रासायनिक बलगतिकी

[CHEMICAL KINETICS]

4

अध्याय

Inside the Chapter...............

4.1 भूमिका

4.2 रासायनिक अभिक्रिया

4.2.1 औसत वेग

4.2.2 तात्क्षणिक वेग

4.2.3 अभिक्रिया वेग और स्टाइकियोमितीय सम्बन्ध

4.2.4 अभिक्रिया वेग और वेग स्थिरांक

4.2.5 अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक

4.3 अभिक्रिया की कोटि और अणुसंख्यता (अणुविकता)

4.3.1 अभिक्रिया की कोटि

4.3.2 अभिक्रिया की अणु संख्यता

4.3.3 अभिक्रिया की कोटि और अणुविकता में अन्तर

4.4 समाकलित वेग समीकरण

4.4.1 शून्य कोटि की अभिक्रियाऐं

4.4.2 प्रथम कोटि की अभिक्रियाऐं

4.4.3 छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रियाऐं

4.5 रासायनिक अभिक्रियाओं का संघट्ट सिद्धांत

4.6 अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता

4.6.1 सक्रियण ऊर्जा की गणना

4.7 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न एवं उत्तर

4.8 अन्य प्रमुख प्रश्न एवं उत्तर

भूमिका Introduction

- रासायनिक बलगतिकी रसायन विज्ञान की वह शाखा है जिसमें किसी रासायनिक अभिक्रिया के वेग और वेग को प्रभावित करने वाले कारकों का अध्ययन किया जाता है।
- रासायनिक अभिक्रिया होने की संभावना को ऊष्मागतिकी द्वारा निर्धारित किया जा सकता है, ($\Delta G = -ve$) परन्तु रासायनिक अभिक्रिया की क्रियाविधि, उसके साम्य अवस्था तक पहुँचने में लगने वाला समय, उसके वेग को निर्धारित करने वाले कारकों को जानने के लिये रासायनिक बलगतिकी का विशेष महत्व है।
- रासायनिक बलगतिकी में हम अभिक्रिया वेग के विषय में तो पढ़ते ही है, साथ ही वेग को परिवर्तित करने वाली परिस्थितियों का भी अध्ययन करते हैं।

इस अध्याय में हम अभिक्रिया का औसत वेग, तात्क्षणिक वेग, प्रारम्भिक वेग तथा वेग को प्रभावित करने वाले कारक, अभिक्रिया के संघट्टवाद के सिद्धान्त आदि के बारे में अध्ययन करेंगे।

- वेग के आधार पर रासायनिक अभिक्रियाओं को निम्न तीन भागों में विभाजित किया जाता है -
  - (A) तात्कालिक या आयनिक अभिक्रियायें (Instantaneous or Ionic Reactions)
  - (B) अति मन्द अभिक्रियायें (Very Slow Reactions)
  - (C) मन्द अभिक्रियायें (Slow Reactions)

(A) तात्कालिक या आयनिक अभिक्रियायें (Instantaneous or Ionic Reactions)

- वे अभिक्रियाएँ जिनका वेग इतना अधिक होता है कि उसे सामान्य विधि के द्वारा मापा नहीं जा सकता है, **तात्कालिक अभिक्रियाएँ** कहलाती हैं।
- आयनिक **अभिक्रियाएँ, तात्कालिक** होती हैं।

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$NaCl_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} + NaNO_{3(aq)}$

(B) अति मन्द अभिक्रियाएँ (Very Slow Reactions)

- अणुओं के मध्य होने वाली अभिक्रियाओं को **आणविक अभिक्रिया** (molecular reactions) कहते हैं।
- इन अभिक्रियाओं की गति कम होती है। इनमें कुछ अभिक्रियाओं की गति इतनी कम होती है कि कई दिनों या वर्षों में भी उनमें कोई दर्शनीय (observable) या मापनीय परिवर्तन नहीं होता है **उदाहरण** के लिए जैव ईंधन का बनना, चट्टानों का क्षय होना, कार्बन का हीरे में रूपान्तरण इत्यादि

(C) मन्द अभिक्रियायें (Slow Reactions)

- अधिकांश आणविक अभिक्रियाएँ सामान्य गति से होती हैं।
- ये अभिक्रियाएँ कुछ मिनटों या घण्टों में पूर्ण हो जाती हैं. **मन्द**

अभिक्रियायें कहते हैं। उदाहरणार्थ–

(i) ऐसीटिक अम्ल तथा एथिल ऐल्कोहॉल की अभिक्रिया–

$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

(ii) हाइड्रोजन परॉक्साइड का अपघटन–

$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

(iii) नाइट्रोजन पेण्टा–ऑक्साइड का अपघटन–

$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

- इन अभिक्रियाओं का वेग मापा जा सकता है।
- **रासायनिक बलगतिकी भौतिक रसायन की वह शाखा है जिसमें अभिक्रियाओं के वेग को ताप, दाब व सान्द्रण की विभिन्न अवस्थाओं में माप कर, उनकी क्रिया विधियों के सम्बन्ध में महत्वपूर्ण निष्कर्ष प्राप्त किये जाते हैं।**

4.2 रासायनिक अभिक्रिया का वेग Rate of Chemical Reaction

- **अभिक्रिया वेग**– *इकाई समय में किसी अभिकारक या उत्पाद की सान्द्रता में हुये परिवर्तन को रासायनिक अभिक्रिया का वेग कहते हैं।*

अत: अभिक्रिया वेग को दो प्रकार से व्यक्त किया जा सकता है—

(i) किसी एक अभिकारक की सान्द्रता में कमी के वेग के रूप में।

(ii) किसी एक उत्पाद की सान्द्रता में वृद्धि के वेग के रूप में।

माना कि अभिक्रिया $R \longrightarrow P$ है।

यहाँ R अभिक्रिया का एक मोल और P उत्पाद का एक मोल है। अभिकारक R की सान्द्रता में कमी का वेग

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

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

रासायनिक अभिक्रिया वेग को औसत वेग, तात्क्षणिक वेग और प्रारम्भिक अभिक्रिया वेग के रूप में व्यक्त किया जाता है।

4.2.1 औसत वेग (Average Rate of Reaction)

- $$\text{औसत वेग} = -\frac{\text{क्रियाकारकों की सान्द्रता में परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}}$$

$$\text{औसत वेग} = +\frac{\text{उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}}$$

- यहाँ (–) चिन्ह समय के साथ क्रियाकारक की सान्द्रता में कमी को और (+) चिन्ह समय के साथ उत्पाद की सान्द्रता में वृद्धि को प्रदर्शित करता है।

अभिक्रिया $R \longrightarrow P$ में

यदि t_1 और t_2 समय पर अभिकारक और उत्पाद की सान्द्रतायें $[R]_1$ एवं $[P]_1$ तथा $[R]_2$ तथा $[P]_2$ हो तो

$\Delta t = t_2 - t_1$

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

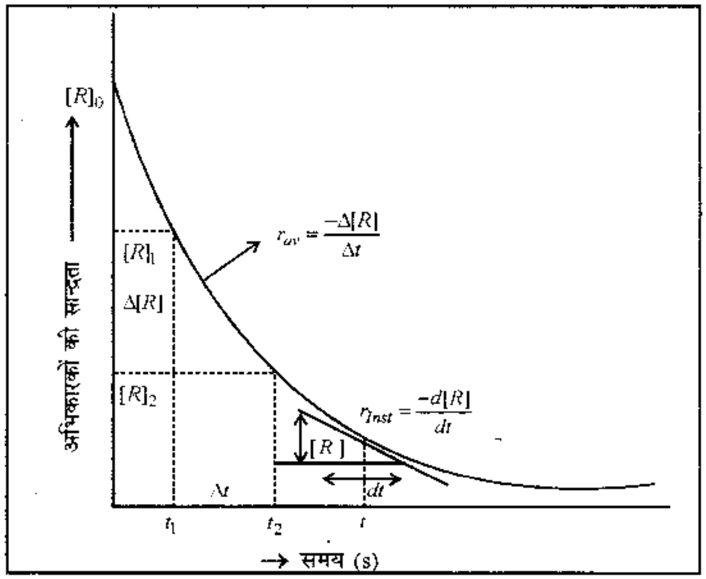
$\Delta[P] = [P]_2 - [P]_1$

$$\text{अत: औसत वेग} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \quad \text{....(i)}$$

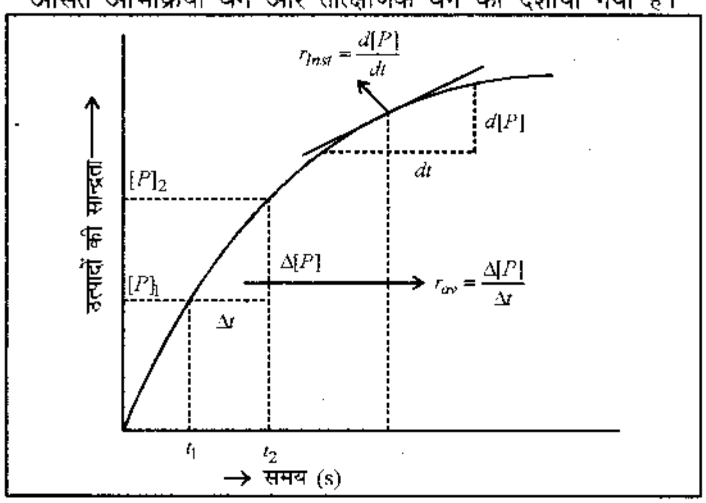
$$\text{या} \quad \text{औसत वेग} = +\frac{\Delta[P]}{\Delta t} \quad \text{....(ii)}$$

उपरोक्त व्यंजकों में बड़ा कोष्ठक [ ] का उपयोग सान्द्रता व्यक्त करने के लिये किया जाता है।

देखिए चित्र 4.1 (क) और (ख) जिसमें अभिकारक और उत्पाद के औसत वेग को दर्शाया गया है। औसत वेग को r_{av} लिखा गया है।



चित्र 4.1 (क) अभिकारक के सन्दर्भ में सान्द्रता और समय में वक्र औसत अभिक्रिया वेग और तात्क्षणिक वेग को दर्शाया गया है।



चित्र 4.1 (ख) उत्पाद के सन्दर्भ में सान्द्रता और समय में वक्र औसत अभिक्रिया वेग और तात्क्षणिक वेग को दर्शाया गया है।

4.2.2 तात्क्षणिक वेग (Instantaneous Rate)

- किसी निश्चित क्षण पर अभिक्रिया का वास्तविक वेग उसका **तात्क्षणिक वेग** कहलाता है।

- तात्क्षणिक वेग प्राप्त करने के लिये औसत वेग के समय अन्तराल (Δt) को घटा कर शून्य की ओर ले जाते हैं, और सान्द्रता का सीमान्त मान ज्ञात करते हैं। यदि अभिकारक और उत्पाद की सान्द्रता परिवर्तन को ΔC और परिवर्तन में लगने वाले समय को Δt माने लें तो

औसत वेग $= \mp \frac{\Delta C}{\Delta t}$

अवकलन की भाषा में,

तात्क्षणिक वेग $= \lim_{\Delta t \to 0} \mp \frac{\Delta C}{\Delta t}$

या तात्क्षणिक वेग $= \mp \frac{dc}{dt}$

यहाँ dt अनन्त सूक्ष्म अन्तराल और dc उपरोक्त समय अन्तराल में हुआ अनन्त सूक्ष्म सान्द्रता परिवर्तन है।

तात्क्षणिक वेग को r_{Inst} द्वारा व्यक्त करते हैं। अत:

$$r_{Inst} = \mp \frac{dc}{dt} \quad ...(iii)$$

- तात्क्षणिक वेग को समय और सान्द्रता के मध्य खींचे गये ग्राफ की सहायता से ज्ञात करते हैं।
- समय व सान्द्रता के मध्य खींचे गये ग्राफ में किसी विशिष्ट समय और विशिष्ट सान्द्रता के संगत बिन्दु पर खींची गई स्पर्श रेखा का ढाल, अभिक्रिया के तात्क्षणिक वेग को प्रदर्शित करता है। चित्र 4.1 (क) और (ख) में अभिकारक (R) और उत्पाद (P) के सन्दर्भ में औसत वेग और तात्क्षणिक वेग को दर्शाया गया है।

4.2.3 अभिक्रिया वेग और स्टाइकियोमितीय सम्बन्ध
Relation between Rate and Stoichiometry of a Reaction

सम्पूर्ण रासायनिक अभिक्रिया का वेग किसी एक अभिकारक अथवा उत्पाद की सान्द्रता में समय के साथ परिवर्तन का अध्ययन कर ज्ञात किया जाता है। इसके लिए यह आवश्यक है कि अभिक्रिया की समीकरण संतुलित हो। वेग का उदाहरण के लिए अभिक्रिया

$A \longrightarrow B$ में

अभिक्रिया वेग $= -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$

अभिक्रिया $A \longrightarrow 2B$ के लिए

A के विलुप्त होने का वेग $= -\frac{d[A]}{dt}$

B के बनने का वेग $= +\frac{d[B]}{dt}$

स्टाइकियोमिट्री द्वारा– जितने समय में A का एक मोल क्रिया करता है उतने ही समय में B के दो मोल बन जाते है अर्थात् B के बनने का वेग A के विलुप्त होने के वेग से दोगुना है। दोनों वेगों को समान बनाने के लिए

$$-\frac{d[A]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt}$$

इसी प्रकार अभिक्रिया $2HI_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$

$$-\frac{1}{2}\frac{d[HI]}{dt} = +\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$$

अभिक्रिया $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$

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

एक सामान्य अभिक्रिया के लिए

$$n_1A + n_2B \rightarrow m_1C + m_2D$$

$$-\frac{1}{n_1}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n_2}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{m_1}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{m_2}\frac{d[D]}{dt}$$

यदि औसत वेगों की तुलना करनी हो तो-

$$-\frac{1}{n_1}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{n_2}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = +\frac{1}{m_1}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = +\frac{1}{m_2}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

इसी प्रकार अभिक्रिया

$$5Br^-_{(aq)} + BrO^-_{3(aq)} + 6H^+_{(aq)} \rightarrow 3Br_{2(aq)} + 3H_2O(l)$$

के लिये

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

$$= \frac{1}{3}\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$$

उदा.4.1 अभिक्रिया X + Y → 2Z के लिये X के विलुप्त होने की दर 10^{-3} mol^{-1} L^{-1}s^{-1} पायी गई।
(i) Y के विलुप्त होने की दर
(ii) Z के बनने की दर ज्ञात कीजिये।

हल- अभिक्रिया की स्टाइक्योमिति द्वारा

$$-\frac{\Delta[X]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Y]}{\Delta t} = +\frac{1}{2}\frac{\Delta[Z]}{\Delta t}$$

दिया हुआ है- $-\frac{\Delta[X]}{\Delta t} = 10^{-3} mol L^{-1} s^{-1}$

अत: $-\frac{\Delta[Y]}{\Delta t} = 10^{-3}$ mol L^{-1}s^{-1}

$$\frac{\Delta[Z]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[X]}{\Delta t} \times 2$$
$$= 10^{-3} \times 2$$
$$= 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$$

उदा.4.2 अभिक्रिया A + 2B → 3C के लिये किसी क्षण पर C के बनने की दर 10^{-2} mol L^{-1}s^{-1} हो तो उसी क्षण पर A और B के विलुप्त होने की दर ज्ञात कीजिए।

हल- समीकरण $A + 2B \rightleftharpoons 3C$ की रससमीकरणमिति द्वारा

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

दिया हुआ है– $\frac{d[C]}{dt} = 10^{-2}$ mol L^{-1}s^{-1}

अत: $\frac{-d[A]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{3}\times 10^{-2}$

$= .33 \times 10^{-2}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

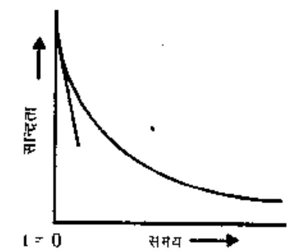
और $\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{3}\times 10^{-2}$

या $\frac{d[B]}{dt} = \frac{2}{3}\times 10^{-2} = 0.66\times 10^{-2}$

$= 6.6 \times 10^{-3}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

प्रारम्भिक वेग (Initial Rate)

- प्रारम्भ में $t = 0$ समय पर किसी अभिक्रिया का वेग **प्रारम्भिक वेग** कहलाता है।



चित्र 4.2 -t = 0 पर प्रारंभिक अभिक्रिया का वेग

- यदि सान्द्रता एवं समय में खींचे गये वक्र को ऊपर की ओर बढ़ाये तो यह सान्द्रता अक्ष को बिन्दु A पर काटता है।
- बिन्दु A पर $t = 0$ है। इस बिन्दु पर खींची गई स्पर्श रेखा का ढाल अभिक्रिया का **प्रारम्भिक वेग** कहलाता है।

4.2.4 अभिक्रिया वेग और वेग स्थिरांक Reaction Rate and Rate Constant

द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम (Law of Mass Action) के अनुसार एक निश्चित ताप पर किसी अभिक्रिया का वेग, उसमें भाग लेने वाले क्रियाकारकों के सक्रिय द्रव्यमान (मोलर सान्द्रता) के समानुपाती होता है।

