

रासायनिक बलगतिकी

पाठ्यपुस्तक के अभ्यास प्रश्न

बहुविकल्पीय प्रश्न

प्रश्न 1. शून्य कोटि अभिक्रिया के वेग स्थिरांक की इकाई होगी –

- (a) $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
- (b) $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
- (c) s^{-1}
- (d) $\text{mol}^2 \text{L}^{-2} \text{s}^{-1}$

प्रश्न 2. एक प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्ध आयु 69.3 s है, तो इसका वेग स्थिरांक है –

- (a) 10^{-2}s^{-1}
- (b) 10^{-4}s^{-1}
- (c) 10s^{-1}
- (d) 102s^{-1}

प्रश्न 3. एक अभिक्रिया का वेग नियतांक $7.239 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ है, तो अभिक्रिया की कोटि होगी –

- (a) 0
- (b) 1
- (c) 2
- (d) 3

प्रश्न 4. प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए कौन-सा कथन सत्य है?

- (a) अभिक्रिया का वेग अभिकारकों की सान्द्रता की शून्य घात के अनुक्रमानुपाती है।
- (b) वेग नियतांक की इकाई $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ होती है।
- (c) अभिक्रिया की अर्द्ध आयु अभिकारकों की आरम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करती।
- (d) सीधे तौर पर कुछ भी नहीं कहा जा सकता।

प्रश्न 5. प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए $\text{Log } k$ एवं $1/T$ में ग्राफ खींचते हैं, तो एक सरल रेखा प्राप्त होती है। प्राप्त रेखा की प्रवणता (ढाल) होगा-

- (a) $-\frac{E_a}{2.303}$ (b) $-\frac{E_a}{2.303R}$ (c) $-\frac{2.303}{E_a R}$ (d) $-\frac{E_a}{R}$

प्रश्न 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 ऊष्मा बढ़ जाती है।

प्रश्न 7. शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए निम्न में से कौन-सा सम्बन्ध सही है?

(a) $t_{3/4} = 2t_{1/2}$

(b) $t_{3/4} = 1.5 t_{1/2}$

(c) $t_{3/4} = 0.25t_{1/2}$

(d) $t_{3/4} = \frac{1}{3}t_{1/2}$

प्रश्न 8. आर्मेनियस समीकरण है –

(a) $K = -A e^{-E_a/RT}$

(b) $K = A e^{-E_a/RT}$

(c) $K = A e^{E_a/RT}$

(d) $K = e^{-E_a/RT}$

प्रश्न 9. प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्ध आयु 480 s हो, तो वेग स्थिरांक होगा –

(a) $1.44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

(b) 1.44 s^{-1}

(c) $0.72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

(d) $2.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

प्रश्न 10. प्रथम कोटि अभिक्रिया के 90% पूर्ण होने में लगभग समय होगा –

(a) अर्द्ध आयु का 1.1 गुना

(b) अर्द्ध आयु का 3.3 गुना

(c) अर्द्ध आयु का 3.3 गुना

(d) अर्द्ध आयु 4.4 गुना

उत्तर:

1. (a)

2. (a)

3. (b)

4. (c)

5. (b)

6. (a)

7. (b)

8. (b)

9. (a)

10. (c)

अति लघुतरात्मक प्रश्न

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

उत्तर: $r = k [A]^{1/2} [B]^2$

अभिक्रिया की कोटि $= \frac{1}{2} + 2 = \frac{5}{2}$

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

उत्तर:

प्रश्नानुसार, $r_1 = k[X]^2$... (1)

यदि सान्द्रता तीन गुनी कर दें तो

$$r_2 = k [3X]^2$$

या $r_2 = k 9[X]^2$

या $r_2 = 9 \times k \times [X]^2$... (2)

समी. (2) को समी. (1) से भाग देने पर,

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{9k[X]^2}{k[X]^2}$$

या $\frac{r_2}{r_1} = 9$

$$r_2 = 9 \times r_1$$

अर्थात् सान्द्रता तीन गुनी करने पर अभिक्रिया का वेग नौ गुना हो जायेगा।

लघूत्तरात्मक प्रश्न

प्रश्न 1. $R \rightarrow P$, 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 सेकण्ड तथा मिनट दोनों इकाइयों में कीजिए।

