2 से भाग देने पर

$$NH_3 \longrightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$$

$$\text{अभिक्रिया वेग} = -\frac{d[NH_3]}{dt} = +\frac{2d[N_2]}{dt} = \frac{2}{3}\frac{d[H_2]}{dt}$$

शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए, वेग $= k$

अत:,
$$\frac{-d[NH_3]}{dt} = \frac{2d[N_2]}{dt} = \frac{2}{3}\frac{d[H_2]}{dt}$$
$$= 2.5\times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$$

$\therefore$ $$N_2 \text{ के उत्पादन की दर} = \frac{d[N_2]}{dt}$$
$$= \frac{(2.5\times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}s^{-1})}{2}$$
$$= 1.25\times 10^{-4} mol\ L^{-1}s^{-1}$$

$\therefore$ $$H_2 \text{ के उत्पादन की दर} = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{3}{2}\times(2.5\times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}s^{-1})$$
$$= 3.75\times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$$

प्रश्न 4. डाइमेथिल ईथर के अपघटन से CH_4, H_2 तथा CO बनते हैं। इस अभिक्रिया का वेग निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है

$$\text{वेग} = k[CH_3OCH_3]^{3/2}.$$

हल वेग की इकाई = bar min^{-1}

$$k \text{ की इकाई } = \frac{\text{वेग}}{[p_{CH_3OCH_3}]^{3/2}}$$

$$= \frac{\text{bar min}^{-1}}{(\text{bar})^{3/2}} = \text{bar}^{-1/2}\ \text{min}^{-1}$$

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

हल एक रासायनिक अभिक्रिया के वेग को निम्नलिखित कारक प्रभावित करते हैं

(a) **अभिकारकों की प्रकृति** आयनिक पदार्थ, सहसंयोजक यौगिकों की अपेक्षा अधिक तीव्रता से क्रिया करते हैं क्योंकि वियोजन के पश्चात् उत्पन्न आयन अभिक्रिया के लिए तत्काल उपलब्ध रहते हैं।

(b) **अभिकारकों की सान्द्रता** अभिक्रिया का वेग, अभिकारकों की सान्द्रता बढ़ने के साथ बढ़ता है।

(c) **ताप** ताप बढ़ाने पर रासायनिक अभिक्रिया का वेग सामान्यतः बढ़ता है।

(d) **अभिकारकों का पृष्ठीय क्षेत्रफल** अभिक्रिया का वेग अभिकारकों के पृष्ठीय क्षेत्रफल के बढ़ने के साथ बढ़ता है। अतः अभिकारकों का चूर्ण रूप, उनके दानेदार रूप से अधिक पसन्द किया जाता है।

(e) **उत्प्रेरक** उत्प्रेरक की उपस्थिति भी अभिक्रिया के वेग को प्रभावित करती है। उत्प्रेरक का कार्य सक्रियण ऊर्जा को कम करना है। उत्प्रेरक द्वारा सक्रियण ऊर्जा जितनी कम हो जायेगी अभिक्रिया का वेग उतना ही अधिक हो जायेगा।

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

(i) दोगुनी कर दी जाए

(ii) आधी कर दी जाए

हल एक अभिक्रिया के लिए, $A \longrightarrow$ उत्पाद

$$\text{वेग} = k\,[A]^2 = ka^2$$

(i) जब A की सान्द्रता दोगुनी कर दी जाए

अर्थात् $[A] = 2a$

$$\text{वेग} = k\,(2a)^2 = 4ka^2$$

अतः अभिक्रिया का वेग चार गुना हो जाता है।

(ii) जब A की सान्द्रता आधी कर दी जाए

अर्थात् $$[A] = \frac{1}{2} a$$

$$\text{वेग} = k\left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{1}{4} ka^2$$

अतः अभिक्रिया का वेग $\frac{1}{4}$ गुना हो जाता है अर्थात् एक चौथाई घट जाता है।

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

हल एक अभिक्रिया का वेग स्थिरांक, ताप बढ़ने के साथ बढ़ता है और ताप में प्रत्येक 10°C वृद्धि पर लगभग दोगुना हो जाता है। ताप के इस प्रभाव को मात्रात्मक रूप में आरहेनिअस समीकरण द्वारा प्रदर्शित कर सकते हैं।

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

जहाँ, E_a अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा है तथा A आवृत्ति गुणक को प्रदर्शित करता है।

प्रश्न 8. जल में एस्टर के छद्म प्रथम कोटि के जल-अपघटन के निम्नलिखित आँकड़ें प्राप्त हुए