एक सामान्य अभिक्रिया

$n_1A + n_2B \rightarrow m_1c + m_2D$ के लिये

वेग $\propto [A]^x [B]^y$

यहाँ [A] और [B] के घातांक x तथा y स्टाइक्योमीट्री गुणांक n_1 और n_2 के समान भी हो सकते हैं। यहाँ यह याद रखना है कि घातांक x और y के मान प्रयोगों द्वारा निर्धारित किये जाते हैं। जो n_1 और n_2 के समान भी हो सकते हैं।

वेग $= K[A]^x [B]^y$ ....(i)

या $-\frac{d[R]}{dt} = K[A]^x[B]^y$ ....(ii)

उपरोक्त समीकरण (ii) को अवकल वेग समीकरण (Differential Rate Equation) कहा जाता है। K समानुपाती स्थिरांक है, जो वेग स्थिरांक (Rate Constant) कहलाता है। समीकरण (i) और (ii) वेग **व्यंजक या वेग नियम** कहलाते हैं।

यदि $[A] = [B] = 1$ हो तो

वेग $= K$

अत: वेग स्थिरांक वह अभिक्रिया वेग है जबकि प्रत्येक अभिकारक की सान्द्रता इकाई (1 mol L^{-1}) हो। इसलिये वेग स्थिरांक को विशिष्ट अभिक्रिया वेग (Specific Reaction Rate) भी कहते हैं।

वेग और वेग स्थिरांक (नियतांक) की इकाइयाँ Units of Rate and Rate Constant

वेग की इकाई

वेग $= \frac{\text{अभिकारक अथवा उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}} = \frac{\text{सान्द्रता}}{\text{समय}}$

या वेग = सान्द्रता × समय$^{-1}$

सान्द्रता को मोल प्रति लीटर (mol L^{-1}) में लिया जाता है। यदि समय को सेकण्ड (s) में लिया जाए तो

वेग = मोल प्रति लीटर × सेकण्ड$^{-1}$

वेग = mol L^{-1} s^{-1} यह वेग की इकाई है।

वेग स्थिरांक की इकाई -

एक सामान्य अभिक्रिया

$n_1A + n_2B \rightarrow$ उत्पाद के लिए

वेग $\propto [A]^x[B]^y$

वेग $= K[A]^x[B]^y$

$K = \frac{\text{वेग}}{[A]^x[B]^y}$

$= \frac{\text{सान्द्रता} \times \text{समय}^{-1}}{(\text{सान्द्रता})^x \times (\text{सान्द्रता})^y}$

$K = (\text{सान्द्रता})^{1-(x+y)} . \text{समय}^{-1}$

यहाँ $x + y = n$ = अभिक्रिया की कोटि है, इसे आगे स्पष्ट किया जायेगा। यदि समय को सेकण्ड में लेते हैं तो

$K = (\text{मोल लीटर}^{-1})^{1-n} . s^{-1}$

$= (mol \cdot L^{-1})^{1-n} s^{-1}$

4.2.5 अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक Factors Affecting Rate of Reaction

अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले कारक निम्नलिखित हैं।

1. अभिकारकों की सान्द्रता (गैसीय अभिक्रिया में अभिकारकों का दाब)
2. अभिकारकों और उत्पादों की प्रकृति।
3. ताप
4. उत्प्रेरक।
5. पृष्ठीय क्षेत्रफल।

6. माध्यम की प्रकृति
7. विकीरण प्रभाव।

1. **अभिकारकों की सान्द्रता**-विभिन्न प्रयोगों के परिणामों को देख कर यह निष्कर्ष निकलता है कि अभिकारकों की सान्द्रता घटने पर अभिक्रिया वेग भी घटता है और सान्द्रता बढ़ने पर अभिक्रिया वेग बढ़ता है।

   द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम के अनुसार भी अभिक्रिया वेग, अभिकारकों की सान्द्रता के समानुपाती होता है।

2. **ताप का प्रभाव**–

   ताप बढ़ाने पर अधिकतर अभिक्रियाओं के वेग में वृद्धि होती है। लगभग 10°C ताप बढ़ाने पर अभिक्रियाओं का वेग 2 से 3 गुना तक बढ़ जाता है।

   अभिक्रिया वेग पर ताप के प्रभाव को आरहीनियस समीकरण द्वारा समझाया जा सकता है।

   आरहीनियस समीकरण $K = Ae^{-Ea/RT}$

   ताप के प्रभाव का विस्तृत अध्ययन आगे के भाग में करेंगे।

3. **अभिकारकों और उत्पादों की प्रकृति**-रासायनिक अभिक्रिया के दौरान अभिकारकों के बन्ध टूटते हैं और नये बन्ध बनकर उत्पाद बनाते हैं।

   अतः रासायनिक अभिक्रिया का वेग, अभिकारकों, उत्पादों और बन्धों की प्रकृति पर निर्भर करता है।

   जैसे–NO का NO_2 में ऑक्सीकरण तीव्र गति से होता है जबकि CO का CO_2 में ऑक्सीकरण धीमी गति से होता है।

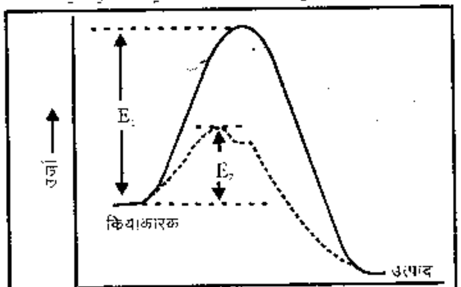
   $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ [तीव्र गति से]

   $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ [मंद गति से]

4. **उत्प्रेरक का प्रभाव**–
   - ऐसे पदार्थ जिनकी उपस्थिति से अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है परन्तु इनमें स्वयं में कोई परिवर्तन नहीं होता है, वे **उत्प्रेरक** कहलाते हैं।
   - उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कम हो जाती है, जिससे अभिक्रिया कम ताप पर ही तीव्र गति से होने लगती है।
   - अतः उत्प्रेरक अभिक्रिया का मार्ग परिवर्तित कर देते हैं, जिससे अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कम होती है।

   उदाहरण के लिए एस्टर का जल अपघटन तनु अम्ल की उपस्थिति में शीघ्रता से होता है।

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$



चित्र 4.3 अभिक्रिया का मार्ग ⟶

यहाँ E_1 = उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा

और E_2 = उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा

5. **ठोस अभिकारक की सतह का क्षेत्रफल**-
   - जिन अभिक्रियाओं में सभी अभिकारकों की भौतिक अवस्थाऐं एक समान नहीं होती हैं, वे **विषमांगी अभिक्रियाएं** कहलाती हैं।
   - इन विषमांगी अभिक्रियाओं का वेग ठोस अभिकारक के सतह के क्षेत्रफल के समानुपाती होता है।
   - अतः ठोस अभिकारकों को हमेशा बारीक चूर्ण के रूप में लिया जाता है, जिससे इनकी सतह का क्षेत्रफल अधिक होने के कारण, अभिक्रिया का वेग भी अधिक हो जाता है।

6. **माध्यम की प्रकृति (Nature of Medium)**
   - यदि अभिकारकों की प्रकृति आयनिक या ध्रुवीय होती है, तो इनकी अभिक्रिया ध्रुवीय विलायक में कराने पर, अभिक्रिया का वेग अधिक होता है, जबकि अध्रुवीय विलायक में वेग कम होता है।
   - क्योंकि ध्रुवीय विलायक में अभिकारक आसानी से आयनित हो जाते हैं, जिससे आयनों के मध्य आकर्षण लगने के कारण अभिक्रिया तीव्र वेग से सम्पन्न होती है।

7. **विकिरण प्रभाव**–
   - कुछ अभिक्रियाऐं ऐसी होती हैं, जिनका वेग कम होता है परन्तु ऐसी अभिक्रियाओं का वेग विशेष विकिरणों के फोटोन की उपस्थिति में बढ़ाया जा सकता है।
   - उदाहरण–H_2 और Cl_2 के मध्य अभिक्रिया का वेग बहुत कम होता है परन्तु प्रकाश की उपस्थिति में अभिकारक विशेष फोटोन विकिरण का अवशोषण कर लेते हैं, जिससे अभिक्रिया का वेग तीव्र हो जाता है। और विस्फोट के साथ क्रिया होती है।

   $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2HCl$

अभ्यास- 4.1

प्र.1. अभिक्रिया वेग क्या है?

प्र.2. एक अभिक्रिया $A + H_2O \rightarrow B$ की वेग समीकरण निम्न हैं–

वेग $= K[A]$

इस अभिक्रिया को किस प्रकार की अभिक्रिया कहते हैं? इसकी आणुविकता और कोटि क्या है?

प्र.3. अभिक्रिया $2A \rightarrow B + 4C$ में 10 सेकिण्ड में C की सान्द्रता 2×10^{-2} mol L^{-1} बढ़ जाती है। C के बनने की दर और A के विलुप्त होने की दर ज्ञात कीजिए।

प्र.4. $R \rightarrow P$ अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सान्द्रता 30 मिनिट में 0.5 mol L^{-1} से घटकर 0.2 mol L^{-1} हो जाती है। औसत वेग की गणना मिनिट और सेकिण्ड दोनों इकाइयों में कीजिए।

प्र.5. अभिक्रिया वेग में उत्प्रेरक द्वारा वृद्धि का कारण क्या है? स्पष्ट कीजिए।

प्र.6. अभिक्रिया $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$ के लिए तात्क्षणिक अभिक्रिया

वेग के व्यंजक कैसे अन्त: सम्बन्धित (inter-related) है।

प्र.7. विशिष्ट अभिक्रिया वेग किसे कहते हैं? समझाइए।

प्र.8. अभिक्रिया वेग और विशिष्ट अभिक्रिया वेग की इकाईयाँ लिखिए।

प्र.9. अभिक्रिया वेग को प्रभावित करने वाले चार कारकों के नाम लिखिए। (Raj. Board 2011)

प्र.10. अभिक्रिया $A + B \rightarrow 2C$ में A के लुप्त होने का वेग $10^{-2} mol\ L^{-1} s^{-1}$ है तो C के बनने का वेग क्या होगा?

उत्तरमाला

उ.1. इकाई समय में किसी अभिकारक या उत्पाद की मोलर सान्द्रता में हुए परिवर्तन को अभिक्रिया वेग कहते हैं।

उ.2. $A + H_2O \rightarrow B$ वेग = K[A]

यह अभिक्रिया छद्म एकाणुक अभिक्रिया है, जिसकी आणुविकता दो और कोटि एक है।

उ.3. C के बनने की दर = $+\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C \text{ की सान्द्रता परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}}$

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{2\times10^{-2}}{10} = 2\times10^{-3} mol\ L^{-1}s^{-1}$$

रससमीकरणमिति के अनुसार—

$$-\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\frac{\Delta[C]}{\Delta t}$$

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\times 2\times10^{-3} mol\ L^{-1}s^{-1}$$

$$= 10^{-3}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$$

उ.4. औसत वेग $= -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$

$$= -\frac{(0.2-0.5) mol\ L^{-1}}{30 \min}$$

$$= \frac{0.3}{30} = 10^{-2} mol\ L^{-1} \min^{-1}$$

या औसत वेग $= \frac{10^{-2}}{60} mol\ L^{-1} \sec^{-1}$

$$= 1.67\times10^{-4}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$$

उ.5. उत्प्रेरक अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा को कम करता है। अर्थात् उत्प्रेरक अभिक्रिया का दूसरा पथ निर्धारित करता है, जिसमें कम सक्रियण ऊर्जा की आवश्यकता होती है। परिणामस्वरूप अभिक्रिया वेग में वृद्धि होती है।

उ.6. अभिक्रिया $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow 2NH_{3(g)}$ के लिए

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

उ.7. किसी अभिक्रिया का वह वेग जबकि प्रत्येक अभिकारक की सान्द्रता इकाई ($1\ mol\ L^{-1}$) हो, विशिष्ट अभिक्रिया वेग कहलाता है।

एक अभिक्रिया $xA + yB \rightarrow$ उत्पाद का वेग

$$-\frac{d[R]}{dt} = K[A]^x[B]^y$$

यदि [A] = [B] = 1 हो तो

वेग = K

K = विशिष्ट अभिक्रिया वेग

उ.8. वेग = $\frac{\text{सान्द्रता परिवर्तन}}{\text{परिवर्तन में लगा समय}} = \frac{mol\ L^{-1}}{s} = mol\ L^{-1}s^{-1}$

समय को मिनिट अथवा घंटों में भी लिया जा सकता है एक सामान्य अभिक्रिया $xA + yB \rightarrow$ उत्पाद

वेग $= K[A]^x[B]^y$

$$K = \frac{\text{वेग}}{[A]^x[B]^y} = \frac{mol\ L^{-1}s^{-1}}{(mol\ L^{-1})^{x+y}}$$

$$= (mol\ L^{-1})^{1-(x+y)} s^{-1}$$

उ.9. चार कारक जिन पर अभिक्रिया वेग निर्भर करता है।

(a) अभिकारकों की सान्द्रता, (b) ताप (c) उत्प्रेरक, (d) अभिकारकों और उत्पादों की प्रकृति।

उ.10. अभिक्रिया की रससमीकरणमिति के अनुसार–

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

या $\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = 2\times\left(-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right)$

$$= 2\times10^{-2}\ mol\ L^{-1}s^{-2}$$

4.3 अभिक्रिया की कोटि और अणुसंख्यता Order and Molecularity of Reaction

4.3.1 अभिक्रिया की कोटि (Order of Reaction)

- किसी अभिक्रिया के वेग नियम व्यंजक में उपस्थित सान्द्रता पदों के घातांकों का योग अभिक्रिया की कोटि कहलाती है।
- यहाँ यह ध्यान रखना आवश्यक है कि वेग नियम व्यंजक प्रयोगों के आधार पर निकाला जाता है।
- यदि कोई अभिक्रिया विभिन्न पदों में होती है तो सबसे धीमा पद ही वेग निर्धारण पद होता है। अत: अभिक्रिया कोटि को निम्न प्रकार परिभाषित किया जा सकता है। **किसी अभिक्रिया के प्रायोगिक रूप से निर्धारित वेग निर्धारक पद की वेग समीकरण में सान्द्रता पदों के घातांकों का योग उस अभिक्रिया की कोटि कहलाती है।**
- यदि अभिक्रिया

$n_1A + n_2B \rightarrow$ उत्पाद की वेग समीकरण निम्न हैं—

वेग $= K[A]^x[B]^y$

इस वेग समीकरण में दो सान्द्रता पद हैं जिनके घातांक x और y हैं अतः अभिक्रिया की कोटि (n) = x + y होगी। x और y को क्रमशः A के सन्दर्भ में और B के सन्दर्भ में अभिक्रिया कोटि कहा जाता है। सम्पूर्ण अभिक्रिया की कोटि x + y है।

अभिक्रिया की कोटि 0, 1, 2, 3 अथवा भिन्नात्मक भी हो सकती है।

प्रथम कोटि की अभिक्रिया

(i) N_2O_5 का तापीय विघटन–

N_2O_5 का विघटन निम्न अभिक्रिया के अनुसार होता है।

$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$

उपरोक्त अभिक्रिया निम्नलिखित पदों में सम्पन्न होती है–

$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$	धीमा पद
$N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$	तीव्र पद
$NO + N_2O_5 \rightarrow 3NO_2$	तीव्र पद

उपरोक्त तीनों पदों में प्रथम पद सबसे धीमा पद है अतः यह वेग निर्धारक पद होगा।

इस पद की वेग समीकरण–

वेग $= K[N_2O_5]$

वेग निर्धारक पद की कोटि एक है। अतः सम्पूर्ण अभिक्रिया की कोटि भी एक होगी।

(ii) NH_4NO_2 विलयन का तापीय विघटन

$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

द्वितीय कोटि की अभिक्रिया

(iii) एथिल ऐसीटेट का क्षारीय माध्यम में जल अपघटन–

साबुनीकरण अभिक्रिया

$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COO\ Na^+ + C_2H_5OH$

अभिक्रिया एक ही पद में होती है, अतः यह ही इसका वेग निर्धारक पद है।

इसकी वेग समीकरण–

वेग $= K[CH_3COO\ C_2H_5]\ [NaOH]$ है।

अतः अभिक्रिया की कोटि 1 + 1 = 2 है।

(iv) नाइट्रोजन परॉक्साइड का विघटन

$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$

वेग $= K[NO_2]^2$

अभिक्रिया **द्वितीय कोटि** की है।

(v) हाइड्रोजन आयोडाइड का निर्माण

$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

वेग $= K[H_2][I_2]$

अभिक्रिया की कोटि = 2 है।

तृतीय कोटि की अभिक्रिया

(vi) अभिक्रिया–

$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$

वेग $= K[FeCl_3]^2[SnCl_2]$

अभिक्रिया की कोटि = 2 + 1 = 3

भिन्नात्मक कोटि की अभिक्रिया

(vii) हाइड्रोजन ब्रोमाइड का निर्माण

$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr.$

वेग $= K[H_2][Br_2]^{1/2}$

अभिक्रिया की कोटि $= 1 + \frac{1}{2} = 1.5$

यह भिन्नात्मक कोटि की अभिक्रिया है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया

(viii) अमोनिया गैस का Au, Pt आदि धातुओं के तल पर विघटन एक शून्य कोटि की अभिक्रिया है।

$$2NH_3 \xrightarrow{Pt} N_2 + 3H_2$$

अभिक्रिया वेग $= K[NH_3]^0$

सूर्य के प्रकाश में H_2 और Cl_2 द्वारा HCl का निर्माण भी शून्य कोटि की अभिक्रिया है।