उत्तर:

औसत वेग

$$= - \left[\frac{\text{अन्तिम सान्द्रता} - \text{प्रारम्भिक सान्द्रता}}{\text{समय अन्तराल}} \right]$$

$$= - \left[\frac{0.02 - 0.03}{25} \right]$$

$$= - \left[\frac{-0.01}{25} \right] = \frac{0.01}{25}$$

$$\text{औसत वेग} = 4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$= \frac{4 \times 10^{-4}}{60} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 6.66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

अतः औसत वेग = $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

औसत वेग = $6.66 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

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

उत्तर:

$2A \rightarrow$ उत्पाद के लिए

अभिक्रिया की दर

$$= \frac{1}{2} [\text{अभिकारक की ह्रास होने की दर}]$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{d[A]}{dt} \right]$$

$$= -\frac{1}{2} \left[\frac{\text{अन्तिम सान्द्रता} - \text{प्रारम्भिक सान्द्रता}}{\text{समय अन्तराल}} \right]$$

$$= -\frac{1}{2} \left[\frac{0.4 - 0.5}{10} \right] = -\frac{1}{2} \left[\frac{-0.1}{10} \right]$$

$$= \frac{1}{2} \times \frac{0.1}{10} = \frac{0.1}{20}$$

अभिक्रिया की दर = 0.005 या $5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

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

उत्तर:

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए,

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

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{5}{3}$$

या $1.15 \times 10^{-3} = \frac{2.303}{t} \log \frac{5}{3}$

या $t = \frac{2.303 \times 0.222}{1.15 \times 10^{-3}} \quad (\because \log \frac{5}{3} = 0.222)$

या $t = \frac{2.303 \times 0.222}{1.15} \times 10^3$

या $t = 0.444 \times 10^3$

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

प्रश्न 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।

उत्तर:

$$t_{1/2} = 60 \text{ min}$$

प्रथम कोटि के लिए,

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{60}$$

$$\text{या } k = 0.01155 \text{ min}^{-1} = 1.155 \times 10^{-2}$$

$$\text{या } k = \frac{1.155}{60} \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

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

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

$$\text{अतः वेग स्थिरांक} = 1.925 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

प्रश्न 5. ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा ?

उत्तर: किसी अभिक्रिया का ताप 10°C बढ़ाने पर वेग स्थिरांक में लगभग दोगुनी वृद्धि होती है। वेग स्थिरांक की ताप पर निर्भरता आर्मेनियस समीकरण की सहायता से दे सकते हैं -

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

यहाँ A = आवृत्ति गुणक या पूर्व चरघातांकी गुणक है।

E_a = सक्रियण ऊर्जा

R = गैस नियतांक

T = ताप

प्रश्न 6. परम ताप 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।

उत्तर:

$$\text{ताप } T_1 = 298 \text{ K}$$

$$\text{ताप } T_2 = 308 \text{ K}$$

$$\text{वेग स्थिरांक } k_2 = 2 \times k_1$$

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

$$\text{या } \log \frac{2 \times k_1}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{308 - 298}{308 \times 298} \right]$$

$$\text{या } \log 2 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{10}{298 \times 308} \right]$$

$$\text{या } 0.3010 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{10}{91784} \right]$$

$$\text{या } E_a = \frac{0.3010 \times 2.303 \times 8.314 \times 91784}{10}$$

$$\text{या } E_a = 52897.78 \text{ J/mol}$$

$$\therefore E_a = 52.9 \text{ kJ/mol}$$

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

उत्तर:

सक्रियण ऊर्जा से अधिक या बराबर ऊर्जा वाले अणुओं का अंश

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

$$\ln x = -\frac{E_a}{RT}$$

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

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

$$\text{या } \log x = -18.8323$$

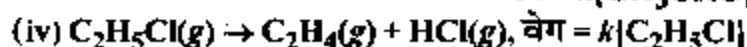
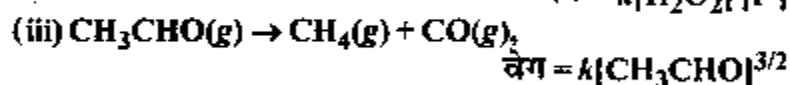
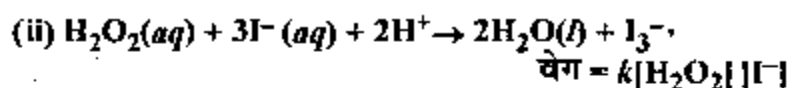
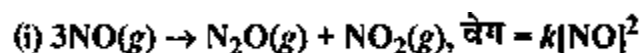
$$\text{या } x = \text{Antilog}(-18.8323)$$

$$= \text{Antilog } \overline{19}.1677$$

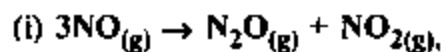
$$\therefore x = 1.471 \times 10^{-19}$$

अतः अणुओं का अंश जिनकी ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा के बराबर या अधिक है $= 1.471 \times 10^{-19}$

प्रश्न 8. निम्नलिखित अभिक्रियाओं के वेग व्यंजकों से इनकी अभिक्रिया की कोटि तथा वेग स्थिरांकों की इकाइयाँ ज्ञात कीजिए -



उत्तर:



$$\text{वेग} = k[NO]^2$$

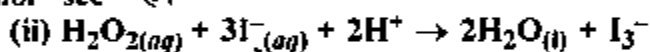
$$\text{अभिक्रिया की कोटि} = 2$$

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

$$\text{यहाँ } n = \text{अभिक्रिया की कोटि}$$

$$= \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{1-2} s^{-1} = L^1 \text{ mol}^{-1} s^{-1}$$

उपर्युक्त अभिक्रिया की कोटि 2 तथा वेग स्थिरांक की इकाई $L \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ है।



$$\text{हल : वेग} = k[H_2O_2][I^-]$$

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

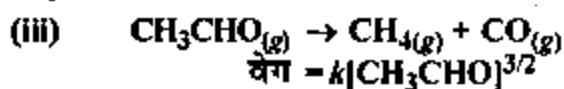
$$\text{वेग स्थिरांक की इकाई} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{1-n} s^{-1}$$

$$= \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{1-2} s^{-1}$$

$$= \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-1} s^{-1}$$

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

उपर्युक्त अभिक्रिया की कोटि 2 तथा वेग स्थिरांक की इकाई $L \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ है।



$$\text{वेग} = k[CH_3CHO]^{3/2}$$

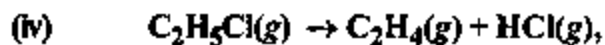
$$\text{अभिक्रिया की कोटि} = \frac{3}{2}$$

$$\text{वेग स्थिरांक की इकाई} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{1-\frac{3}{2}} s^{-1}$$

$$= \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)^{-\frac{1}{2}} s^{-1}$$

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

उपर्युक्त अभिक्रिया की कोटि $\frac{3}{2}$ तथा वेग स्थिरांक की इकाई $L^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$ है।



हल : वेग = $k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]$

अभिक्रिया की कोटि = 1

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

$= \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{1-1} \text{s}^{-1} = \text{s}^{-1}$

उपरोक्त अभिक्रिया की कोटि 1 तथा इकाई s^{-1} है।

प्रश्न 9. अभिक्रिया $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$ के लिए वेग = $k[\text{A}][\text{B}]^2$, यहाँ k का मान $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$ है। प्रारम्भिक वेग की गणना कीजिए, जब $[\text{A}] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ एवं $[\text{B}] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$ हो तथा अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए, जब $[\text{A}]$ घटकर 0.06 mol L^{-1} रह जाये।

उत्तर:

$$\begin{aligned} \text{प्रारम्भिक वेग} &= k[\text{A}][\text{B}]^2 \\ &= (2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}) \\ &\quad \times (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.2 \text{ mol L}^{-1})^2 \\ &= 8.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