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

(i) 30 से 60 सेकण्ड समय अन्तराल में औसत वेग की गणना कीजिए।

(ii) एस्टर के जल-अपघटन के लिए छद्म प्रथम कोटि अभिक्रिया वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

हल (i) 30 से 60 सेकण्ड अन्तराल के दौरान औसत वेग

$$= -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

$$= -\frac{(0.17 - 0.31) \text{ mol L}^{-1}}{(60 - 30) \text{ s}}$$

$$= \frac{0.14}{30} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

औसत वेग $= 4.67 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

(ii) $k' = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A_0]}{[A]}$ जहाँ $[A_0] = 0.55$ M

$t = 30$ s पर; $k' = \frac{2.303}{(30 \text{ s})} \log \frac{0.55}{0.31}$

$= 1.91 \times 10^{-2}$ s^{-1}

$t = 60$s पर; $k' = \frac{2.303}{(60 \text{ s})} \log \frac{0.55}{0.17} = 1.96 \times 10^{-2} s^{-1}$

$t = 90$ s पर; $k' = \frac{2.303}{(90 \text{ s})} \log \frac{0.55}{0.085} = 2.07 \times 10^{-2}$ s^{-1}

औसत $k' = \frac{(1.91 + 1.96 + 2.07) \times 10^{-2} s^{-1})}{3}$

छद्म प्रथम कोटि वेग स्थिरांक $= 1.98 \times 10^{-2}$ s^{-1}

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

(i) अवकलन वेग समीकरण लिखिए।

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

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

हल (i) वेग $= k [A] [B]^2$

(ii) वेग $= k [A] [3B]^2 = 9k [A] [B]^2$

अत: अभिक्रिया का वेग 9 गुना हो जाता है।

(iii) वेग $= k [2A] [2B]^2 = 8 k [A] [B]^2$

अत: अभिक्रिया का वेग 8 गुना हो जाता है।

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 / mol L^{-1}	0.20	0.20	0.40
B / mol L^{-1}	0.30	0.10	0.05
r_0 / mol $L^{-1}s^{-1}$	5.07×10^{-5}	5.07×10^{-5}	1.43×10^{-5}

A तथा B के प्रति अभिक्रिया की कोटि क्या है?

हल वेग नियम के अनुसार,

$$\text{वेग} = k [A]^x [B]^y$$

$$\text{वेग}_1 = k [0.20]^x [0.30]^y = 5.07 \times 10^{-5} \quad \ldots(i)$$

$$\text{वेग}_2 = k [0.20]^x [0.10]^y = 5.07 \times 10^{-5} \quad \ldots(ii)$$

$$(\text{वेग})_3 = k [0.40]^x [0.05]^y = 1.43 \times 10^{-4} \quad \ldots(iii)$$

समी (i) को समी (ii) से भाग देने पर

$$\frac{(\text{वेग})_1}{(\text{वेग})_2} = \frac{k [0.20]^x [0.30]^y \quad 5.07 \times 10^{-5}}{k [0.20]^x [0.10]^y \quad 5.07 \times 10^{-5}}$$

$$= 1$$

$$\therefore \quad [3]^y = [3]^0 = 1$$

$$y = 0$$

समी (ii) को समी (iii) से भाग देने पर

$$\frac{(\text{वेग})_2}{(\text{वेग})_3} = \frac{k [0.20]^x [0.10]^0 \quad 5.07 \times 10^{-5}}{k [0.40]^x [0.05]^0 \quad 1.43 \times 10^{-4}}$$

$$\therefore \quad \left[\frac{1}{2}\right]^x = \frac{1}{2.82}$$

या $\quad 2^x = 2.82$

या $\quad x \log 2 = \log 2.82$

या $\quad x = 1.4957 \approx 1.5$

अतः अभिक्रिया की A के सापेक्ष कोटि = 1.5

तथा, B के सापेक्ष कोटि = 0

प्रश्न 11. $2A + B \longrightarrow C + D$ 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 प्रारम्भिक वेग / mol L^{-1} min^{-1}
I.	0.1	0.1	6.0×10^{-3}
II.	0.3	0.2	7.2×10^{-2}
III.	0.3	0.4	2.88×10^{-1}
IV.	0.4	0.1	2.40×10^{-2}