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

उदा.4.3 उन अभिक्रियाओं की कुल कोटि की गणना कीजिए जिनका वेग व्यंजक है।

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

(ख) वेग $= K[A]^{\frac{3}{2}}[B]^{-1}$

हल– (क) वेग $= K[A]^{1/2}[B]^{\frac{3}{2}}$

कुल कोटि $= \frac{1}{2} + \frac{3}{2}$

= 2 अर्थात् अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है।

(ख) वेग $= K[A]^{\frac{3}{2}}[B]^{-1}$

कुल कोटि $= x + y$

$= \frac{3}{2} + (-1)$

$= \frac{1}{2}$

अर्थात् अभिक्रिया अर्द्ध कोटि की है।

वेग स्थिरांकों की इकाईयों से अभिक्रिया की कोटि की पहचान

K की इकाई के लिए सामान्य व्यंजक है

$K = (mol\,L^{-1})^{1-n}s^{-1}$

यहाँ n = अभिक्रिया की कोटि है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया (n = 0) के लिये

K की विमाएँ = सान्द्रता. समय$^{-1}$

K की इकाई = mol L^{-1} s^{-1}

प्रथम कोटि की अभिक्रिया (n = 1) के लिये

K की विमाएँ = समय$^{-1}$

K की इकाई = s^{-1}

द्वितीय कोटि की अभिक्रिया (n=2) के लिये

K की इकाई = (mol L^{-1}) s^{-1}

= mol^{-1} L s^{-1}

उदा.4.4 निम्नलिखित वेग स्थिरांकों से अभिक्रिया की कोटि की पहचान कीजिए।

(i) $K = 2.3 \times 10^{-5}$ L mol^{-1} s^{-1}

(ii) $K = 3 \times 10^{-4}$ s^{-1}

हल–(i) $K = 2.3 \times 10^{-5}$ L $mol^{-1}s^{-1}$

वेग स्थिरांक की इकाई L $mol^{-1}s^{-1}$ है जोकि द्वितीय कोटि की अभिक्रिया से सम्बन्धित है अतः $K = 2.3 \times 10^{-5}$ L $mol^{-1}s^{-1}$ द्वितीय कोटि की अभिक्रिया को निरूपित करता है।

(ii) $K = 3 \times 10^{-4} s^{-1}$

वेग स्थिरांक की इकाई s^{-1} है जोकि प्रथम कोटि की अभिक्रिया से सम्बन्धित है। अत: $K = 3\times10^{-5} s^{-1}$ प्रथम कोटि की अभिक्रिया को निरूपित करता है।

गैसीय अभिक्रियाओं में सान्द्रता के स्थान पर उनके दाब का अध्ययन किया जाता है अत: वेग स्थिरांक की इकाईयों में सान्द्रता के स्थान पर दाब (वायुमंडल) या atm में लिखा जाता है। जैसे

$K = (atm)^{1-n} s^{-1}$ यदि दाब bar में लिखा जाता है तो

$K = (bar)^{1-n} s^{-1}$

यहाँ n = अभिक्रिया की कोटि है।

4.3.2 अभिक्रिया की अणु संख्यता (आणुविकता) Molecularity of a Reaction

किसी प्राथमिक रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाली स्पीशीज (परमाणु, अणु अथवा आयन) जो एक साथ संघट्ट करके अभिक्रिया करती हैं, की संख्या उस अभिक्रिया का आण्विकता (molecularity) कहलाती है।

यदि अभिक्रिया में केवल एक स्पीशीज भाग लेती है तो वह **एकाणुक अभिक्रिया** (Unimolecular reaction) कहलाती है।

अभिक्रियाओं के उदाहरण हैं—

एकाणुक अभिक्रिया

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

द्विअणुक अभिक्रियाएँ–

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

त्रिअणुक अभिक्रियाएँ

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

- तीन या तीन से अधिक अणुओं का एक साथ संघट्ट (टक्कर) करके उत्पाद में परिवर्तित होने की संभावना अत्यन्त कम होती है अत: त्रिअणुक से अधिक आणुविकता सामान्यतया नहीं पायी जाती है।

उदा.4.5 अभिक्रिया A + B → उत्पाद के लिये वेग नियम $r = [A]^{1/2} [B]^2$ से दिया गया है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?

हल– वेग नियम $r = K [A]^{1/2} [B]^2$ है

अभिक्रिया की कोटि = x + y

$$= \frac{1}{2} + 2 = \frac{5}{2}$$

उदा.4.6 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 के वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा।

हल– अभिक्रिया 2X → Y है

प्रश्नानुसार–

अभिक्रिया वेग $= K[X]^2$

यदि X की सान्द्रता तीन गुना कर दी जाती है तो–

वेग $= K[3X]^2$

$= 9K[X]^2$

अत: Y के निर्माण का वेग 9 गुना हो जायेगा।

4.3.3 अभिक्रिया की कोटि और आण्विकता में अन्तर-

(1) अभिक्रिया की कोटि एक प्रायोगिक राशि है जबकि अभिक्रिया की आण्विकता एक सैद्धान्तिक राशि है।

(2) कोटि शून्य, पूर्णांक तथा भिन्नात्मक हो सकती है जबकि आण्विकता शून्य अथवा भिन्नात्मक नहीं हो सकती केवल प्राकृति संख्या (1, 2, 3 आदि) हो सकती है।

(3) अभिक्रिया की कोटि प्राथमिक और जटिल अभिक्रियाओं पर लागू होती है जबकि आण्विकता केवल प्राथमिक अभिक्रिया पर लागू होती है। जटिल अभिक्रिया की आण्विकता का कोई अर्थ नहीं होता।

4.4 समाकलित वेग समीकरण (Integrated Rate Equation)

- जैसा कि हमें ज्ञात हैं अभिक्रिया की कोटि एक प्रायोगिक राशि है। अर्थात् अभिक्रिया का तात्क्षणिक वेग किसी अभिकारक की, या उत्पाद की सान्द्रता का समय के साथ खींचे गये आरेख द्वारा प्राप्त किया जाता है। आरेख में किसी क्षण पर खींची गई स्पर्श रेखा का ढ़ाल तात्क्षणिक वेग को प्रदर्शित करता है, परन्तु इस प्रकार वेग ज्ञात

करना सरल नहीं होता और साथ ही उसमें शुद्धता (accuracy) भी नहीं होती।

- अतः अवकलित वेग समीकरण के स्थान पर समाकलित वेग समीकरण प्राप्त की जाती है जिससे वेग नियतांक और अभिक्रिया की कोटि सरलता से ज्ञात हो सके।

4.4.1 शून्य कोटि की अभिक्रियाएँ (Reaction's of Zero Order)

वे अभिक्रियाएँ जिनमें अभिक्रिया वेग स्थिर रहता है, शून्य कोटि की अभिक्रिया कहलाती है।

अर्थात् वे अभिक्रिया जिनमें अभिकारक की सान्द्रता की घात शून्य हो, शून्य कोटि की अभिक्रिया होती है।

माना कि $A \rightarrow$ उत्पाद एक शून्य कोटि की अभिक्रिया है।

$$\text{अभिक्रिया वेग} = -\frac{d[A]}{dt} \propto [A]^0$$

$$\text{or} \quad -\frac{d[A]}{dt} = K_0[A]^0$$

K_0 शून्य कोटि अभिक्रिया का वेग स्थिरांक है।

माना कि A की प्रारम्भिक सान्द्रता a मोल प्रति लीटर है और किसी समय t पर इसके x मोल प्रति लीटर क्रिया कर लेते हैं तो

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

अतः वेग को $\frac{dx}{dt}$ के रूप में भी व्यक्त कर सकते हैं

$$\frac{dx}{dt} = K_0[A]^0$$

$$\frac{dx}{dt} = K_0 \text{ ....(i)}$$

अतः शून्य कोटि की अभिक्रियाओं का वेग स्थिर रहता है। समीकरण (i) शून्य कोटि की अवकलित वेग समीकरण कहलाती है।

समाकलन करने पर $\int dx = \int K_0.dt$

या $x = K_0.t + C$ .....(ii)

C = समाकलन स्थिरांक

यदि t = 0 तो x = 0 अतः C = 0

अतः $K_0 = \frac{x}{t}$ ....(iii)

समीकरण (iii) शून्य कोटि अभिक्रिया की समाकलित वेग समीकरण है।

K_0 के मात्रक

मात्रक का व्यापक समीकरण निम्न है।

$K = (\text{मोल लीटर}^{-1})^{1-n}\, s^{-1}$

यहाँ n = 0 तथा $K = K_0$

अतः K_0 = मोल लीटर $^{-1}$ से.$^{-1}$

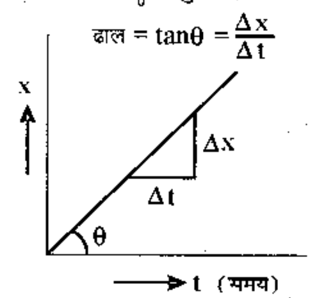
$= mol L^{-1} s^{-1}$

आलेखी निरूपण (Graphical Representation)

शून्य कोटि की अभिक्रिया का वेग समीकरण है

$x = K_0 t$

यह समीकरण एक सरल रेखा की समीकरण y = mx के समान है यदि x और t के मध्य ग्राफ खींचते है तो एक सरल रेखा प्राप्त होती है जो कि मूल बिन्दु से गुजरती है। जिसका ढाल K_0 के तुल्य है।



चित्र 4.4

अर्द्धआयु काल (Half Life Time)

किसी रासायनिक अभिक्रिया में अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता का आधा अपघटित होने में लगने वाला समय उसका अर्द्धआयु काल कहलाता है।

अर्थात् $t = t_{1/2}$ पर $x = a/2$ होगी

समीकरण (iii) में ये मान रखने पर

$$K_0 = \frac{a/2}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2K_0} \text{ .... (iv)}$$

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

अतः शून्य कोटि की अभिक्रिया का अर्द्धआयु काल प्रारम्भिक सान्द्रता के समानुपाती होता है।

शून्य कोटि अभिक्रिया के उदाहरण

H_2 व Cl_2 की अभिक्रिया प्रकाश की उपस्थिति में

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2HCl(g)$$

उपरोक्त अभिक्रिया में समय वृद्धि के साथ अभिकारकों की मात्राओं में तो परिवर्तन होता है, लेकिन उनकी सान्द्रताओं में कोई परिवर्तन नहीं होता है, अतः वेग में भी कोई परिवर्तन नहीं होता।

- यदि उपरोक्त अभिक्रिया एक गैस–जार में करायी जाये जिसका खुला सिरा पानी में डूबा हो तो गैस जार में उपस्थित गैसों के सान्द्रण स्थिर रहते हैं। HCl के जल में घुल जाने पर गैस जार में जल का स्तर ऊपर होता जाता है। अतः जितनी मात्रा में गैसें प्रयुक्त होती हैं, उसी के अनुरूप उनका आयतन कम हो जाता है तथा H_2 व Cl_2 की सान्द्रता स्थिर रहती है। अतः पूरे समय के दौरान अभिक्रिया का वेग स्थिर रहता है। अतः यह **शून्य कोटि की अभिक्रिया** है।

(a) **गर्म Pt सतह पर N_2O का अपघटन**

$$N_2O \xrightarrow{Pt} N_2 + \frac{1}{2}O_2$$

(b) Pt की उपस्थिति में NH_3 का अपघटन

$$2NH_3 \xrightarrow{Pt} N_2 + 3H_2$$

इस अभिक्रिया का वेग $= K[NH_3]^0$

$= K$

HI का स्वर्ण उत्प्रेरक की उपस्थिति में ऊष्मीय वियोजन भी शून्य कोटि की अभिक्रिया है।

$$2HI_{(g)} \xrightarrow{Au} H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

उदा.4.7 $x = K_0t$ शून्य कोटि की अभिक्रिया का समाकलित वेग समीकरण है। यदि 80% अभिक्रिया पूर्ण होने में 160 मिनिट लगते हैं, तो वेग स्थिरांक का मान कितना होगा?

हल: दिया हुआ है $x = 0.80$

$t = 160$ मिनट

$$K_0 = \frac{x}{t} = \frac{0.8}{160} = \frac{1}{200} \text{ मोल } L^{-1} \text{ मिनट}^{-1}$$

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

उदा.4.8 शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए $K_0 = 3 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} s^{-1} है। यदि 25s के पश्चात् अभिकारकों की सान्द्रता 0.5M पायी जाती है अभिकारकों की प्रारम्भिक सान्द्रता परिकलित कीजिए।

हल: माना कि प्रारम्भिक सान्द्रता a मोल प्रति लीटर है।

$t = 25$ s के बाद $\quad x = (a - .5)$ मोल प्रति लीटर

$$K_0 = \frac{x}{t}$$

$$3 \times 10^{-2} = \frac{a - .5}{25}$$

$$a - 0.5 = 0.75$$

$$a = .75 + .5$$

$$= 1.25 \text{ mol } L^{-1}$$

4.4.2 प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ (First Order Reactions)

माना कि A ⟶ उत्पाद एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है

प्रारम्भ में A की सान्द्रता a mol L^{-1} है समय t में माना कि x मोल क्रिया कर लेते हैं अतः

प्रारम्भ में सान्द्रता	A ⟶	उत्पाद
	a	0

t समय पर सान्द्रता $a - x$

$$\text{अभिक्रिया वेग} = \frac{dx}{dt} = K_1(a-x) \text{ ....(1)}$$

समीकरण (i) प्रथम कोटि की अवकलित वेग समीकरण है

K_1 = प्रथम कोटि अभिक्रिया का वेग स्थिरांक है।

$$\frac{dx}{a-x} = K_1 dt \text{ ....(2)}$$

$$\text{समाकलन करने पर } \int \frac{1}{a-x} dx = K_1 dt$$

$$-ln(a-x) = K_1 t + C \text{ ....(3)}$$

C = समाकलन स्थिरांक है। C का मान ज्ञात करने के लिए

$t = 0$ पर $x = 0$

$$-ln\, a = C \text{.........}$$

समीकरण (3) और (4) द्वारा

$$-ln(a-x) = K_1 t - ln\, a$$

$$\text{या} \quad K_1 = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a-x}$$

$$\text{या} \quad K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \text{ ....(5)}$$

समीकरण (5) प्रथम कोटि अभिक्रिया की समाकलित वेग समीकरण है।

अन्तराल सूत्र (Interval Formula)

कभी-कभी अभिक्रियाओं में प्रारम्भिक सान्द्रता (a) ज्ञात करना संभव नहीं होता। इसलिए उनके वेग स्थिरांक ज्ञात करने के लिए अन्तराल सूत्र का उपयोग किया जाता है।

माना कि t_1 समय पर अभिकारक की x_1 तथा समय t_2 पर अभिकारक की सान्द्रता x_2 अपघटित होती है।

समीकरण (v) के अनुसार

$$t_1 = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{a}{a-x_1} \text{ ....(6)}$$

$$t_2 = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{a}{a-x_2} \text{ ....(7)}$$

समीकरण (6) और (7) द्वारा

$$t_2 - t_1 = \frac{2.303}{K_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2}$$

$$\text{या} \quad K_1 = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} \text{ ....(8)}$$

समीकरण (8) अन्तराल सूत्र कहलाती है।

K_1 का मात्रक

मात्रक का व्यापक समीकरण निम्न है।

K = (मोल लीटर$^{-1}$)$^{(1-n)}$ से.$^{-1}$

यहाँ n = 1 है, तथा K = K_1

K_1 = (मोल लीटर$^{-1}$)$^{1-1}$ से.$^{-1}$

= से.$^{-1}$

$K_1 = s^{-1}$

यदि समय मिनट में या घंटों में दिया हो तो

$K_1 = min^{-1}$ या $K_1 = hour^{-1}$

प्रथम कोटि अभिक्रिया का आलेखी निरूपण Graphical Representation of First Order Reaction

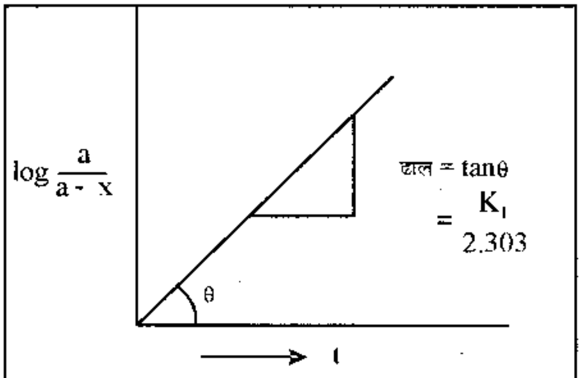
समीकरण (5) को इस प्रकार लिखा जाता है

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

यदि $\log \frac{a}{a-x}$ और t के मध्य ग्राफ खींचा जाता है तो $y = mx$ प्रकार की एक सरल रेखा प्राप्त होती है, जोकि मूल बिन्दु से गुजरती है। सरल रेखा का