जब $[\text{A}] 0.10 \text{ mol L}^{-1}$ से घटकर 0.06 mol L^{-1} रह जाता है अर्थात् 0.04 mol L^{-1} A अभिकृत हो जाता है, तब अभिकृत B की सान्द्रता

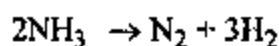
$$= \frac{1}{2} \times 0.04 \text{ mol L}^{-1} = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$$

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

$$\begin{aligned} \text{वेग} &= (2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}) \\ &\quad (0.06 \text{ mol L}^{-1})(0.18 \text{ mol L}^{-1})^2 \\ &= 3.89 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

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

उत्तर:



$$\begin{aligned} \text{अभिक्रिया का वेग} &= \frac{1}{2} (\text{NH}_3 \text{ के ह्रास की दर}) \\ &= (\text{N}_2 \text{ के उत्पादन की दर}) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{3} (\text{H}_2 \text{ के उत्पादन की दर})$$

$$= -\frac{1}{2} \left[\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \right] = + \left[\frac{d[\text{N}_2]}{dt} \right] = + \frac{1}{3} \left[\frac{d[\text{H}_2]}{dt} \right]$$

चूँकि अभिक्रिया शून्य कोटि की है तो

$$\text{अभिक्रिया वेग} = k[\text{NH}_3]^0$$

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

N₂ के उत्पादन की दर

$$\text{अभिक्रिया का वेग} = [\text{N}_2 \text{ के उत्पादन की दर}]$$

$$\text{N}_2 \text{ के उत्पादन की दर} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

H₂ के उत्पादन की दर

$$\text{अभिक्रिया का वेग} = \frac{1}{3} (\text{H}_2 \text{ के उत्पादन की दर})$$

$$\text{H}_2 \text{ के उत्पादन की दर} = 3 \times \text{अभिक्रिया का वेग}$$

$$= 3 \times 2.5 \times 10^{-4}$$

$$= 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

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

उत्तर: अभिक्रिया के वेग को प्रभावित करने वाले कारक निम्न हैं –

1. **सान्द्रण** – अभिकारक की सान्द्रता बढ़ाने पर, अणुओं के आपस में टकराने की सम्भावना बढ़ जाती है फलस्वरूप अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है।
2. **ताप** – ताप बढ़ाने पर अणुओं की गतिज ऊर्जा बढ़ जाती है जिसके कारण उनकी आपस में टक्कर भी बढ़ जाती है और अभिक्रिया का वेग भी बढ़ जाता है।
3. **दाब** – दाब बढ़ाने पर गैसों के अणु पास-पास आ जाते हैं जिसके फलस्वरूप उनकी परस्पर टक्कर बढ़ जाती है फलतः अभिक्रिया का वेग भी बढ़ जाता है।
4. **अभिकारकों का पृष्ठ क्षेत्रफल** – अभिकारकों का पृष्ठ क्षेत्रफल बढ़ाने पर भी अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है। उदाहरणार्थ, चूर्ण धातुओं में अभिक्रिया तीव्र गति से होती है।
5. **अभिकारकों की प्रकृति** – यदि अभिकारक आयनिक है तो उस अभिक्रिया का वेग अनायनिक अभिक्रियाओं की तुलना में अधिक होता है।

प्रश्न 12. किसी अभिकारक के लिए एक अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है। अभिक्रिया का वेग कैसे प्रभावित होगा; यदि अभिकारक की सान्द्रता

(i) दोगुनी कर दी जाये

(ii) आधी कर दी जाये?