हल वेग नियम निम्न प्रकार से निरूपित किया जा सकता है

$$\text{वेग} = k\,[A]^x\,[B]^y$$

$$(\text{वेग})_1 = 6.0\times 10^{-3} = k\,(0.1)^x\,(0.1)^y \quad \text{...(i)}$$

$$(\text{वेग})_2 = 7.2\times 10^{-2} = k\,(0.3)^x\,(0.2)^y \quad \text{...(ii)}$$

$$(\text{वेग})_3 = 2.88\times 10^{-1} = k\,(0.3)^x\,(0.4)^y \quad \text{...(iii)}$$

$$(\text{वेग})_4 = 2.40\times 10^{-2} = k\,(0.4)^x\,(0.1)^y \quad \text{...(iv)}$$

$$\frac{(\text{वेग})_1}{(\text{वेग})_4} = \frac{k\,(0.1)^x\,(0.1)^y}{k\,(0.4)^x\,(0.1)^y}$$

$$= \frac{6.0\times 10^{-3}}{2.40\times 10^{-2}}$$

या $$\frac{1}{4} = \frac{(0.1)^x}{(0.4)^x} = \left(\frac{1}{4}\right)^x$$

∴ $$x = 1$$

$$\frac{(\text{वेग})_2}{(\text{वेग})_3} = \frac{k\,(0.3)^x\,(02)^y}{k\,(0.3)^x\,(0.4)^y}$$

$$= \frac{7.2\times 10^{-2}}{2.88\times 10^{-1}}$$

या $$\frac{1}{4} = \frac{(02)^y}{(0.4)^y} = \left(\frac{1}{2}\right)^y$$

∴ $$y = 2$$

अत: वेग नियम व्यंजक निम्न प्रकार है

$$\text{वेग} = k\,[A]\,[B]^2$$

वेग स्थिरांक, *k* की गणना *A*, *B* के विलोपन एवं *D* के उत्पादन की दर के मानों को रखकर ज्ञात की जा सकती है। प्रयोग II के मानों का उपयोग करते हुए,

$$\text{वेग} = k\,[A]\,[B]^2$$

$$k = \frac{\text{वेग}}{[A]\,[B]^2} = \frac{7.2\times 10^{-2}\ \text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}}{(0.3\ \text{mol L}^{-1})\,(0.2\ \text{mol L}^{-1})^2}$$

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

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

प्रयोग	$[A]/\text{mol L}^{-1}$	$[B]/\text{mol L}^{-1}$	प्रारम्भिक वेग / $\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$
I.	0.1	0.1	2.0×10^{-2}
II.	......	0.2	4.0×10^{-2}
III.	0.4	0.4	......
IV.	......	0.2	2.0×10^{-2}

हल वेग व्यंजक,

$$\text{वेग} = k[A]^1[B]^0 = k[A]$$

प्रथम प्रयोग के लिए, $[A] = 0.1\text{ mol L}^{-1}$

अतः, $\text{वेग} = 2.0\times 10^{-2} = k\,[0.1\text{mol L}^{-1}]$

$$k = \frac{2.0\times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}}{0.1\text{ mol L}^{-1}} = 0.2\text{ min}^{-1}$$

द्वितीय प्रयोग के लिए, $\text{वेग} = k[A]$

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

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

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

तृतीय प्रयोग के लिए, $\text{वेग} = k[A]$

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

$$\text{वेग} = 8\times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}\text{ min}^{-1}$$

चतुर्थ प्रयोग के लिए,

$$\text{वेग} = k[A] \text{ या } [A] = \frac{\text{वेग}}{k}$$

अतः,

$$[A] = \frac{2.0\times 10^{-2}\text{mol L}^{-1}\text{min}^{-1}}{0.2\text{ min}^{-1}}$$

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

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

(i) 200 s^{-1} (ii) 2 min^{-1} (iii) 4 yr^{-1}

हल प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए अर्द्ध-आयु काल

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

(i) $t_{1/2} = \frac{0.693}{200 \text{ s}^{-1}} = 0.346 \times 10^{-2} \text{ s}$

$= 3.46 \times 10^{-3} \text{ s}$

(ii) $t_{1/2} = \frac{0.693}{2 \text{ min}^{-1}} = 0.346 \text{ min}$

$= 3.46 \times 10^{-1} \text{ min}$

(iii) $t_{1/2} = \frac{0.693}{4 \text{ yr}^{-1}} = 0.173 \text{ yr} = 1.73 \times 10^{-1} \text{ yr}$

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

हल क्षय नियतांक $(k) = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5730} \text{ yr}^{-1}$