ढ़ाल (Slop) = $\frac{K_1}{2.303}$ के तुल्य है।

समीकरण (5) को इस प्रकार भी लिख सकते है।

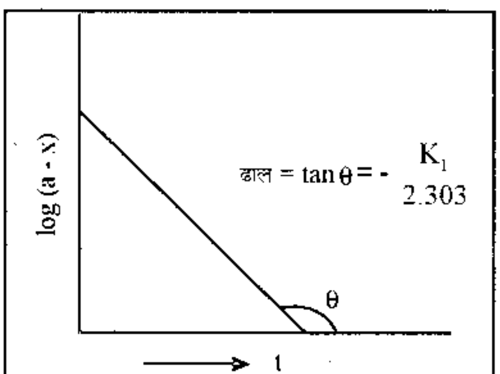


चित्र 4.5

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

या $$\log(a-x) = -\frac{K_1}{2.303}t + \log a \text{ ....(9)}$$

यह समीकरण $y = mx + C$ प्रकार की सरल रेखा को प्रदर्शित करती है। यदि log (a – x) और t के मध्य ग्राफ खींचने पर एक सरल रेखा प्राप्त होती है, जिसका ढाल $-\frac{K_1}{2.303}$ है।



चित्र 4.6

अर्द्ध आयु काल (Half life time)

अर्द्ध आयु काल में अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता का आधा अपघटित होता है।

अत: $t = t_{1/2}$ $\qquad x = \frac{a}{2}$

ये मान समीकरण (5) में रखने पर

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

$$= \frac{2.303}{K_1}\log 2$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303 \times 0.3010}{K_1} \qquad (\log 2 = 0.3010)$$

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

अत: प्रथम कोटि की अभिक्रिया की अर्द्धआयु अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती है अर्थात् स्थिर रहती है।

प्रथम कोटि अभिक्रिया के उदाहरण (Examples of First order Reactions)

प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के उदाहरण

(1) अमोनियम नाइट्राइट के जलीय विलयन का तापीय अपघटन

$$NH_4NO_{2(aq)} \rightarrow N_{2(g)} + 2H_2O(l)$$

इस अभिक्रिया का अध्ययन विभिन्न समय अंतरालों पर बनी $N_{2(g)}$ का आयतन मापकर किया जाता है।

$$K_1 = \frac{2.303}{t}\log\frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$$

यहाँ V_t किसी समय t पर बनी $N_{2(g)}$ का आयतन, V_∞ अभिक्रिया पूर्ण होने पर बनी N_2 का आयतन है।

(2) रेडियो एक्टिव तत्वों का विघटन

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

$$K_1 = \frac{2.303}{t}\log\frac{No}{N_t} \qquad ...(12)$$

यहाँ No प्रारम्भ में रेडियो सक्रिय कणों की संख्या और N_t किसी समय t पर रेडियो सक्रिय कणों की संख्या है।

K_1 = **क्षयांक (Decay constant) कहते हैं।**

रेडियो सक्रिय तत्वों की अर्धायु द्वारा किसी समय t पर बचे हुये कणों की संख्या निम्न सूत्र द्वारा ज्ञात की जाती है।

$$N_t = N_0\left(\frac{1}{2}\right)^x$$

यहाँ $\qquad x = \frac{\text{समय }(t)}{\text{अर्धायु }(t_{1/2})}$ = अर्द्धआयु कालों की संख्या

कृत्रिम रेडियोएक्टिव तत्वों का विघटन भी प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

(3) एस्टर का अम्लीय जल अपघटन

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

उपरोक्त अभिक्रिया में तनु HCl को उत्प्रेरक के रूप में प्रयोग में लेते हैं।

- इस अभिक्रिया में जल की मात्रा अधिकतम होती है, अतः जल की सान्द्रता लगभग स्थिर रहती है। अतः यहाँ एस्टर की सान्द्रता में परिवर्तन होता है। अतः अभिक्रिया का वेग केवल एस्टर की सान्द्रता पर निर्भर करता है।

- अतः यह **छद्म एकाणुक अभिक्रिया** है क्योंकि इसकी अणु संख्यता तो 2 है और अभिक्रिया कोटि 1 है।
- शून्य समय, विभिन्न समय तथा अनन्त समय पर अभिक्रिया मिश्रण का निश्चित आयतन निकालते रहते हैं और इसे जल व बर्फ के छोटे–छोटे टुकड़ों के मिश्रण में मिलाते हैं और मानक NaOH विलयन के साथ अनुमापन कराते हैं। माना शून्य समय, किसी समय t और ∞ समय पर मानक NaOH विलयन के अभिक्रिया मिश्रण के लिए प्रयुक्त आयतन क्रमशः V_0, V_t और V_∞ हो तो

$$a \propto (V_\infty - V_0)$$

$$a - x \propto (V_\infty - V_t)$$

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

(4) शर्करा का प्रतीपन

$$\underset{\text{शर्करा}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ग्लूकोज}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{फ्रुक्टोज}}{C_6H_{12}O_6}$$

इस अभिक्रिया का अध्ययन, शर्करा, ग्लूकोज एवं फ्रुक्टोज के प्रकाशिक सक्रिय गुणों को माप कर किया जाता है। शर्करा का विलयन दक्षिणावर्त ध्रुवण घूर्णक है, ग्लूकोज का विलयन भी दक्षिणावर्त ध्रुवण घूर्णक है जबकि फ्रुक्टोज का विलयन वामावर्त ध्रुवण घूर्णक है।

शून्य समय, विभिन्न समय एवं अनन्त समय पर अभिक्रिया मिश्रण के घूर्णन को ध्रुवण घूर्णनमापी द्वारा मापा जाता है। मानाकि ये क्रमशः θ_0, θ_t तथा θ_∞ हैं।

$$a \propto \theta_0 - \theta_\infty$$

$$a - x \propto \theta_t - \theta_\infty$$

$$\text{अतः } K_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{\theta_0 - \theta_\infty}{\theta_t - \theta_\infty}$$

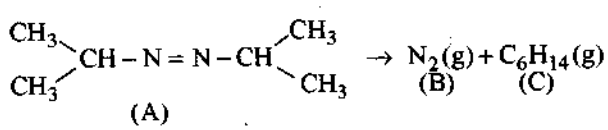
(5) N_2O_5 का विघटन

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

N_2O_5 का विघटन भी एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

प्रथम कोटि की गैसीय अभिक्रियाएं
Gaseous Reactions of First Order

1. एजोआइसोप्रोपेन (Azoisopropane) का तापीय विघटन एक गैसीय प्रथम कोटि की अभिक्रिया है–



इस प्रकार की अभिक्रियाओं के लिए

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_0}{2P_0 - P}$$

यहाँ P_0 = एजोआइसोप्रोपेन का प्रारम्भिक दाब

P = किसी समय t पर मिश्रण का कुल दाब है।

2. N_2O_5 का विघटन भी प्रथम कोटि की गैसीय अभिक्रिया है।

$$2N_2O_{5(g)} \longrightarrow 4NO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

4.4.3 छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रियाएं
Pseudo First Order Reactions

- कुछ अभिक्रियाएँ ऐसी होती है, जिनमें अभिकर्मक तो दो होते हैं, परन्तु अभिक्रिया की कोटि केवल एक अभिकर्मक की सान्द्रता से प्रभावित होती है।
- उदाहरण के लिये एस्टर का अम्लीय जल अपघटन निम्न प्रकार होता है

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

- इस अभिक्रिया की आण्विकता दो हैं चूँकि यह प्राथमिक अभिक्रिया है अतः इसकी वेग समीकरण

$$\text{वेग} = K[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$$

होना चाहिये।
- यदि इस अभिक्रिया में जल की सान्द्रता में परिवर्तन किया जाता है तो अभिक्रिया वेग में कोई परिवर्तन नहीं होता। अतः यह सिद्ध होता है कि H_2O की सान्द्रता पर अभिक्रिया वेग निर्भर नहीं करता। इसका कारण यह है कि अभिक्रिया में जल आधिक्य में होता है। अतः जल की सान्द्रता में परिवर्तन नगण्य होता है, इस सान्द्रता परिवर्तन से अभिक्रिया वेग प्रभावित नहीं होता। अतः $[H_2O]$ को स्थिर (Constant) माना जा सकता है और वेग समीकरण को निम्न प्रकार लिख सकते हैं।

$$\text{वेग} = K^1[CH_3COOC_2H_5][H_2O]$$

$$K^1[H_2O] = K$$

$$\text{अतः वेग} = K[CH_3COOC_2H_5]$$

- इस अभिक्रिया को छद्म एकाणुक अभिक्रिया (Pseudo Uni–molecular Reaction) भी कहते हैं।
- शर्करा का अम्ल की उपस्थिति में जल अपघटन भी इसी प्रकार की अभिक्रिया है।

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

$$\text{अभिक्रिया वेग} = K[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

उदा.4.9 एक पदार्थ का वियोजन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है [A] = 2.00 M से प्रारम्भ करने पर 200 मिनट के पश्चात **[A] = 0.250 M हो जाती है इस अभिक्रिया के लिए (i) $t_{1/2}$ का मान ज्ञात कीजिये (ii) K का मान कितना है?**

हल– प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिये

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \times \log_{10} \frac{a}{(a-x)}$$

प्रश्नानुसार $a = 2.00$ M

$(a - x) = 0.250$ M, t = 200 मिनट

(i) $K_1 = \frac{2.303}{200} \times \log_{10}\left(\frac{2.00}{0.250}\right)$

$= 1.04 \times 10^{-2}$ मिनट$^{-1}$

(ii) $t_{1/2} = \frac{0.693}{K_1} = \frac{0.693}{1.04 \times 10^{-2}\ min^{-1}}$

= 66.6 मिनट

उदा.4.10 C^{14} एक रेडियोऐक्टिव तत्व है जिसका अर्द्ध आयुकाल 5730 वर्ष है। पुरातत्व के एक नमूने की लकड़ी में C^{14} की मात्रा 80% पायी जाती है नमूने की आयु ज्ञात कीजिये।

हल– क्षयांक $(K) = \frac{0.693}{t_{1/2}}$

$= \frac{0.693}{5730} = 1.21 \times 10^{-4}$ वर्ष$^{-1}$

प्रश्न के अनुसार यदि a = 100 है तो (a − x) = 80.

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

$t = \frac{2.303}{1.21 \times 10^{-4}} \log \frac{100}{80}$

$t = \frac{2.303}{1.21 \times 10^{-4}\ \text{वर्ष}^{-1}} \times 0.097$

= 1846 वर्ष

उदा.4.11 एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक $60 s^{-1}$ है। अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के 1/10 भाग बचने में कितना समय लगेगा?

हल– प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिये

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

दिया हुआ है– $K = 60 s^{-1} (a-x) = \frac{1}{10} a$

$t = \frac{2.303}{60 s^{-1}} \log \frac{a}{\frac{1}{10} a}$

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

$= 0.038$ s

$= 3.8 \times 10^{-2}$ s

उदा.4.12 सिद्ध कीजिये कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया के 99.9% पूर्ण होने में लगने वाला समय अर्द्ध आयुकाल का लगभग 10 गुना होता है।

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

यदि $t = t_{99.9\%}$ तो (a) = 100 अभिक्रिया 99.9% पूर्ण होती है।

अतः $(a - x) = 100 - 99.9 = 0.1$

$t_{99.9\%} = \frac{2.303}{K} \log_{10} \frac{100}{0.1}$

$t_{99.9\%} = \frac{2.303}{K_1} \times 3$ ...(1)

$t_{1/2} = \frac{2.303}{K_1} \log_{10} 2$

$t_{1/2} = \frac{2.303}{K_1} \times .3010$ ...(2)

समीकरण (1) में (2) का भाग देने पर

$\frac{t_{99.9\%}}{t_{1/2}} = \frac{3}{.3010}$

$\cong 10$

अतः $t_{99.9\%} \cong 10 \times t_{1/2}$

उदा.4.13 प्रथम कोटि की अभिक्रिया

$N_2O_{5(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)} + ½\, O_{2(g)}$ में 318 K पर N_2O_5 की प्रारम्भिक सान्द्रता 1.24×10^{-2} mol L^{-1} थी जो 60 मिनट के उपरांत 0.2×10^{-2} mol L^{-1} रह गई। 318 K पर वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

हल– दिया हुआ है– $(a) = 1.24 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}

$(a-x) = 0.2 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, t = 60 min

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

$= \frac{2.303}{60} \log \frac{1.24 \times 10^{-2}}{0.2 \times 10^{-2}}$

$= \frac{2.303}{60} \log 6.2\ min^{-1}$

$= \frac{2.303}{60} \times 0.7924$

$K_1 = 0.0304\ min^{-1}$

$= 3.04 \times 10^{-2}\ min^{-1}$

उदा.4.14 एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया की पाँच अर्द्धआयु कालों के पश्चात् अभिकारक की बची हुई भिन्न क्या होगी?

हल: $(a - x) = (a)\left(\frac{1}{2}\right)^n$

n = अर्द्धआयु कालों की संख्या; $\frac{(a-x)}{(a)}$ = अभिकारक की बची हुई भिन्न

$$\frac{(a-x)}{(a)} = \left(\frac{1}{2}\right)^5 = \frac{1}{32}$$

नोट- कुछ याद रखने योग्य बातें-

(1) $t_{75\%} = 2 \times t_{1/2}$
(2) $t_{87.5\%} = 3 \times t_{1/2}$
(3) $t_{93.75\%} = 4 \times t_{1/2}$
(4) $t_{99.9\%} = 10 \times t_{1/2}$
(5) $t_{100\%} = \infty$
(6) $t_{99.9\%} = 3 \times t_{90\%}$
(7) $t_{99\%} = 2 \times t_{90\%}$

अभ्यास- 4.2

प्र.1. अभिक्रिया की कोटि और अभिक्रिया की आणुविकता के प्रमुख अन्तर क्या है?

प्र.2. भिन्नात्मक कोटि की अभिक्रिया का उदाहरण लिखिए।

प्र.3. एक अभिक्रिया का उदाहरण दीजिए जिसकी कोटि और आणुविकता दोनों के मान समान हों?

प्र.4. अभिक्रिया की कोटि द्वारा वेग स्थिरांक की इकाई का निर्धारण कैसे करते हैं?

प्र.5. किसी अभिक्रिया का वेग = $K[A][B]^{1/2}$ है। इस अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की इकाई क्या है?

प्र.6. किसी अभिक्रिया के वेग निर्धारक पद से क्या तात्पर्य है? समझाइये।

प्र.7. यदि $R \rightarrow P$ एक शून्य कोटि की अभिक्रिया हो तो उसके वेग स्थिरांक के व्यंजक को लिखिए।

प्र.8. शून्य कोटि की अभिक्रियाओं के दो उदाहरण दीजिए।

प्र.9. किसी अभिक्रिया के अर्द्धआयुकाल (अर्द्धायु) से आप क्या समझते हैं। शून्य और प्रथम कोटि की अर्द्धायु प्रारम्भिक सान्द्रता से किस प्रकार सम्बन्धित है?

प्र.10. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता 50 मिनिट में 0.50 mol L^{-1} से घटकर 0.25 mol L^{-1} रह जाती है। अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

प्र.11. रेडियो ऐक्टिव तत्वों के विघटन की अभिक्रिया की कोटि क्या है? इसके क्षयांक (Decay constant) का सूत्र लिखिए। प्रयुक्त पदों के अर्थ लिखिए।

प्र.12. सक्रियण ऊर्जा और अभिक्रिया वेग में क्या सम्बन्ध है? समझाइए।

प्र.13. अभिक्रिया $A + 2B \rightarrow 3C$ की दर, A की सान्द्रता को तिगुना और B की सान्द्रता को दुगुना करने पर 72 गुना बढ़ जाती है। A और B के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि क्या है?

प्र.14. एक अभिक्रिया $A + H_2O \rightarrow B$ की वेग समीकरण निम्न हैं—
वेग = K[A]
इस अभिक्रिया को किस प्रकार की अभिक्रिया कहते हैं? इसकी आणुविकता और कोटि क्या है?

प्र.15. अभिक्रिया $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB_2$ की वेग समीकरण B_2 के लुप्त होने के वेग के सन्दर्भ में लिखिए।

उत्तरमाला

उ.1. अभिक्रिया की कोटि और आणुविकता में प्रमुख अन्तर–

(i) कोटि एक प्रायोगिक राशि है, जबकि आणुविकता सैद्धांतिक राशि है।

(ii) कोटि का मान शून्य, भिन्नात्मक अथवा पूर्णांक हो सकता है, परन्तु आणुविकता केवल प्राकृत संख्या (1, 2, 3....... आदि) हो सकती है।

(iii) कोटि सम्पूर्ण अभिक्रिया की होती है परन्तु सम्पूर्ण अभिक्रिया की आणुविकता का कोई अर्थ नहीं होता।

उ.2. $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$
वेग = $K[H_2][Br_2]^{1/2}$

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

उ.3. अमोनिया नाइट्राइट के जलीय विलयन का तापीय विघटन
$NH_4NO_{2(aq)} \rightarrow N_{2(g)} + 2H_2O\,(l)$
अभिक्रिया की कोटि और आणुविकता दोनों एक-एक है।

उ.4. माना कि अभिक्रिया $n_1A + n_2B \rightarrow$ उत्पाद की वेग समीकरण
वेग $= K[A]^x[B]^y$ है।

$$K = \frac{\text{वेग}}{[A]^x[B]^y} = \frac{(mol\ L^{-1})s^{-1}}{(mol\ L^{-1})^{x+y}}$$

चूंकि $x + y = n$ = अभिक्रिया की कोटि

अतः $K = \frac{(mol\ L^{-1})s^{-1}}{(mol\ L^{-1})^n} = (mol\ L^{-1})^{1-n}s^{-1}$

उ.5. वेग = $K[A][B]^{1/2}$

अभिक्रिया की कोटि = $n = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$

$K = (mol\ L^{-1})^{1-3/2}\,s^{-1}$
$= mol^{1/2}\,L^{-1/2}\,s^{-1}$

उ.6. किसी बहुपदीय अभिक्रिया (multistep reaction) में सबसे धीमा पद, सम्पूर्ण अभिक्रिया का वेग निर्धारक पद कहलाता है।

उ.7. शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए

$$K = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \text{ या } K_0 = \frac{x}{t}$$

$[R]_0$ = अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता

$[R]$ = अभिकारक की किसी समय t पर सान्द्रता है।

x = t समय में क्रिया करने वाले क्रियाकारक की सान्द्रता

उ.8. शून्य कोटि की अभिक्रिया के उदाहरण

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{h\nu} 2HCl_{(g)}$$

$$2NH_{3(g)} \xrightarrow{Pt} N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

उ.9. किसी अभिक्रिया में प्रारम्भिक सान्द्रता को आधा होने में लगने वाला समय उस अभिक्रिया का अर्द्धआयुकाल कहलाता है। इसे $t_{1/2}$ द्वारा व्यक्त किया जाता है।

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए $t_{1/2} \propto [R]_0 \propto a$

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए $t_{1/2}$ = स्थिरांक

उ.10. प्रश्न के अनुसार अभिक्रिया का अर्द्धआयुकाल ($t_{1/2}$) = 50 min है।

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए $K = \frac{0.693}{t_{1/2}}$

या $K = \frac{0.693}{50\,min} = 1.386 \times 10^{-2}\ min^{-1}$

उ.11. रेडियोएक्टिव विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

क्षयांक $(\lambda) = \frac{2.303}{t}\log\frac{N_0}{N_t}$

N_0 = प्रारम्भ में रेडियो सक्रिय कणों की संख्या

N_t = किस समय t पर रेडियो सक्रिय कणों की संख्या है।

उ.12. जिन अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जा का मान अधिक होता है, उन अभिक्रियाओं का वेग कम होता है। इसी प्रकार जिन अभिक्रियाओं की सक्रियण ऊर्जा कम होती है, उनका वेग अधिक होता है।

अर्थात् अभिक्रिया वेग $\propto \frac{1}{\text{अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा}}$

उ.13. $\gamma_1 = K[A]^p[B]^q$

$72\gamma_1 = K[3A]^p[2B]^q$

$72 = 3^p \times 2^q$

$3^2 \times 2^3 = 3^p \times 2^q$

$p = 2, q = 3$

उ.14. $A + H_2O \rightarrow B$ वेग = K[A]

यह अभिक्रिया छद्म एकाणुक अभिक्रिया है, जिसकी आणुविकता दो और कोटि एक है।

उ.15. B_2 के सन्दर्भ में अभिक्रिया वेग = $\frac{1}{2}\frac{d[B_2]}{dt}$

$$\frac{1}{2}\frac{d[B_2]}{dt} = K[A_2][B_2]^2$$

या $\frac{d[B_2]}{dt} = 2K[A_2][B_2]^2$

4.5 रासायनिक अभिक्रियाओं का संघट्ट सिद्धांत (Collision Theory of Reactions)

जैसा कि पहले भी बताया गया है यदि अभिकारकों को उत्पाद में परिवर्तित होना है तो उनके अणुओं की आपस में टक्कर (संघट्ट) आवश्यक है। इसी आधार पर मेक्स ट्राउट्ज तथा विलयम लुईस ने संघट्टवाद के सिद्धान्त का 1916 - 18 में जो गैसों के गतिज सिद्धांत पर आधारित है।

इस सिद्धान्त के अनुसार अभिकारकों के अणुओं को ठोस गोलों के रूप में माना गया है। इन गोले के परस्पर संघट्ट के कारण अभिक्रिया होती है। परन्तु आवश्यकता इस बात की है कि क्रियाशील स्पीशीज में परस्पर प्रभावी संघट्ट हो।

संघट्ट आवृत्ति (Collision Frequency)

- अभिक्रिया मिश्रण के प्रति इकाई आयतन में प्रति सेकिण्ड संघट्ट को **संघट्ट आवृत्ति** कहा जाता है।
- अभिक्रिया वेग संघट्ट आवृत्ति के साथ साथ अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा पर भी निर्भर करता है। अत: अभिक्रिया

  A + B → उत्पाद के वेग को

  निम्न प्रकार लिखा जा सकता है—

  वेग $= Z_{AB}e^{-E_a/RT}$
- यहाँ Z_{AB} अभिकारक A और B की संघट्ट आवृत्ति है। $e^{-Ea/RT}$ उन अणुओं की संख्या का अंश (fraction) है जिनकी ऊर्जा E_a या उससे अधिक है।
- उपरोक्त समीकरण की तुलना आर्रेनियस समीकरण से करने पर हम ये कह सकते हैं कि A संघट्ट आवृत्ति से सम्बन्धित है।
- सामान्य अणु अथवा परमाणुओं से होने वाली अभिक्रिया का वेग तो उपरोक्त समीकरण द्वारा सफलतापूर्वक व्यक्त किया जा सकता है, परन्तु जटिल अणुओं की क्रियाओं में विचलन पाया जाता है। विचलन का कारण है कि जटिल अणुओं में सभी टक्करें प्रभावी नहीं होती। अर्थात् सभी संघट्टों से उत्पाद नहीं बनते। प्रभावी संघट्टों के लिये आवश्यक है कि संघट्ट करने वाले अणुओं का अभिविन्यास उचित हो।

  अत: यह निष्कर्ष निकलता है कि रासायनिक अभिक्रियाओं में क्रियाकारी स्पीशीज को मुख्यत: दो अवरोधकों को लांघना होता है।

(i) ऊर्जा अवरोध (सक्रियण ऊर्जा अथवा देहली ऊर्जा)

(ii) अभिविन्यास अवरोध (उचित विन्यास)

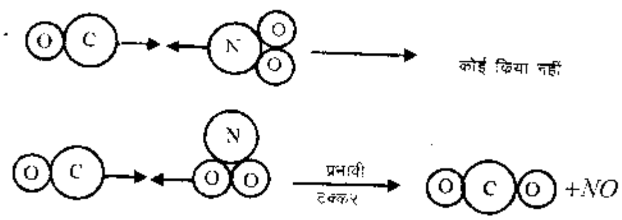
(i) ऊर्जा अवरोध (Energy Barrier): क्रियाकारी स्पीशीज के अणुओं के पास पर्याप्त ऊर्जा होनी चाहिये अर्थात् स्पीशीज पास सक्रियण ऊर्जा अथवा देहली ऊर्जा के समान अथवा उससे अधिक ऊर्जा होनी चाहिये। इसके बिना अभिकारक उत्पाद में परिवर्तन नहीं हो पायेंगे।

(ii) अभिविन्यास अवरोध (Orientation Barrier): क्रियाकारी स्पीशीज

के अणुओं के मध्य अभिक्रिया के लिए यह आवश्यक है कि उनका अभिविन्यास उचित हो। अतः केवल सही दिशा में अभिविन्यासित होकर संघट्ट करने वाले अभिकारक के अणु ही उत्पाद बना पाते है। जो कि निम्न उदाहरणों से स्पष्ट है।

अभिक्रिया $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$

उपरोक्त अभिक्रिया में अणुओं के मध्य दो प्रकार से संघट्ट दिखाया गया है।

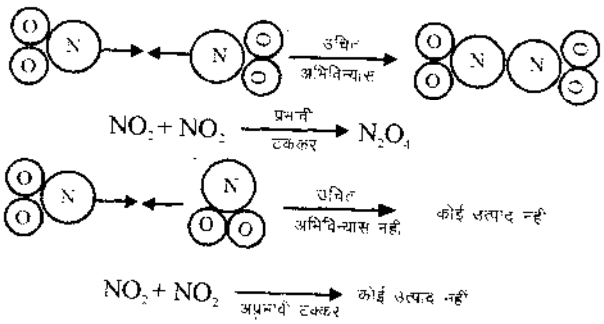


प्रथम संघट्ट में कोई उत्पाद नहीं बनता है क्योंकि संघट्ट के समय विन्यास उचित नहीं है।

एक और उदाहरण $2NO_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}$ का लेते है।

दो NO_2 के अणुओं में टक्कर निम्न प्रकार से हो सकती है।

$NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2O_4$



इस प्रकार हम देखते हैं कि किसी अभिक्रिया की क्रियाविधि में अभिकारकों को दो अवरोधों को पार करना होता है—

(i) सक्रियण ऊर्जा (ii) उपयुक्त अभिविन्यास

ये दोनों ही प्रभावी संघट्ट का मानक निर्धारित करते हैं, अर्थात् अभिक्रिया वेग को निर्धारित करते हैं।

संघट्ट सिद्धान्त में कमी यह है कि इसमें अभिकारक के अणुओं/परमाणुओं को ठोस गोले के समान माना गया है। इन अणुओं की संरचना का कोई ध्यान नहीं रखा गया है।

4.6 अभिक्रिया वेग की ताप पर निर्भरता (Dependance of Reaction Rate on Temperature)

- ताप बढ़ने पर अभिक्रिया वेग में वृद्धि होती है।
- ऊष्माक्षेपी और ऊष्माशोषी दोनों ही प्रकार की अभिक्रियाओं के वेग में वृद्धि होती है।
- यह पाया गया है कि 10° ताप बढ़ाने पर अभिक्रिया वेग लगभग दो से तीन गुना हो जाता है। अर्थात् अभिक्रिया का वेग स्थिरांक ही दो से तीन गुना हो जाता है।
- यदि t°C पर वेग स्थिरांक K_t हो और 10°C अधिक ताप पर वेग स्थिरांक K_{t+10} हो तो इनका अनुपात **ताप गुणांक** कहलाता है।

ताप गुणांक $= \dfrac{K_{t+10}}{K_t} = 2$ से 3

- 10^0 ताप बढ़ाने से अभिक्रिया वेग में बहुत अधिक वृद्धि (200% से 300% तक) होती है।

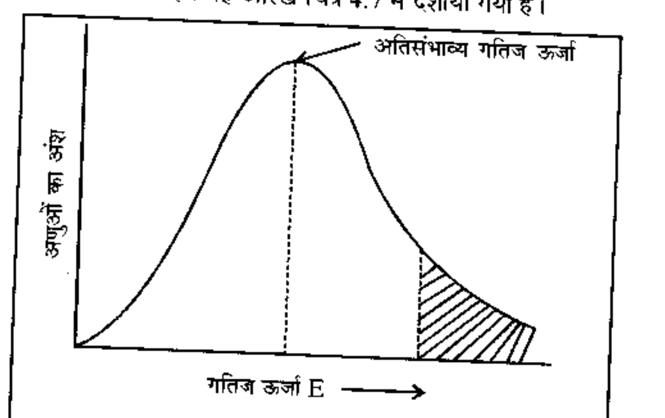
वेग में होने वाली इस वृद्धि को सामान्य संघट्ट सिद्धांत द्वारा नहीं समझाया जा सकता। यद्यपि वेग वृद्धि में इस सिद्धांत का भी योगदान होता है। ताप में वृद्धि से वेग में हुई वृद्धि को दो कारक प्रभावित करते है।

(1) संघट्ट आवृतिः ताप बढ़ने से अभिकारक अणुओं की औसत गति ऊर्जा में वृद्धि होती है, जिससे प्रति इकाई आयतन में प्रति सैकण्ड होने वाली टक्करों की संख्या अर्थात् संघट्ट आवृति (Collision frequency) में वृद्धि होती है। विभिन्न प्रेक्षणों द्वारा यह दर्शाया गया है कि संघट्ट आवृति में वृद्धि तो लगभग 3% होती है, जबकि अभिक्रिया वेग में वृद्धि 200% से 300% तक हो जाती है। अतः ताप बढ़ने से अभिक्रिया वेग का बढ़ना केवल संघट्ट आवृति का बढ़ जाना ही नहीं है।

(2) प्रभावी संघट्टों की संख्या में वृद्धिः- संघट्ट सिद्धांत के आधार पर केवल वे ही अभिकारक अणु उत्पाद में परिवर्तित होते है, जिनमें प्रभावी संघट्ट हो। प्रभावी संघट्ट के परिणाम स्वरूप जो ऊर्जा मुक्त होती है, वह सक्रियण ऊर्जा (Activation Energy) के तुल्य अथवा उसमें अधिक होती है। ताप बढ़ने से प्रभावी संघट्टों की संख्या में वृद्धि होती है जो कि अभिक्रिया वेग को बढ़ाती है।

ताप परिवर्तन से अभिक्रिया वेग में परिवर्तन की व्याख्याः वोल्टज़्मान और मैक्सवैल ने सांख्यिकी के आधार पर अणुओं में ऊर्जा वितरण को प्रदर्शित किया है।

अभिकारक के सभी अणुओं की गतिज ऊर्जा समान नहीं होती, उनकी ऊर्जा शून्य और अनन्त के बीच कुछ भी हो सकती है। वोल्टज़्मान और मैक्सवैल ने अणुओं की गतिज ऊर्जा (E) और धारित ऊर्जा युक्त अणुओं के अंश (Fraction) के बीच एक ग्राफ खींचा, जो वोल्टज़्मान मैक्सवैल ऊर्जा वितरण आरेख कहलाता है। यह आरेख चित्र 4.7 में दर्शाया गया है।

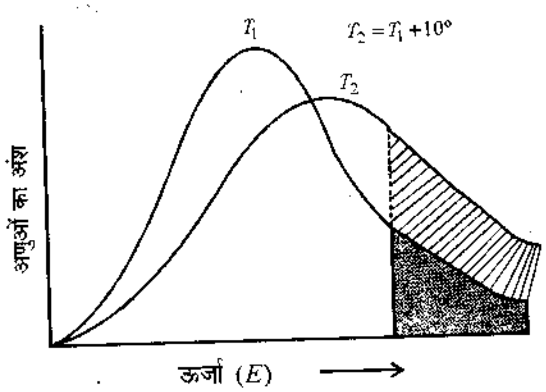


चित्रः 4.7 ऊर्जा वितरण वक्र

वक्र से यह स्पष्ट है कि अत्यधिक कम ऊर्जा और अत्यधिक अधिक ऊर्जा रखने वाले अणुओं की भिन्न कम होती है।

वक्र का शीर्ष, अतिसम्भाव्य गतिज ऊर्जा (Most Probable Kinetic Energy) अर्थात् अणुओं के सर्वाधिक अंश की ऊर्जा के संगत होता है। यदि ताप में वृद्धि की जाती है तो वक्र का शीर्ष अधिक ऊर्जा के मान की ओर विस्थापित हो जाता है। (चित्र 4.8) तथा वक्र दाहिनी ओर

फैल जाता है।



चित्र 4.8 गतिज ऊर्जा का वितरण ताप T_1 तथा T_{1+10}

- वक्र से यह स्पष्ट है कि अधिक ऊर्जा प्राप्त अणुओं का अनुपात बढ़ जाता है। अर्थात् प्रभावी संघट्ट करने वाले अणुओं की संख्या में वृद्धि होती है और अभिक्रिया वेग बढ़ जाता है। चित्र में T_1 ताप पर आच्छादित क्षेत्र की तुलना T_1+10 ताप पर आच्छादित क्षेत्र से करने पर पाया गया है कि बाद का क्षेत्रफल पहले के क्षेत्रफल का दोगुना होता है। अत: अभिक्रिया वेग 10° ताप बढ़ाने पर दो गुना हो जाता है। इस प्रकार यह स्पष्ट है कि ताप बढ़ाने पर अभिक्रिया वेग में वृद्धि का मुख्य कारण प्रभावी संघट्टों की संख्या में वृद्धि है।

आरहीनियस सिद्धांत एवं सक्रियण ऊर्जा की गणना
Arrhineous Theory and Calculation of Activation Energy

आरहीनियस सिद्धांत के अनुसार

(i) रासायनिक अभिक्रिया में उपस्थित अभिकारकों के सभी अणु अभिक्रिया में भाग नहीं लेते हैं, केवल सक्रिय अणु ही अभिक्रिया में भाग लेकर उत्पाद बनाते हैं।

(ii) सक्रिय अणु सामान्य अणुओं की तुलना में कुछ अधिक ऊर्जा रखते हैं। यह अधिक ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा कहलाती है।

सक्रियण ऊर्जा (Activation Energy) वह न्यूनतम अतिरिक्त ऊर्जा है जो अभिकारक अणुओं को उत्पाद मे बदलने के लिये आवश्यक होती है।

(iii) सामान्य अणु परस्पर संघट्टों (टक्करों) से सक्रियण ऊर्जा प्राप्त करते हैं।

(iv) अभिक्रिया वेग सक्रिय अणुओं की सान्द्रता पर निर्भर करता है।

(v) ताप बढ़ने पर सक्रिय अणुओं की सान्द्रता में अत्यधिक वृद्धि होती है, परिणामस्वरूप वेग में भी अधिक वृद्धि होती है।

आरहीनियस ने ताप एवं सक्रियण ऊर्जा को वेग स्थिरांक के साथ सम्बन्धित करके निम्न समीकरण दी है।

$$K = A.e^{-Ea/RT} \quad \text{.................(i)}$$

यहाँ A = पूर्व चरघातांकी गुणांक अथवा आवृत्ति गुणांक है।
Ea = सक्रियण ऊर्जा है जिसे $J\ mol^{-1}$ में मापते हैं।
R = गैस स्थिरांक है जिसका मान $8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ है।
T = परमताप (ताप केल्विन में)