रेडियोऐक्टिव पदार्थ प्रथम कोटि बलगतिकी का पालन करते हैं।

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

प्रश्नानुसार, $[A] = 80\%$ इसका अर्थ है कि $[A]_0 = 100\%$

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

$$= \frac{2.303 \times 5730 \times 0.0969}{0.693}$$

$$= 1845 \text{ yr}$$

अतः नमूने की परिकलित आयु $= 1845 \text{ yr}$

प्रश्न 15. गैस प्रावस्था में 318 K पर N_2O_5 के अपघटन की [$2 N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$] अभिक्रिया के आँकड़े नीचे दिए गए हैं

t/s	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200
$10^{-2} \times [N_2O_5]$/ mol L^{-1}	1.63	1.36	1.14	0.93	0.78	0.64	0.53	0.43	0.35

(i) $[N_2O_5]$ एवं *t* के मध्य आलेख खींचिए।
(ii) अभिक्रिया के लिए अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए।
(iii) log $[N_2O_5]$ एवं *t* के मध्य ग्राफ खींचिए।
(iv) अभिक्रिया के लिए वेग नियम क्या है?
(v) वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।
(vi) *k* की सहायता से अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए तथा इसकी तुलना (ii) से कीजिए।

हल (i) $[N_2O_5]$ एवं समय, *t* के मध्य खींचा गया ग्राफ नीचे दिया गया है।

समय (s) ⟶

(ii) N_2O_5 की प्रारम्भिक सान्द्रता $= 1.63 \times 10^{-2}$ M

प्रारम्भिक सान्द्रता का आधा $= \dfrac{1.63 \times 10^{-2}}{2}$

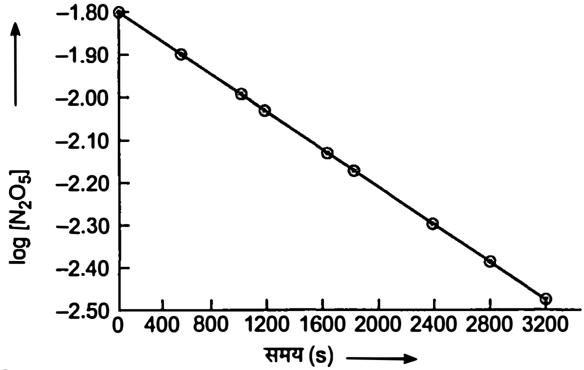
$= 0.815 \times 10^{-2}$ M

अर्द्ध-आयु काल = ग्राफ में ऊपर दी गयी मात्रा के सापेक्ष समय = 1400 s (लगभग)

(iii) log $[N_2O_5]$ एवं समय के मध्य ग्राफ के लिए, सर्वप्रथम हम log$[N_2O_5]$ के मानों को ज्ञात करते हैं।

समय (s)	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200
$[N_2O_5] \times 10^{-2}$ mol L^{-1}	1.63	1.36	1.14	0.93	0.78	0.64	0.53	0.43	0.35
log $[N_2O_5]$	–1.79	–1.87	–1.94	–2.03	–2.11	–2.19	–2.28	–2.37	–2.46

log $[N_2O_5]$ तथा समय, t के मध्य खींचा गया ग्राफ नीचे दिया गया है।



(iv) चूँकि log$[N_2O_5]$ एवं समय के मध्य ग्राफ एक सीधी रेखा है, अतः अभिक्रिया प्रथम कोटि की है। वेग नियम,

$$\text{वेग} = k\,[N_2O_5]$$

(v) रेखा का ढाल $= -\dfrac{k}{2.303} = \dfrac{-2.46-(-1.79)}{3200-0} = \dfrac{-0.67}{3200}$

$$\frac{-k}{2.303} = \frac{-0.67}{3200}$$

$$k = \frac{0.67 \times 2.303}{3200}$$

या $\qquad k = 4.82 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

(vi) अर्द्ध-आयु काल, $t_{1/2} = \dfrac{0.693}{k}$

$$= \frac{0.693}{4.82 \times 10^{-4}\ s^{-1}} = 1438\ s$$

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

हल प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

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

प्रश्नानुसार, $(a-x) = \frac{a}{16}$ तथा $k = 60\,s^{-1}$

समी (i) में उपरोक्त मानों को रखने पर,

$$t = \frac{2.303}{60\,s^{-1}} \log \frac{a \times 16}{a} = \frac{2.303}{60\,s^{-1}} \log 16 = \frac{2.303}{60\,s^{-1}} \log (2)^4$$

$$= \frac{2.303}{60\,s^{-1}} \times 4 \log 2 = \frac{2.303}{60\,s^{-1}} \times 4 \times 0.3010 = 4.62 \times 10^{-2}\,s$$