4.6.1 सक्रियण ऊर्जा की गणना (Calculation of Activation Energy)

(1) ग्राफिक विधि (Graphical Method)

आर्रेनियस समीकरण के अनुसार

$$K = A.e^{-Ea/RT}$$

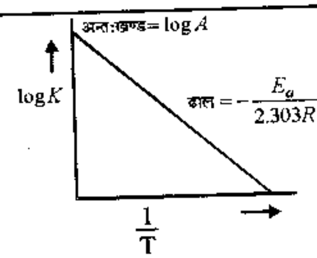
दोनों ओर प्राकृतिक लघुगुणक लेने पर

$$lnK = -\frac{E_a}{RT} + lnA$$

या
$$2.303 \log K = -\frac{E_a}{RT} + 2.303 \log A$$

या
$$\log K = -\frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \quad \text{.....(ii)}$$

उपरोक्त समीकरण एक सरल रेखा की समीकरण (y = mx + C) को प्रदर्शित करती है यदि log K और 1/T के मध्य ग्राफ खींचा जाए तो निम्न प्रकार की सरल रेखा प्राप्त होती है। (चित्र 4.9)



चित्र: 4.9 log K और 1/T के मध्य आरेख

सरल रेखा का ढाल = $-E_a/2.303\ R$ और अन्त:खण्ड = log A को प्रदर्शित करता है। इस प्रकार Ea और A के मान ज्ञात किये जा सकते हैं।

2. गणितीय विधि (Mathematical Method)

इस विधि में दो भिन्न भिन्न ताप T_1 और T_2 पर वेग स्थिरांक K_1 और K_2 के मान ज्ञात करते हैं। समीकरण (ii) के अनुसार

$$\log K_1 = -\frac{Ea}{2.303RT_1} + \log A$$

$$\log K_2 = -\frac{Ea}{2.303RT_2} + \log A$$

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

या
$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right] \quad \text{.....(iii)}$$

K_2, K_1, T_2 तथा T_1 के मान ज्ञात होने पर Ea का मान ज्ञात किया जा सकता है।

उदा.4.15 एक अभिक्रिया का ताप 298K से 308K कर दिया जाता है तो उसका वेग स्थिरांक 2 गुना हो जाता है। इस अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा ज्ञात कीजिए।

हल- दिया हुआ है-

$T_1 = 298\,K, \quad T_2 = 308\,K$

$K_2 = 2K_1$

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]$$

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea}{2.303\times 8.314}\left[\frac{308-298}{308\times 298}\right]$$

$$.3010 = \frac{Ea\times 10}{2.303\times 8.314\times 308\times 298}$$

$$Ea = \frac{.3010\times 2.303\times 8.314\times 308\times 298}{10}$$

$= 52897\ J\ mol^{-1}$

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

उदा.4.16 एक अभिक्रिया के 700K और 800K पर वेग स्थिरांक क्रमशः 2.0 $molL^{-1}s^{-1}$ और 32.0 mol L^{-1} s^{-1} है। अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा की गणना कीजिए।

हल-
$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]$$

दिये हुये मान रखने पर

$$\log\frac{32.0}{2.0} = \frac{Ea}{2.303\times 8.314}\left[\frac{800-700}{700\times 800}\right]$$

$$\log 16 = \frac{Ea}{2.303\times 8.314}\times\frac{100}{700\times 800}$$

$$Ea = \frac{4\times .3010\times 2.303\times 8.314\times 700\times 800}{100}J$$

$= 129097.69J$

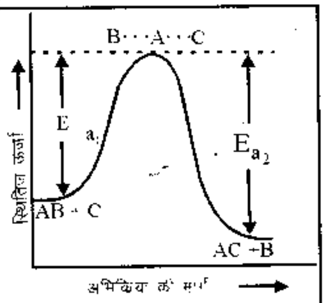
$= 129.1\ kJ\ mol^{-1}$

सक्रियण ऊर्जा की रासायनिक अभिक्रिया में भूमिका

सक्रियण ऊर्जा की रासायनिक अभिक्रिया में महत्व पूर्ण भूमिका है। जो कि निम्न उदाहरण से स्पष्ट हो जायेगा।

- निम्न एक सामान्य अभिक्रिया है-

  $AB + C \rightarrow AC + B$
- निम्न ग्राफ में उपर्युक्त अभिक्रिया की विभिन्न ऊर्जा अवस्थाओं को दर्शाया गया है-



चित्र 4.10

यहाँ Ea_1 = अग्र अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा

और Ea_2 = प्रतीप अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा

- जब अभिकारक AB और C के अणु गतिशील होते हैं, तो इनमें गतिज ऊर्जा होती है और इनकी स्थितिज ऊर्जा स्थिर होती है।
- जब अभिकारकों के ये अणु एक-दूसरे के समीप पहुंचते हैं, तो इनके मध्य प्रतिकर्षण बल बढ़ने लगता है।
- इस प्रतिकर्षण बल को नियन्त्रित करने के लिए, इनकी गतिज ऊर्जा, स्थितिज ऊर्जा में बदलने लगती है। इस प्रकार इनकी स्थितिज ऊर्जा बढ़ती जाती है और अधिकतम हो जाती है।
- अधिकतम स्थितिज ऊर्जा की अवस्था में ये अणु सक्रियित संकुल बना लेते हैं, जिसमें ये परस्पर ढीले बन्धों द्वारा जुड़े होते हैं। अतः सक्रियत संकुल अस्थाई होता है।
- यह सक्रियत संकर टूटकर पुनः अभिकारकों में या उत्पाद में बदल सकता है।

  $AB + C \rightleftharpoons B \ldots A \ldots C \rightarrow B + AC$

  अभिकारक   सक्रियित संकुल   उत्पाद
- यदि अभिकारकों के अणुओं के पास कुल ऊर्जा, देहली ऊर्जा के बराबर या इससे अधिक ऊर्जा होती है, तो सक्रियत संकुल टूटकर उत्पाद में बदल जाता है और सक्रियत संकुल की स्थितिज ऊर्जा पुनः गतिज ऊर्जा में बदल जाती है।
- यदि अभिकारकों के अणुओं के पास कुल ऊर्जा, देहली ऊर्जा से कम ऊर्जा होती है, तो सक्रियित संकर टूटकर पुनः अभिकारकों में बदल जाता है और इसकी स्थितिज ऊर्जा, पुनः गतिज ऊर्जा में बदल जाती है।
- अतः अभिकारकों को उत्पाद में बदलने के लिए अपनी स्थितिज ऊर्जा को देहली ऊर्जा के बराबर या इससे अधिक करना आवश्यक होता है।

देहली ऊर्जा (Threshold Energy)

किसी अभिक्रिया के लिये आवश्यक न्यूनतम ऊर्जा अभिक्रिया की **देहली ऊर्जा** कहलाती है।

देहली ऊर्जा = अभिकारक के सामान्य अणु की ऊर्जा + सक्रियण ऊर्जा

सक्रियण ऊर्जा का महत्व

किसी अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा से निम्न जानकारी प्राप्त की जा सकती है—

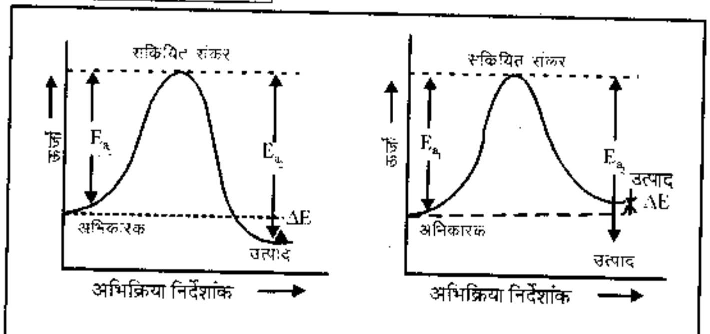
(1) अभिक्रिया वेग की तुलनात्मक जानकारी प्राप्त होती है।

यदि किसी अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कम है तो उसका वेग अधिक होगा। यदि सक्रियण ऊर्जा अधिक होती है तो वेग कम होगा।

$$\text{अभिक्रिया वेग} \propto \frac{1}{\text{सक्रियण ऊर्जा}}$$

(2) अभिक्रिया के ऊष्माक्षेपी अथवा ऊष्माशोषी होने का पता भी सक्रियण ऊर्जा से लगाया जा सकता है।

चित्र 4.9 (a) और (b) में दो ऊर्जा आरेख बनाये गये हैं, जिनमें अग्र और प्रतीत अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा को क्रमशः Ea_1 और Ea_2 से दर्शाया गया है।



चित्र 4.11

चित्र 4.11 (a) में उत्पादों की ऊर्जा कम और अभिकारकों की ऊर्जा अधिक है अत: उत्पाद बनने पर ऊर्जा मुक्त होती है अत: अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है।

ΔE = अग्र अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा
 -प्रतीप अभिक्रिया की समीकरण

$$\Delta E = E_{a_1} - E_{a_2}$$

चित्र में $\quad E_{a_2} > E_{a_1}$

अत: $\quad \Delta E = -ve$ अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है

इसी प्रकार चित्र 4.9 (b) में

$$\Delta E = E_{a_1} - E_{a_2}$$

$$Ea_1 > Ea_2$$

अत: $\Delta E = +ve$ अत: अभिक्रिया ऊष्माशोषी है।

4.7 पाठ्यपुस्तक के प्रश्न व उत्तर

बहुचयनात्मक प्रश्न-

1. शून्य कोटि अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की इकाई होगी–
   (a) $mol\ L^{-1}\ s^{-1}$ (b) $L\ mol^{-1}\ S^{-1}$
   (c) S^{-1} (d) $mol^2\ L^{-2}\ S^{-1}$
2. एक प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्धआयु **69.3 S** है तो इसका वेग स्थिरांक है–
   (a) $10^{-2}\ S^{-1}$ (b) $10^{-1}\ S^{-1}$
   (c) $10\ S^{-1}$ (d) $10^2\ S^{-1}$
3. एक अभिक्रिया का वेग नियतांक $7.239 \times 10^{-4}\ S^{-1}$ है तो अभिक्रिया की कोटि होगी–
   (a) 0 (b) 1
   (c) 2^1 (d) 3
4. प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए कोनसा कथन सत्य है?
   (a) अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता की शून्य घात के अनुक्रमानुपाती है।
   (b वेग नियतांक की इकाई $mol\ L^{-1}\ S^{-1}$ होती है।
   (c) अभिक्रिया की अर्द्धआयु अभिकारकों की आरम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नही करती।
   (d) सीधे तोर पर कुछ भी नही कहा जा सकता।
5. प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए **Log K** एवं **1/T** में ग्राफ खींचते है तो एक सरल रेखा प्राप्त होती है। प्राप्त रेखा की प्रवणता (ढाल) होगा–
   (a) $-\dfrac{Ea}{2.303}$ (b) $-\dfrac{Ea}{2.303R}$
   (c) $-\dfrac{2.303}{EaR}$ (b) $-\dfrac{Ea}{R}$
6. ताप में थोड़ी वृद्धि करने से अभिक्रिया का वेग तीव्रता से बढ़ता है, क्योंकि–
   (a) सक्रियता अभिकारकों की संख्या में वृद्धि हो जाती है।
   (b) संघट्टों की संख्या बढ़ जाती है।
   (c) मुक्त पथ की लम्बाई बढ़ जाती है।
   (d) अभिक्रिया ऊश्मा बढ जाती है।
7. शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए निम्न में से कौनसा सम्बन्ध सही हैं?
   (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) $t_{3/4} = \dfrac{1}{3}\ t_{1/2}$
8. आर्हेनियस समीकरण है–
   (a) $K = -Ae^{-Ea/RT}$ (b) $K = A\ e^{-Ea/RT}$
   (c) $K = Ae^{Ea/RT}$ (d) $K = e^{-Ea/RT}$
9. प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्धआयु 480 हो तो वेग स्थिरांक होगा–
   (a) $1.44 \times 10^{-3}\ S^{-1}$ (b) $1.44\ S^{-1}$
   (c) $0.72 \times 10^{-3} S^{-1}$ (d) $2.88 \times 10^{-3}\ S^{-1}$
10. प्रथम कोटि अभिक्रिया के 90% पूर्ण होने में लगभग समय होगा।
   (a) अर्द्धआयु का 1.1 गुणा (b) अर्द्धआयु का 3.3 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)

अतिलघुत्तरात्मक प्रश्न

प्र.1 अभिक्रिया $A + B \rightarrow$ उत्पाद के लिये वेग नियम $r = [A]^{1/2}[B]^2$ से दिया गया है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?

हल– वेग नियम $\quad r = K[A]^{1/2}[B]^2$ है
अभिक्रिया की कोटि $= x + y$

$$= \frac{1}{2} + 2 = \frac{5}{2}$$

प्र.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 के वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा।

हल– अभिक्रिया $2x \rightarrow y$ है
प्रश्नानुसार–
अभिक्रिया वेग $= K[X]^2$
यदि X की सान्द्रता तीन गुना कर दी जाती है तो–

$$\text{वेग} = K[3X]^2$$
$$= 9K[X]^2$$

अत: Y के निर्माण का वेग 9 गुना हो जायेगा।

लघुत्तरात्मक प्रश्न

प्र.1 $R \rightarrow P$ अभिक्रिया के लिये अभिकारक की सान्द्रता 0.03M से 25 मिनट में परिवर्तित होकर 0.02M हो जाती है। औसत वेग की गणना सैकिण्ड और मिनिट दोनों इकाइयों में कीजिए।

हल– औसत वेग $= -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$

$$= -\frac{(.02-.03)M}{25 \text{ min}}$$

$$= \frac{.01}{25} mol\ L^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$4\times10^{-4}\,\text{molL}^{-1}\,\text{min}^{-1}$$

औसत वेग $= 4\times10^{-4}\times\frac{1}{60}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$

$$= 6.67\times10^{-6}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

प्र.2 2A → 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 समय अंतराल के लिये अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए।

हल– अभिक्रिया का औसत वेग $= -\frac{1}{2}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

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

$$= 5\times10^{-3}\,\text{mol L}^{-1}\,\text{min}^{-1}$$

प्र.3 एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया का वेग स्थिरांक $1.15\times10^{-3}\,s^{-1}$ है। इस अभिक्रिया में अभिकारक की 5 gm मात्रा को 3gm होने में कितना समय लगेगा?

हल– प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिये–

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

यदि अभिकारक का मोलर द्रव्यमान M हो तो

a = 5/M a – x = 3/M

$$t = \frac{2.303}{1.15\times10^{-3}}\log\frac{\frac{5}{M}}{\frac{3}{M}}$$

$$= \frac{2.303}{1.15\times10^{-3}}\log\frac{5}{3}$$

$$= \frac{2.303}{1.15\times10^{-3}}\times .2218$$

$$= 444\ \text{s}$$

प्र.4 SO_2Cl_2 को अपनी प्रारम्भिक मात्रा से आधी मात्रा में वियोजित होने में 60 min का समय लगता है। यदि अभिक्रिया प्रथम कोटि की हो तो वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

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

t = 60 min $a - x = \frac{a}{2}$

$$K_1 = \frac{2.303}{60}\log\frac{a}{a/2} = \frac{2.303}{60}\log 2$$

$$K_1 = \frac{.693}{60}$$

$$= 0.0115\,\text{min}^{-1}$$

$$= 1.925\times10^{-4}\,\text{s}^{-1}$$

प्र.5 ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

हल– प्रत्येक 10° ताप बढ़ाने पर वेग स्थिरांक का मान दो गुणा तक हो जाता है।

विस्तृत जानकारी के लिये पाठ्य सामग्री देखिए। (पृष्ठ 4.5)

प्र.6 परमताप 298K में 10K की वृद्धि करने पर रासायनिक अभिक्रिया का वेग दुगुना हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिये E_a की गणना कीजिए।

हल– $\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right]$

$\frac{K_2}{K_1} = 2,\ R = 8.314\ J\,k^{-1}mol^{-1}$

$T_1 = 298K,\quad T_2 = 308\,K$

$$\log 2 = \frac{E_a}{2.303\times8.314}\left[\frac{308-298}{308\times298}\right]$$

$$.3010 = \frac{E_a}{2.303\times8.314}\times\frac{10}{308\times298}$$

$$E_a = \frac{.3010\times2.303\times8.314\times308\times298}{10}$$

$$= 52898\,\text{J mol}^{-1}$$

$$= 52.898\,\text{kJ mol}^{-1}$$

प्र.7 581 K ताप पर अभिक्रिया $2HI \rightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$ के लिये सक्रियण ऊर्जा का मान 209.5 kJ mol^{-1} है। अणुओं के उस अंश की गणना कीजिए जिनकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर अथवा इससे अधिक है।

हल– सक्रियण ऊर्जा के बराबर या उससे अधिक ऊर्जा के अणुओं की संख्या का अंश $e^{-Ea/RT}$

या $X = e^{-\frac{209500J}{8.314\times581}}$

$X = e^{-43.37}$

$\ln X = -43.37$

$\log X = -\frac{43.37}{2.303}$

$\log X = -18.8319$

$X = \text{antilog} - 18.8319$

$= \text{antilog}\ \overline{19}.1681$

$X = 1.472\times10^{-19}$

प्र.8 निम्नलिखित अभिक्रियाओं के वेग व्यंजकों से इनकी अभिक्रिया की कोटि तथा वेग स्थिरांकों की इकाईयाँ ज्ञात कीजिए।

(i) $3NO_{(g)} \rightarrow N_2O_{(g)}$ वेग $= K[NO]^2$

(ii) $H_2O_{2(aq)} + 3I^-_{(aq)} + 2H^+ \rightarrow 2H_2O\,(l) + I_3^-$
वेग $= K[H_2O_2][I^-]$

(iii) $CH_3CHO_{(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + CO_{(g)}$ वेग $= K[CH_3CHO]^{3/2}$

(iv) $C_2H_5Cl_{(g)} \rightarrow C_2H_{4(g)} + HCl_{(g)}$
वेग $= K[C_2H_5Cl]$

उत्तर– (i) अभिक्रिया की कोटि = 2

वेग स्थिरांक K की इकाई = $(mol\ L^{-1})^{1-n}\ s^{-1}$,(n = कोटि)

$=(mol\ L^{-1})^{(1-2)}s^{-1} = L\ mol^{-1}s^{-1}$

(ii) अभिक्रिया की कोटि = 1 + 1 = 2

वेग स्थिरांक K की इकाई $=(mol\ L^{-1})^{(1-2)}s^{-1} = L\ mol^{-1}s^{-1}$

(iii) अभिक्रिया की कोटि = 3/2

वेग स्थिरांक की इकाई = $(mol\ L^{-1})^{1-n}s^{-1}$

$= (mol\ L^{-1})^{(1-3/2)}s^{-1} = mol^{-1/2}L^{1/2}s^{-1}$

(iv) अभिक्रिया की कोटि = 1

वेग स्थिरांक K की इकाई = $(mol\ L^{-1})^{1-1}s^{-1} = s^{-1}$

प्र.9 अभिक्रिया $2A + B \rightarrow A_2B$ के लिये वेग $K[A]\ [B]^2$ यहाँ $K= 2.0 \times 10^{-6}\ mol^{-2}\ L^2\ s^{-1}$ है। प्रारम्भिक वेग की गणना कीजिए जब $[A] = 0.1\ mol\ L^{-1}$ और $[B] = 0.2\ mol\ L^{-1}$ हो। अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए जब [A] घटकर $0.06\ mol\ L^{-1}$ रह जाए।

हल–(i) वेग $= K[A]\ [B]^2$

$= 2.0 \times 10^{-6} \times 0.1 \times (0.2)^2$

$= 8 \times 10^{-9}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

(ii) क्रिया करने वाले $[A] = .1 - .06 = .04\ mol\ L^{-1}$

अत: क्रिया करने वाले $[B] = \frac{.04}{2} = .02$

बचे हुई $[B] = .2 - .02 = .18\ mol\ L^{-1}$

वेग $= K[A]\ [B]^2$

वेग $= 2.0 \times 10^{-6} \times .06 \times (.18)^2$

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

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

हल– शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिये

वेग $= K = 2.5 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$

अभिक्रिया $NH_3 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2$ का

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

या $2\frac{d[N_2]}{dt} = 2.5\times10^{-4}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$

$\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{2.5\times10^{-4}}{2}$

$= 1.25 \times 10^{-4}\ mol\ L\ s^{-1}$

चूँकि $\frac{2}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = 2.5\times10^{-4}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$

अत: $\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{3}{2}\times 2.5\times10^{-4}$

$= 3.75\times10^{-4}\ mol\ L^{-1}s^{-1}$

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

हल– पाठ्य सामग्री देखें। (पृष्ठ 4.4)

प्र.12 किसी अभिकारक के लिये अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है। अभिक्रिया का वेग कैसे प्रभावित होगा यदि अभिकारक की सान्द्रता

(i) दुगुनी कर दी जाए। (ii) आधी कर दी जाए।

हल– द्वितीय कोटि की अभिक्रिया के लिये

वेग $= K[A]^2$

(i) यदि [A] को [2A] कर दिया जाए तो

वेग $= K[2A]^2$

$= 4K[A]^2$

अत: अभिक्रिया वेग 4 गुना हो जाएगा।

(ii) यदि [A] को [A/2] कर दिया जाये तो

वेग $= K[A/2]^2$

$= \frac{1}{4}K[A]$

अत: अभिक्रिया वेग $\frac{1}{4}$ हो जाएगा।

प्र.13 जल में एस्टर के छद्म प्रथम कोटि के जल अपघटन के निम्नलिखित आंकड़े प्राप्त हुये–

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

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

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

(i) औसत वेग $= -\frac{\Delta[\text{एस्टर}]}{\text{समय अंतराल}}$

$= -\frac{(0.17 - 0.31)}{60 - 30} = \frac{.14}{30}$

$= \mathbf{4.67 \times 10^{-3} s^{-1}}$

(ii) $K_1 = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]} = \frac{2.303}{30}\log\frac{0.55}{0.31}$

$= \frac{2.303}{30}\times 0.249 = 1.91\times10^{-2}s^{-1}$

$K_2 = \frac{2.303}{60}\log\frac{.55}{0.17}$

$= \frac{2.303}{60}.5099 = 1.96\times10^{-2}s^{-1}$

$K_3 = \frac{2.303}{60}\log\frac{.55}{0.085}$

$= \frac{2.303}{60}\times.8109 = 2.07\times10^{-2}s^{-1}$

औसत वेग स्थिरांक $= \frac{K_1 + K_2 + K_3}{3}$

$= \frac{(1.91 + 1.96 + 2.07)\times10^{-2}s^{-1}}{3}$

औसत वेग स्थिरांक $= 1.98 \times 10^{-2}\ s^{-1}$

प्र.14. A और B के मध्य अभिक्रिया में A और B की विभिन्न प्रारम्भिक सान्द्रताओं के लिये प्रारम्भिक वेग (γ_0) नीचे दिये गये 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
$\gamma_0$mol $L^{-1}s^{-1}$	5.07×10^{-5}	5.07×10^{-5}	1.43×10^{-4}

हल– वेग नियम समीकरण निम्नवत् व्यक्त किया जा सकता है।

वेग = $K[A]^p[B]^q$

प्रयोग 1 व 2 की तुलना करने पर

$(वेग)_1 = K[0.2]^p[0.3]^q = 5.07\times10^{-5}$ ....(1)

$(वेग)_2 = K[0.2]^p[0.1]^q = 5.07\times10^{-5}$ ....(2)

समी. 1 में समी. 2 का भाग देने पर

$$\frac{[वेग]_1}{[वेग]_2} = \frac{K[0.2]^p[0.3]^q}{K[0.2]^p[0.1]^q} = \frac{5.07\times10^{-5}}{5.07\times10^{-5}}$$

$[3]^q = [1]^0$ अत: $q = 0$

$[वेग]_3 = K[.4]^p[.05]^q = 1.43\times10^{-4}$ ....(3)

समीकरण (3) में समीकरण (2) का भाग देने पर

$$\frac{[वेग]_3}{[वेग]_2} = \frac{K[.4]^p[.05]^q}{K[.2]^p[.1]^q} = \frac{1.43\times10^{-4}}{5.07\times10^{-5}}$$

चूंकि $q = 0$ है अत: $(2)^p = 2.8 = (2)^{3/2}$

या $p = 3/2$

अत: A के प्रति अभिक्रिया की कोटि = 3/2

B के प्रति अभिक्रिया की कोटि = 0

प्र.15 $2A + B \rightarrow C + D$ अभिक्रिया की बलगतिकी अध्ययन करने पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए। अभिक्रिया के लिये 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– माना कि वेग नियम

वेग = $K[A]^p[B]^q$ है।

प्रयोग (III) के आंकड़ों की सहायता से

$(वेग)_1 = 2.88\times10^{-1} = K(0.3)^p(0.4)^q$ ....(1)

प्रयोग (II) के आंकड़ों की सहायता से

$(वेग)_2 = 7.2\times10^{-2} = K(.3)^p(.2)^q$ ....(2)

समीकरण (1) में (2) का भाग देने पर

$$\frac{[वेग]_1}{[वेग]_2} = \frac{0.288}{0.072} = 2^q$$

$4 = 2^q$

या $2^2 = 2^q$

अत: $q = 2$

प्रयोग (IV) के आंकड़ों से

$(वेग)_3 = 2.40\times10^{-2} = K(.4)^p.(.1)^q$ ...(3)

प्रयोग (I) के आंकड़ों से

$(वेग)_4 = 6.0\times10^{-3} = K(.1)^p(.1)^q$ ...(4)

समीकरण (3) में समीकरण (4) का भाग देने पर

$$\frac{[वेग]_3}{[वेग]_4} = \frac{2.40\times10^{-2}}{6.0\times10^{-3}} = (4)^p$$

$4 = 4^p$

अत: $p = 1$

अभिक्रिया की कोटि = 1 + 2 = 3

प्रयोग (I) के आंकडों से

वेग = $K[A]^1[B]^2$

$6.0\times10^{-3} = K(.1)(.1)^2$

$$K = \frac{6.0\times10^{-3}}{.1\times.01}$$

$= 6$ mol L^{-2} min^{-1}

प्र.16 A तथा B के मध्य अभिक्रिया A के प्रति प्रथम और B के प्रति शून्य कोटि की है। निम्न तालिका में रिक्त स्थान भरिये।

प्रयोग	[A]/mol L^{-1}	[B]/mol L^{-1}	प्रारंभिक वेग mol L^{-1} min^{-1}
I	0.1	0.1	2×10^{-2}
II	–	0.2	4×10^{-2}
III	0.4	0.4	–
IV	–	0.2	2.0×10^{-2}

हल–

प्रश्नानुसारर दिया गया है।

वेग = $K[A]^1[B]^0$

प्रयोग 1 के लिए–

$2\times10^{-2} = K(0.1)^1(0.1)^0$

$2\times10^{-2} = K(0.1)$

$$K = \frac{2\times10^{-2}}{0.1} = 0.2\ mol\ L^{-1}$$

प्रयोग 2 के लिए–

वेग = $K[A]^1[B]^0$

$4.0\times10^{-2} = [0.2][A]^1$

$$[A] = \frac{4.0\times10^{-2}}{0.2} = 0.2\ mol\ L^{-1}$$

प्रयोग 3 के लिए–

वेग = $K[A]^1[B]^0$

$= 0.2\times(0.4)^1\times(0.4)^0$

$= 0.2\times0.4$

वेग = 0.080 mol L^{-1} min^{-1}

$= 8.0\times10^{-2}$ mol L^{-1} min^{-1}

प्रयोग 4 के लिए-

वेग $= K[A]^1[B]^0$

$2.0 \times 10^{-2} = 0.2 \times [A][0.2]^0$

$$[A] = \frac{2.0 \times 10^{-2}}{0.2}$$

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

प्र.17 नीचे दी गई प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के वेग स्थिरांक से अर्धायु की गणना कीजिए।

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

हल- $t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$

(i) $t_{1/2} = \frac{0.693}{200 s^{-1}} = 3.46 \times 10^{-3}$ s

(ii) $t_{1/2} = \frac{0.693}{2 \min^{-1}} = 3.465 \times 10^{-1}$ min

(iii) $t_{1/2} = \frac{0.693}{4\ year^{-1}} = 1.732 \times 10^{-1}$

प्र.18 ^{14}C के रेडियोएक्टिव क्षय की अर्धायु 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- क्षयांक $= \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5730} Year^{-1} = K$

दिया हुआ है- $N_0 = 100, \quad N_t = 80$

अत: $t = \frac{2.303}{K} \log \frac{N_0}{N_t}$

$= \frac{2.303}{0.693} \times 5730 \log \frac{100}{80}$

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

$= 1845$ yrs

प्र.19 प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक $60s^{-1}$ है। अभिकारक के अपनी प्रारम्भिक सान्द्रता से $\frac{1}{16}$ वाँ भाग रह जाने में कितना समय लगेगा?

हल- दिया हुआ है-

$K = 60 \text{ s}^{-1} \quad a = y, \quad a - x = \frac{y}{16}$

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिये

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

$$t = \frac{2.303}{60} \log \frac{y}{y/16}$$

$= \frac{2.303}{60} \log 16$

$= \frac{2.303}{60} \log 2^4$

$= \frac{2.303}{60} \times 4 \times .3010$

$= \mathbf{4.62 \times 10^{-2}}$ **s**

प्र.20 नाभिकीय विस्फोट का 28.1 वर्ष अर्धायु वाला एक उत्पाद ^{90}Sr होता है। यदि Ca 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।

हल- $K = \frac{.693}{t_{1/2}} = \frac{.693}{28.1 Yr}$

^{90}Sr की प्रारम्भिक मात्रा a = 1 μg

माना कि ^{90}Sr की 10 वर्ष पश्चात् मात्रा a – x = x μg

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

$$\frac{.693}{28.1} = \frac{2.303}{10} \log \frac{1\mu g}{x \mu g}$$

$$\log \frac{1}{x} = \frac{.693 \times 10}{28.1 \times 2.303} = 0.1071$$

$$\frac{1}{x} = anti \log 0.1071$$

या $\frac{1}{x} = 1.279$

x = 0.782 μg

माना कि ^{90}Sr की 60 वर्ष बाद मात्रा a – x = y μg

$$\therefore \quad \frac{.693}{28.1} = \frac{2.303}{60} \log \frac{1\mu g}{y \mu g}$$

$$\log \frac{1}{y} = \frac{.693 \times 60}{28.1 \times 2.303}$$

$= 0.6426$

$$\frac{1}{y} = anti \log 0.6426$$

$$\frac{1}{y} = 4.39$$

y = 0.228 μg

प्र.21 दर्शाइये कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90% पूर्ण होने में लगने वाले समय से दुगुना होता है।

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

a = 100 $\quad$ a − x = 100 − 99 = 1

$$t_{99\%} = \frac{2.303}{K}\log\frac{100}{1}$$

$$t_{99\%} = \frac{2.303}{K}\times 2 \qquad ...(1)$$

$t_{90\%}$ के लिये a = 100

a − x = 100 − 90 = 10

$$t_{90\%} = \frac{2.303}{K}\log\frac{100}{10}$$

या $$t_{90\%} = \frac{2.303}{K} \qquad ...(2)$$

समीकरण (1) ÷ (2)

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

$$\frac{t_{99\%}}{t_{90\%}} = 2$$

प्र.22 एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 30% वियोजन होने में 40 min लगते हैं। $t_{½}$ की गणना कीजिए।

हल− दिया हुआ है− t = 40 min

a = 100 $\quad$ a − x = 100 − 30 = 70

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

$$= \frac{2.303}{t}\log\frac{100}{70}$$

$$= \frac{2.303}{30}\times 0.1549$$

$$= 8.92\times 10^{-3}$$

$$t_{½} = \frac{0.693}{K}$$

$$= \frac{0.693}{8.92\times 10^{-3}}$$

$$= 77.7 \text{ min}$$

प्र.23 543 K ताप पर एजोआइसोप्रोपेन के हेक्सेन तथा N_2 में विघटन के निम्न आंकड़े प्राप्त हुये। वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

t(s)	p (mm Hg में)
0	35.0
360	54.0
720	63.0

हल−

$$(CH_3)_2CH-N=N-CH(CH_3)_{2(g)} \rightarrow N_{2(g)} + C_6H_{14(g)}$$

पाठ्य सामग्री में दिये गये उदाहरण के अनुसार

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{P_0}{2P_o - P}$$

यहाँ P_0 प्रारम्भिक दाब है।

P = समय t पर कुल दाब

$$\therefore \quad K = \frac{2.303}{360s}\log\frac{35}{2\times 35 - 54}$$

$$= \frac{2.303}{360}\log\frac{35}{16}$$

$$= \frac{2.303}{360}\times 0.3399$$

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

इसी प्रकार 720s पर

$$K = \frac{2.303}{720}\log\frac{35}{70-63}$$

$$= \frac{2.303}{720}\log\frac{35}{7}$$

$$= \frac{2.303}{720}\times 0.699$$

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

K का औसत मान = $2.2\times 10^{-3}\ s^{-1}$

प्र.24 स्थिर आयतन पर SO_2Cl_2 के प्रथम कोटि के ताप अपघटन पर निम्न आंकडे प्राप्त हुये।

$$SO_2Cl_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

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

हल− प्रश्न 20 के अनुसार

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{P_o}{2P_0 - P}$$

$$K = \frac{2.303}{100}\log\frac{0.5}{2\times 0.5 - 0.6}$$

$$= \frac{2.303}{100}\log\frac{0.5}{0.4}$$

$$= \frac{2.303}{100}\times 0.0969$$

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

0.65 atm कुल दाब हो तो

वेग $= K \times P_{SO_2Cl_2}$

$$P_{SO_2Cl_2} = 2P_0 - P$$

$$= 2\times .5 - 0.65$$

$$= 0.35 \text{ atm}$$

वेग $= 2.23\times 10^{-3}\times 0.35 \text{ atm } s^{-1}$

$= 7.805\times 10^{-4} \text{ atm } s^{-1}$

प्र.25 विभिन्न तापों पर N_2O_5 के अपघटन के लिये वेग स्थिरांक नीचे दिये गये है-

T°C	0	20	40	60	80
10^5×K(s)	0.0787	1.70	25.7	17.8	21.40

log K और $\frac{1}{T}$ के मध्य ग्राफ खींचिए तथा A तथा E_a की गणना कीजिए। 30°C और 50°C पर वेग स्थिरांक प्रायुक्त कीजिए।

हल- अपने आप हल करने का प्रयास करें।

प्र.26 546 K ताप पर हाइड्रोकार्बन के अपघटन में वेग स्थिरांक 2.418 × 10^{-5} s^{-1} है। यदि सक्रियण ऊर्जा 179.9 kJ mol^{-1} हो तो पूर्व चरघातांकी गुणन का मान क्या होगा?