समय $= 4.62 \times 10^{-2}\,s$

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

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

हल प्रश्नानुसार, $t_{1/2} = 28.1$ yr; $k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{28.1}\,yr^{-1}$

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

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

चरण I यदि $a = 1\mu g$; $t = 10$ yr; तथा $k = \frac{0.693}{28.1}\,yr^{-1}$

तब, $10\,yr = \frac{2.303}{0.693} \times 28.1\,yr \log \frac{a}{(a-x)}$

या $\log \frac{a}{(a-x)} = \frac{10\,yr \times 0.693}{2.303 \times 28.1\,yr} = 0.107$

$$\frac{a}{(a-x)} = \text{Antilog}(0.107) = 1.279$$

$$(a-x) = \frac{a}{1.279} = \frac{(1\mu g)}{1.279} = 0.7819\,\mu g$$

अतः 10 वर्ष पश्चात् बची मात्रा $= 0.7819\mu g$

चरण II यदि $a = 1\mu g$, $t = 60$ yr तथा $k = \frac{0.693}{28.1}\,yr^{-1}$

या $60\,yr = \frac{2.303}{0.693/28.1/yr^{-1}} \times \log \frac{a}{(a-x)}$

$$\log\frac{a}{(a-x)} = \frac{(60\ yr)\times 0.693/28.1\ yr^{-1})}{2.303} = 0.642$$

$$\frac{a}{(a-x)} = \text{Anti}\log 0.642 = 4.385$$

$$(a-x) = \frac{a}{4.385} = \frac{(1\ \mu g)}{4.385} = 0.2280\ \mu g$$

अतः 60 वर्ष पश्चात् बची मात्रा $= 0.2280\ \mu g$

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 दोगुना होता है।

हल ***चरण* I** यदि $a = 100$; तब $(a-x) = (100-99) = 1$

अभिक्रिया के 99% पूर्ण होने के लिए प्रयुक्त समय,

$$t_{99\%} = \frac{2.303}{k}\log\frac{100}{1} = \frac{2.303}{k}\log 10^2 = \frac{2.303\times 2}{k}$$

$$t_{99\%} = \frac{4.602}{k} \quad \ldots(i)$$

***चरण* II** यदि $a = 100$; तब $(a-x) = (100-90) = 10$

अभिक्रिया के 90% पूर्ण होने के लिए प्रयुक्त समय,

$$t_{90\%} = \frac{2.303}{k}\log\frac{100}{10} = \frac{2.303}{k}\log 10 = \frac{2.303}{k} \quad \ldots(ii)$$

समी (i) को समी (ii) से भाग देने पर

$$\frac{t_{99\%}}{t_{90\%}} = \frac{4.603}{k}\times\frac{k}{2.303} = 2$$

इसका अर्थ यह है कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90% अभिक्रिया के पूर्ण होने में लगने वाले समय का दोगुना होता है।

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

हल $\because a = 100; \therefore a - x = 100 - 30 = 70$ तथा $t = 40\ \text{min}$

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{a}{(a-x)} = \frac{2.303}{40\ \text{min}}\log\frac{100}{70}$$

$$= \frac{2.303}{40} \log \frac{10}{7}$$

$$= \frac{2.303}{40} \log 1.428 = \frac{2.303}{40} \times 0.1548$$

$$k = 8.91 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

पुनः $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ से

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{8.91 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}} = 77.78\ \text{min}$$

$$t_{1/2} = 77.78\ \text{min}$$

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

	p(mm of Hg)
0	35.0
360	54.0
720	63.0

हल $(CH_3)_2CHN{=}NCH(CH_3)_2\,(g) \longrightarrow N_2(g) + C_6H_{14}\,(g)$

प्रारम्भिक दाब	p_i	0	0
t समय पश्चात्	$p_i - p$	p	p

t समय पश्चात् कुल दाब अर्थात् $(p_t) = (p_i - p) + p + p = p_i + p$

अथवा $p = p_t - p_i$

$a = p_i$; $(a - x) = p_i - p$; समी (i) से p का मान रखने पर

$(a - x) = p_i - (p_t - p_i)$, i.e., $(a - x) = 2p_i - p_t$

अपघटन अभिक्रिया गैसीय प्रकृति की है अतः वेग स्थिरांक k की निम्न प्रकार गणना कर सकते हैं

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

a तथा $(a - x)$ का मान रखने पर

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{p_i}{2p_i - p_t} \right)$$

(i) माना 360 s के पश्चात् वेग स्थिरांक = k_1

$$k_1 = \frac{2.303}{(360\text{ s})} \log \frac{(35\text{ atm})}{(70-54)\text{ atm}}$$

$$= \frac{2.303}{(360\text{ s})} \log \frac{35}{16}$$

$$= \frac{2.303}{(360\text{ s})} \log 2.1875$$

$$= \frac{2.303 \times 0.33995}{(360\text{ s})}$$

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

(ii) माना 720 s के पश्चात् वेग स्थिरांक = k_2

$$k_2 = \frac{2.303}{(720\text{ s})} \log \frac{(35\text{ atm})}{(70-63)\text{ atm}}$$

$$= \frac{2.303}{(720\text{ s})} \log 5 = \frac{2.303 \times 0.6990}{(720\text{ s})}$$

$$= 2.24 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

अतः औसत वेग स्थिरांक, $k = \frac{(2.17 + 2.24) \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}}{2}$

$$k = 2.21 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

प्रश्न 21. स्थिर आयतन पर, SO_2Cl_2 के प्रथम कोटि के ताप अपघटन पर निम्न आँकड़ें प्राप्त हुए–

प्रयोग	समय /s	कुल दाब/atm
1.	0	0.5
2.	100	0.6

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

हल $SO_2Cl_2(g) \longrightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$

	$SO_2Cl_2(g)$	$SO_2(g)$	$Cl_2(g)$
प्रारम्भ में,	p_i	0	0
t समय पश्चात्	$p_i - p$	p	p

t समय पश्चात् कुल दाब अर्थात्

$$p_t = p_i - p + p + p = p_i + p$$

अतः, प्रारम्भिक सान्द्रता $a = p_i$

t समय पश्चात् सान्द्रता $a - x = p_i - (p_t - p_i)$

$$= p_i - p_t + p_i$$

$$= 2p_i - p_t$$

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए,

$$\text{वेग स्थिरांक, } k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

a एवं $(a - x)$ के मान रखने पर

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{(2p_i - p_t)}$$

(a) **वेग स्थिरांक (k) की गणना**

प्रश्नानुसार, $p_i = 0.5$ atm; $p_t = 0.6$ atm,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{(2p_i - p_t)}$$

$$= \frac{2.303}{(100\text{ s})} \log \frac{0.5\text{ atm}}{0.4\text{ atm}}$$

$$= \frac{2.303}{(100\text{ s})} \log 1.25$$

$$= \frac{2.303}{(100\text{ s})} \times 0.0969$$

$$= 2.23 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

(b) **अभिक्रिया वेग की गणना,** जब कुल दाब 0.65 atm है।

$$p_{SO_2Cl_2} = 0.5 - (0.65 - 0.50)$$

$$= (1 - 0.65) = 0.35\text{ atm}$$

$$k = 2.23 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$$

वेग $= k \times p_{SO_2Cl_2} = (2.23 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}) \times (0.35\text{ atm})$

वेग $= 7.8 \times 10^{-4}$ atm s^{-1}

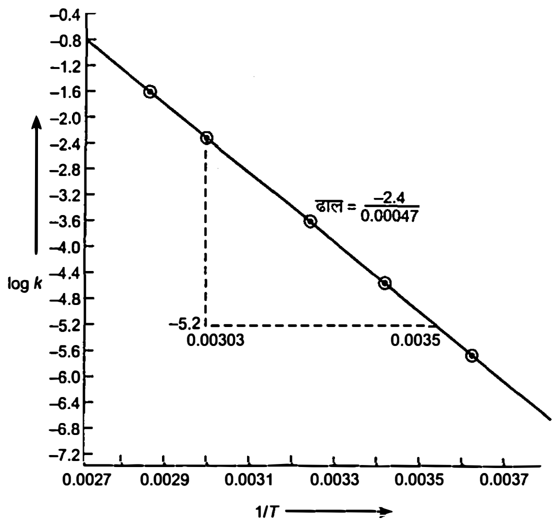
प्रश्न 22. विभिन्न तापों पर N_2O_5 के अपघटन के लिए वेग स्थिरांक नीचे दिए गए हैं

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

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

हल (a) $\log k$ एवं $1/T$ के मध्य ग्राफ खींचने के लिए हम आँकड़ों को निम्नलिखित रूप में दोबारा लिखते हैं