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

या $$\log A = \log K + \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$= \log 2.418\times10^{-5} + \frac{179.9\times10^3 J}{2.303\times8.314\times546}$$

$$\log A = -4.616 + 17.208$$
$$= 12.592$$
$$A = \text{Antilog } 12.592$$
$$= 3.90\times10^{12}\ s^{-1}$$

प्र.27 किसी अभिक्रिया A → उत्पाद के लिये K = 2.0 × 10^{-2} s^{-1} है। यदि A की प्रारम्भिक सान्द्रता 1.0 mol L^{-1} हो तो 100s के पश्चात् उसकी सान्द्रता क्या रह जायेगी?

हल- दिया हुआ है- $K = 2.0\times10^{-2}\ s^{-1}$

$a = 1\ mol\ L^{-1}$, $t = 100\ s$, $a - x = ?$

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

$$2.0\times10^{-2} = \frac{2.303}{100}\log\frac{1}{a-x}$$

$$\log\frac{1}{a-x} = \frac{2.0\times10^{-2}\times100}{2.303}$$
$$= 0.868$$

$$\frac{1}{a-x} = \text{Antilog } 0.868$$
$$= 7.379$$

$$a - x = \frac{1}{7.379} = 0.135\ mol\ L^{-1}$$

प्र.28 अम्लीय माध्यम में सुक्रोस का ग्लूकोस और फ्रक्टोज में विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। इस अभिक्रिया की अर्धायु 3.0 घंटे हैं। 8 घंटे बाद नमूने में सुक्रोस का कितना अंश बचेगा?

हल- $$K = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{3}$$
$$= 0.231\ hr^{-1}$$

माना कि सुक्रोस की प्रारम्भिक सान्द्रता 1 mol L^{-1} है और 8 घंटे बाद x mol L^{-1} बचता है-

अत: $$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{1}{x}$$

$$.231 = \frac{2.303}{8}\log\frac{1}{x}$$

$$\log\frac{1}{x} = \frac{.231\times8}{2.303}$$
$$= 0.802$$

$$\frac{1}{x} = \text{Antilog } 0.802 = 6.345$$

$$x = \frac{1}{6.345}$$
$$= 0.1576$$

प्र.29 हाइड्रोकार्बन का विघटन निम्न समीकरण के अनुसार होता है। E_a की गणना कीजिए।

$$K = (4.5\times10^{11}s^{-1})e^{-\frac{28000K}{T}}$$

हल- दी हुई समीकरण की तुलना आर्रेनियस समीकरण $K = Ae^{-E_a/RT}$ से करने पर

$$-\frac{E_a}{R} = -28000\ K$$
$$E_a = 28000\times R$$
$$E_a = 28000\ K\times8.314\ JK^{-1}\ mol^{-1}$$
$$= 232792\ J\ mol^{-1}$$
$$= 232.79\ kJ\ mol^{-1}$$

प्र.30 H_2O_2 के प्रथम कोटि के विघटन को निम्न समीकरण द्वारा लिख सकते हैं?

$\log K = 14.34 - 1.25\times10^4\ K/T$

इस अभिक्रिया के लिये E_a की गणना कीजिए कितने ताप पर इस अभिक्रिया की अर्धायु 256 min होगी।

हल- दी हुई समीकरण की तुलना

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$ से करने पर

$$-\frac{E_a}{2.303R} = -1.25\times10^4$$

$$E_a = 1.25\times10^4\times2.303\times8.314$$
$$= 239339\ J\ mol^{-1}$$

या $$E_a = 293.339\ kJ\ mol^{-1}$$

ताप की गणना

$$t_{1/2} = \frac{.693}{K} \text{ या } K = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$$K = \frac{0.693}{256\times60s}$$
$$= 4.51\times10^{-5}\ s^{-1}$$

K और E_a के मान दी हुई समीकरण में रखने पर

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

$$-4.35 = 14.34 - \frac{1.25\times10^4}{T}$$

$$\frac{1.25\times10^4}{T} = 18.69$$

$$T = \frac{1.24\times10^4}{18.69}$$

$$= 669\text{ K}$$

प्र.31 10°C ताप पर A के उत्पाद में विघटन के लिये $K = 4.5 \times 10^3\ s^{-1}$ तथा सक्रियण ऊर्जा 60 k J mol^{-1} है। किस ताप पर K का मान $1.5\times10^4\ s^{-1}$ होगा।

हल- माना कि ताप T_2 पर K का मान $1.5 \times 10^4\ s^{-1}$ होगा।
दिया हुआ है- $K_1 = 4.5 \times 10^3 s^{-1}$, $T_1 = 273 + 10 = 283$
$E_a = 60000\ J\ mol^{-1}$

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{Ea}{2.303R}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right]$$

$$\log\frac{1.5\times10^4}{4.5\times10^3} = \frac{60000}{2.303\times8.314}\left[\frac{T_2-283}{T_2\times283}\right]$$

$$\log 3.33 = 3133.62\left[\frac{T_2-283}{283T_2}\right]$$

$$0.5228 = 3133.62\left[\frac{T_2-283}{283T_2}\right]$$

या $$T_2 - 283 = 0.0472T_2$$

$$T_2 = \frac{283}{.9528} = 297.02K$$

या $$T_2 = 297.02 - 273 = 24.02°C$$

प्र.32 298 K ताप पर प्रथम कोटि की अभिक्रिया के 10% पूर्ण होने का समय 308K ताप पर 25% अभिक्रिया पूर्ण होन में लगे समय के बराबर है। यदि A का मान $4 \times 10^{10}\ s^{-1}$ हो तो 318K ताप पर K और E_a की गणना कीजिए।

हल- 10% पूर्ण होने में लगने वाला समय के लिये

$$K(298) = \frac{2.303}{t}\log\frac{100}{90}$$

25% पूर्ण होने में लगने वाला समय के लिये

$$K(308) = \frac{2.303}{t}\log\frac{100}{75}$$

$$\frac{K(308)}{K(298)} = \frac{\frac{2.303}{t}\log\frac{100}{75}}{\frac{2.303}{t}\log\frac{100}{90}}$$

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

$$\log 2.73 = \frac{E_a}{2.303\times8.314}\times\frac{(308-298)}{308\times298}$$

$$.436 = \frac{E_a}{2.303\times8.314}\times\frac{10}{308\times298}$$

$$E_a = \frac{.436\times2.303\times8.314\times308\times298}{10}$$

$= 76623\ J\ mol^{-1}$
$= 76.623\ k\ J\ mol^{-1}$

$$\log K(318) = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$\log K(318) = \log 4\times10^{10} - \frac{76623}{2.303\times8.314\times318}$$

$$\log K(318) = 10.6020 - 12.5843$$
$$= -1.9823$$

$$K(318) = \text{antilog } \bar{2}.9823$$
$$= 1.042 \times 10^{-2}\ s^{-1}$$

प्र.33 ताप 293 K से 313 K तक वृद्धि करने पर किसी अभिक्रिया का वेग चार गुना हो जाता है। इस अभिक्रिया के लिये समीकरण ऊर्जा की गणना यह मानते हुये कीजिए कि इसका मान ताप के साथ परिवर्तित नहीं होता है।

हल- $$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1T_2}\right]$$

$$\log\frac{4K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303\times8.314}\left[\frac{313-293}{313\times293}\right]$$

$$\log_4 = \frac{E_a}{2.303\times8.314}\times\frac{20}{313\times293}$$

$$E_a = \frac{0.6020\times2.303\times8.314\times313\times293}{20}$$

$= 52854.6\ J\ mol^{-1}$
$= 52.85\ k\ J\ mol^{-1}$

निबन्धात्मक प्रश्न

प्र.1 डाईमेथिल ईथर के अपघटन से CH_4, H_2 तथा CO बनते हैं। इस अभिक्रिया का वेग समीकरण निम्न हैं—

वेग = $K[CH_3OCH_3]^{3/2}$

अभिक्रिया के वेग का अनुगमन बन्द पात्र में बढ़ते दाब द्वारा किया जाता है। अत: वेग समीकरण को डाईमेथिल ईथर के आंशिक दाब के पदों में भी व्यक्त किया जा सकता है।

वेग = $K[P_{CH_3OCH_3}]^{3/2}$

यदि दाब को bar में और समय को min में मापा जाए तो अभिक्रिया के और वेग स्थिरांक की इकाईयाँ क्या होंगी?

$$\text{वेग} = \frac{\text{दाब}}{\text{समय}} = \frac{bar}{\min} = bar\ \min^{-1}$$

$$\text{वेग} = K(P_{CH_3OCH_3})^{3/2}$$

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

या $K = \frac{bar}{min} \times \frac{1}{(bar)^{3/2}}$

$= bar^{-1/2} min^{-1}$

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

हल– **वेग स्थिरांक पर ताप का प्रभाव**–अभिक्रिया के प्रत्येक 10° ताप बढ़ाने पर वेग स्थिरांक लगभग दो गुना हो जाता है।

$\frac{K_{t+10}}{K_t} 2$

ताप और वेग स्थिरांक को मात्रात्मक रूप में आर्रेनियस समीकरण के रूप में प्रदर्शित किया जाता है।

$K = A.e^{-Ea/RT}$

A = पूर्वचरघातांकी स्थिरांक या संघट्ट आवृत्ति

E_a= सक्रियण ऊर्जा,

R = गैस स्थिरांक और T = परमताप (K)

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

(i) अवकलित वेग समीकरण लिखिए।

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

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

हल–(i) $-\frac{d[A]}{dt} = K[A][B]^2$

(ii) वेग 9 गुना हो जाएगा।

(iii) वेग 8 गुना हो जाएगा।

प्र.4 गैस प्रावस्था में 318 K पर N_2O_5 के अपघटन की [$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$] अभिक्रिया के आंकड़े नीचे दिये गये हैं।

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

(i) [N_2O_5] और t के मध्य आलेख खींचिए।

(ii) अभिक्रिया के लिए अर्धायु की गणना कीजिए।

(iii) log [N_2O_5] और t के मध्य ग्राफ खींचिए।

(iv) अभिक्रिया के लिए वेग नियम क्या है?

(v) वेग स्थिरांक की गणना कीजिये।

(vi) K की सहायता से अर्धायु की गणना कीजिए तथा उसकी तुलना (ii) से कीजिए।

हल– स्वतः हल कीजिए।

4.8 अन्य प्रमुख प्रश्न एवं उत्तर

प्र.1. निम्न में से प्रत्येक वेग स्थिरांकों से अभिक्रिया की कोटि निर्धारित कीजिए।

(i) $K = 2.3 \times 10^5$ L mol^{-1} s^{-1} (ii) $K = 3.1 \times 10^{-4}$ s^{-1}

हल– (i) द्वितीय कोटि (ii) प्रथम कोटि

प्र.2. अभिक्रिया $A + H_2O \rightarrow B$ के लिए वेग = K [A] है। इसकी (i) आण्विकता (ii) कोटि क्या है?

हल– (i) छद्म एकअणुक अभिक्रिया आणुविकता = 2 (ii) कोटि = 1

प्र.3. किसी अभिक्रिया का विशिष्ट वेग 6.2×10^{-3} mol L^{-1} s^{-1} है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?

हल– अभिक्रिया शून्य कोटि की है।

प्र.4. भिन्नात्मक कोटि (fractioanl order) की अभिक्रिया का एक उदाहरण दीजिए।

हल– $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$; वेग = $K[H_2] [Br_2]^{1/2}$; कोटि = $1\frac{1}{2}$

प्र.5. किसी अभिक्रिया का वेग,

वेग = $K[A]^2[B]$

समीकरण द्वारा व्यक्त किया जाता है। इस अभिक्रिया के वेग एवं वेग स्थिरांक की इकाई क्या हैं?

हल– वेग की मात्रक = mol L^{-1} s^{-1};

वेग स्थिरांक (K) की इकाई = L^2 mol^{-2} s^{-1} है।

प्र.6. प्रकाश रासायनिक अभिक्रिया में सक्रियण ऊर्जा का स्रोत क्या होता है?

हल– दृश्य प्रकाश या पराबैंगनी प्रकाश द्वारा फोटान (E = hv) के रूप में उपलब्ध कराई गई ऊर्जा, प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं में सक्रियण ऊर्जा का स्रोत होता है।

प्र.7. कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं में पाया जाता है कि पर्याप्त संख्या में संघट्ट करने वाले अणुओं की ऊर्जा का मान देहली ऊर्जा मान से अधिक होता है, तब भी इनकी अभिक्रिया पर्याप्त मंद होती है। व्याख्या कीजिए।

हल– संघट्ट के समय अभिक्रियक के अणु उपयुक्त रूप से विन्यासित नहीं होते हैं।

प्र.8. अभिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए, A की सान्द्रता को तीन गुना बढ़ाने पर अभिक्रिया का वेग सत्ताईस (27) गुना हो जाता है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?

हल– इस अभिक्रिया के लिए, माना कि $r = K[A]^n$ ....(1)

उपलब्ध आँकड़ों के अनुसार, $27r = K[3A]^n$ ....(2)

समीकरण (2)÷(1) $\frac{27r}{r} = \frac{K[3A]^n}{K[A]^n}$

या $3^3 = 3^n$

∴ अभिक्रिया की कोटि (n) = 3

प्र.9. एक अभिक्रिया 2 घण्टे में 50% एवं 4 घण्टे में 75% पूर्ण होती

है। अभिक्रिया की कोटि क्या है?

हल– चूँकि एक अर्धायु (2 घण्टे) के पश्चात् शेष बची मात्रा मूल मात्रा की आधी (50%) है और दो अर्धायु (4 घण्टे) के पश्चात् शेष बची मात्रा मूल मात्रा का एक चौथाई (25%) है, (अत:) यह दर्शाता है कि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है।

प्र.10. अभिक्रिया का वेग सम्पूर्ण अभिक्रिया के दौरान नियत क्यों नहीं रहता है?

हल– चूँकि, सम्पूर्ण अभिक्रिया के दौरान अभिक्रियकों की मोलर सान्द्रता में परिवर्तन समान नहीं रहता है अत: अभिक्रिया का वेग, जोकि एकांक समय में सान्द्रता में परिवर्तन होता है, नियत नहीं रहता है।

प्र.11. प्रथम कोटि अभिक्रिया के वेग स्थिरांक का मान निकालो यदि इसका अर्द्ध-अवधि 50 मिनट हो।

हल– प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए,

$$K = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{(50\ \text{min})} = 0.0139\ \text{min}^{-1}$$

प्र.12. NH_4NO_2 के जलीय विलयन के तापीय विघटन की बलगतिकी का अध्ययन किस आधार पर किया जाता है?

हल– NH_4NO_2 के जलीय विलयन का विघटन निम्न प्रकार होता है–

$$NH_4NO_{2(aq)} \rightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$

इस अभिक्रिया बलगतिकी का अध्ययन विभिन्न अन्तरालों पर $N_{2(g)}$ का आयतन माप कर किया जाता है।

प्र.13. गैसीय अभिक्रिया की बलगतिकी के अध्ययन में अभिकारकों की सान्द्रता को किस रूप में व्यक्त करते हैं। प्रथम कोटि की गैसीय अभिक्रिया की वेग स्थिरांक का व्यंजक क्या है?

हल– गैसीय अभिक्रियाओं में अभिकारकों की सान्द्रता को दाब के रूप में व्यक्त करते हैं।

प्रथम कोटि की गैसीय अभिक्रिया के लिए

$$K = \frac{2.303}{t}\log\frac{P_0}{2P_0 - P}$$

यहाँ P_0 = अभिकारक का प्रारम्भिक दाब

P = t समय पर अभिक्रिया मिश्रण का कुल दाब

प्र.14. अभिक्रिया $A + B \rightarrow$ उत्पाद का वेग व्यंजक

वेग = $K[A]^{1/3}[B]^2$

वेग स्थिरांक की इकाई ज्ञात कीजिए।

हल– वेग = $K[A]^{1/3}[B]^2$

$$\frac{\text{मोल}\ L^{-1}}{s} = K\ (\text{मोल}\ L^{-1})^{1/3}\ (\text{मोल}\ L^{-1})^2$$

$$K = \frac{\left(\text{मोल}\ L^{-1}\right)^{1-\frac{1}{3}-2}}{s}$$

$$= \text{मोल}^{-4/3}\ L^{4/3}\ s^{-1}$$

प्र.15. एक अभिक्रिया $2A + B \rightarrow AB_2$ जिसका वेग नियम वेग = $K[A]^2$ है का वेग नियतांक $0.50\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ है। इस अभिक्रिया के वेग की गणना कीजिए यदि $[A] = 0.60\ mol\ L^{-1}$ $[B] = 0.05\ mol\ L^{-1}$ है।

हल: वेग नियम – वेग = $K[A]^2$

वेग नियम के अनुसार अभिक्रिया का वेग B की सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है।

अत: वेग = $(0.50\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}) \times (0.60\ mol\ L^{-1})^2$

$= 0.18\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$