T(K)	273	293	313	333	353
$1/T$	0.003663	0.003413	0.003213	0.003003	0.002833
$\log k$	– 6.1040	– 4.7696	– 3.5900	– 2.7496	– 1.6996



log k एवं $1/T$ के मध्य ग्राफ

(b) ग्राफ की सहायता से ढाल को ज्ञात करते हैं।

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

$$\therefore \quad \text{सक्रियण ऊर्जा } (E_a) = \frac{2.4 \times 2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}}{0.00047}$$

$$= 97875 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 97.875 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(c) हम जानते हैं कि

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

इसकी $y = mx + c$ से तुलना करने पर, चूँकि यह अंतःखण्ड रूप में रेखा की समीकरण है।

$$\log k = \left(-\frac{E_a}{2.303\,RT}\right)\frac{1}{T} + \log A$$

$\log A$ = y-अक्ष अर्थात् $\log k$ अक्ष पर अंतःखण्ड का मान

$$= (-1 + 7.2)$$

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

आवृत्ति गुणक, $A = \text{Antilog } 6.2 = 1585000$

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

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

(d) ग्राफ के अध्ययन द्वारा वेग नियतांक k का मान ज्ञात करते हैं।

T(K)	$1/T$	ग्राफ से $\log k$ का मान	k का मान
303	0.003300	− 4.2	6.31×10^{-5} s^{-1}
323	0.003096	− 2.8	1.585×10^{-3} s^{-1}

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

हल आरहेनिअस समीकरण के अनुसार,

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

प्रश्नानुसार, $k = 2.418 \times 10^{-5}$ s^{-1};

$$E_a = 179.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ या } 179900 \text{ J mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 546 \text{ K}$$

अतः

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

$$= \log(2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) + \frac{179900 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times (8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times 546 \text{ K}}$$

$$= -4.6184 + 17.21$$

$$= 12.5916$$

$$A = \text{Antilog } 12.5916$$

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

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

हल प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

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

या

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

प्रश्नानुसार, $k = 2.0 \times 10^{-2}\ s^{-1}$;

$t = 100\ s$;

$$[A]_0 = 1.0\ mol\ L^{-1} = 1.0\ M$$

अतः

$$\log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{(2.0 \times 10^{-2}\ s^{-1}) \times (100\ s)}{2.303} = 0.8684$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = \text{Antilog } 0.8684 = 7.3858$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{7.3858} = \frac{[1M]}{7.3858} = 0.135\ M$$

$$[A] = 0.135M$$

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?

हल प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{(3.0\ h)}$$

तथा

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

अतः

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

$$\log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{0.693}{3\ h} \times \frac{(8\ h)}{2.303} = 0.8024$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = \text{Antilog } 0.8024 = 6.345$$

$$[A] = \frac{[A]_0}{6.345}$$

$$= \frac{1M}{6.345} = 0.1576 \text{ M} \qquad [\because [A]_0 = 1 \text{ M}]$$

अतः 8 घण्टे बाद सुक्रोस की बची मात्रा = 0.1576 M

प्रश्न 26. हाइड्रोकार्बन का विघटन निम्न समीकरण के अनुसार होता है। E_a की गणना कीजिए। $k = (4.5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1})\, e^{-28000 K/T}$

हल आरहेनिअस समीकरण के अनुसार,

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad \ldots(i)$$

प्राप्त आँकड़ों के अनुसार

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

दोनों समीकरणों की तुलना करने पर

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

$$E_a = (28000 \text{ K}) \times R$$

$$= (28000 \text{ K}) \times (8.314 \text{ K}^{-1} \text{J mol}^{-1})$$

$$= 232792 \text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 232.792 \text{ kJ}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

प्रश्न 27. H_2O_2 **के प्रथम कोटि के विघटन को निम्न समीकरण द्वारा लिख सकते हैं**

$$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4 \; K/T$$

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

हल (a) **सक्रियण ऊर्जा, E_a की गणना**

आरहेनिअस समीकरण के अनुसार

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

या
$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303\,RT} \quad \ldots(i)$$

प्रश्नानुसार,
$$\log k = 14.34 - \frac{1.25 \times 10^4\ K}{T} \quad \ldots(ii)$$

दोनों समीकरणों की तुलना करने पर

$$\frac{E_a}{2.303RT} = \frac{1.25 \times 10^4\ K}{T}$$

$$E_a = 1.25 \times 10^4\ K \times 2.303 \times 8.314\ (J\ K^{-1}\ mol^{-1})$$
$$= 23.93 \times 10^4\ J\ mol^{-1}$$
$$= 239.3\ kJ\ mol^{-1}$$

(b) **आवश्यक ताप की गणना** यदि $t_{1/2} = 256$ min.

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{(256\ min)} = \frac{0.693}{256 \times 60\ s}$$
$$= 4.51 \times 10^{-5}\ s^{-1}$$

आरहेनिअस सिद्धान्त के अनुसार

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

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

$$-4.35 = 14.34 - \frac{1.25 \times 10^4}{T}$$

$$\frac{1.25 \times 10^4}{T} = 14.34 + 4.35 = 18.69$$

$$T = \frac{1.25 \times 10^4}{18.69} = 669\ K$$

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

हल आरहेनिअस समीकरण के अनुसार,

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

प्रश्नानुसार, $k_1 = 4.5 \times 10^3 s^{-1}$; $k_2 = 1.5 \times 10^4 s^{-1}$; $T_1 = 10°C = 283\ K$

$$\log \frac{1.5\times 10^4}{4.5\times 10^3} = \frac{(6000 \text{ J mol}^{-1})}{2.303\times(8.314 \text{ J mol}^{-1})}\left(\frac{T_2-283}{283\,T_2}\right)$$

$$\log 3.333 = 3133.62\left(\frac{T_2-283}{283\,T_2}\right)$$

$$\frac{0.5288}{3133.62} = \frac{T_2-283}{283T_2}$$

$$\frac{0.5288\times 283}{3133.62} = \frac{T_2-283}{T_2}$$

$$1-\frac{283}{T_2} = 0.04776$$

$$T_2 = \frac{283}{1-0.04776} = \frac{283}{0.95224}$$

$$T_2 = 297.19 \text{ K}$$

$$= (297.19-273.0) = 24.19°\text{C}$$

अतः, ताप = 24.19°C

प्रश्न 29. 298 K ताप पर प्रथम कोटि की अभिक्रिया के 10% पूर्ण होने का समय 308 K 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 318 K ताप पर k तथा E_a की गणना कीजिए।

हल (a) **सक्रियण ऊर्जा (E_a) की गणना**

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए, $k = \dfrac{2.303}{t}\log\dfrac{[A]_0}{[A]}$

298 K पर, $k_1 = \dfrac{2.303}{t}\log\dfrac{100}{90}$ ...(i)

308 K पर, $k_2 = \dfrac{2.303}{t}\log\dfrac{100}{75}$ ...(ii)

समी (ii) को समी (i) द्वारा भाग देने पर

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

$$= \frac{0.1249}{0.0458} = 2.73$$

आरहेनिअस सिद्धान्त के अनुसार

$$\log\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{2.303\,R}\times\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}$$

$$\log 2.73=\frac{E_a}{2.303\,R}\left[\frac{308-298}{298\times 308}\right]$$

$$E_a=\frac{0.4361\times 2.303\times(8.314\text{ J mol}^{-1})\times 298\times 308}{10}$$

$$E_a = 76640\text{ Jmol}^{-1}$$

$$= 76.640\text{ kJ mol}^{-1}$$

(b) **वेग स्थिरांक (k) की गणना**

आरहेनिअस समीकरण के अनुसार

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

$$\log k=\log(4\times 10^{10})-\frac{76640\text{ J mol}^{-1}}{2.303\times(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})\times(318\text{ K})}$$

$$\log k = 10.6021-12.5870$$

$$=-1.9849$$

अतः

$$k=\text{Antilog}(-1.9849)$$

$$=\text{Antilog}(\bar{2}.0151)=1.035\times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$$

प्रश्न 30. 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 गणना यह मानते हुए कीजिए कि इसका मान ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता।

हल आरहेनिअस समीकरण के अनुसार,

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

प्रश्नानुसार, [$T_1=293\text{K}; T_2=313\text{K}; T_2-T_1=20\text{K}$]

$$\log\frac{4}{1}=\frac{E_a}{2.303\times(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1})}\times\frac{20}{293\times 313}$$

$$0.6021=\frac{E_a}{2.303\times(8.314\text{ J mol}^{-1})}\times\frac{20}{293\times 313}$$

$$E_a=\frac{0.6021\times 2.303\times 8.314\times 293\times 313}{20}\text{ J mol}^{-1}=52863\text{ J mol}^{-1}$$

$$E_a = 52.863\text{ kJ mol}^{-1}$$