उत्तर:

$$\text{वेग} = k[A]^2, \text{ यदि सान्द्रता} = a \text{ तो}$$

$$\text{वेग} = ka^2$$

(i) यदि सान्द्रता दोगुनी कर दी जाये,

$$[A] = 2a$$

$$(\text{वेग})_1 = k(a)^2$$

$$(\text{वेग})_2 = k(2a)^2$$

$$\text{अतः} \quad \frac{(\text{वेग})_1}{(\text{वेग})_2} = \frac{1}{4}$$

$$(\text{वेग})_2 = 4 \times (\text{वेग})_1$$

अर्थात् वेग चार गुना हो जायेगा।

(ii) यदि सान्द्रता आधी कर दी जाये,

$$[A] = \frac{a}{2}$$

$$\frac{(\text{वेग})_1}{(\text{वेग})_2} = \frac{k(a)^2}{k\left(\frac{a}{2}\right)^2}$$

$$\text{या} \quad \frac{(\text{वेग})_1}{(\text{वेग})_2} = \frac{1}{\frac{1}{4}}$$

$$\therefore (\text{वेग})_2 = \frac{1}{4} \times (\text{वेग})_1$$

अर्थात् वेग एक चौथाई रह जायेगा।

प्रश्न 13. जल में ऐस्टर के छद्म प्रथम कोटि के जल-अपघटन के अग्रलिखित आँकड़े प्राप्त हुए -

t/s	0	30	60	90
[ऐस्टर] / mol L ⁻¹	0.55	0.31	0.17	0.085

(i) 30 से 60 \$ समय-अन्तराल में औसत वेग की गणना कीजिए।

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

उत्तर:

(i) 30 से 60 s समय-अन्तराल में औसत वेग

$$= \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{0.31 - 0.17}{60 - 30} = \frac{0.14}{30}$$

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

(ii) छद्म प्रथम कोटि अभिक्रिया वेग स्थिरांक

$$k' = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

यहाँ $[A]_0 = 0.55 \text{ M}$,

$$t = 30 \text{ s}, k' = \frac{2.303}{30 \text{ s}} \log \frac{0.55}{0.31}$$

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

$$t = 60 \text{ s}, k' = \frac{2.303}{60 \text{ s}} \log \frac{0.55}{0.17}$$

$$= 1.96 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$t = 90 \text{ s}, k' = \frac{2.303}{90 \text{ s}} \log \frac{0.55}{0.085}$$

$$= 2.07 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{औसत } k' = \frac{1.91 + 1.96 + 2.07}{3} \times 10^{-2}$$

$$= 1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

यहाँ वेग स्थिरांक का मान $1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ है।

प्रश्न 14. A और B के मध्य अभिक्रिया में A और B की विभिन्न प्रारम्भिक सान्द्रताओं के लिए प्रारम्भिक वेग (r_0) नीचे दिये गये हैं -

A/mol L ⁻¹	0.20	0.20	0.40
B/mol L ⁻¹	0.30	0.10	0.05

उत्तर:

$r_0/\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$	5.07×10^{-5}	5.07×10^{-5}	1.43×10^{-4}
--	-----------------------	-----------------------	-----------------------

A और B के प्रति अभिक्रिया की कोटि क्या हैं?

हल : माना कि A की कोटि x तथा B की कोटि y है, तब

$$\text{प्रारम्भिक वेग } r_0 = k[A]^x[B]^y$$

दी गई सारणी की सहायता से,

$$(r_0)_1 = 5.07 \times 10^{-5} = k(0.20)^x \times (0.30)^y \dots(1)$$

$$(r_0)_2 = 5.07 \times 10^{-5} = k(0.20)^x \times (0.10)^y \dots(2)$$

$$(r_0)_3 = 1.43 \times 10^{-4} = k(0.40)^x \times (0.05)^y \dots(3)$$

समी. (1) में (2) का भाग देने पर,

$$\begin{aligned} \frac{(r_0)_1}{(r_0)_2} &= \left(\frac{5.07 \times 10^{-5}}{5.07 \times 10^{-5}} \right) \\ &= \frac{k}{k} \left(\frac{0.20}{0.20} \right)^x \times \left(\frac{0.30}{0.10} \right)^y \end{aligned}$$

$$\text{या} \quad 1 = \left(\frac{0.30}{0.10} \right)^y$$

$$\text{या} \quad 1 = (3)^y$$

$$\text{या} \quad (3)^0 = (3)^y$$

$$\text{अतः} \quad y = 0$$

समी. (3) में समी. (2) का भाग देने पर,

$$\begin{aligned} \frac{(r_0)_3}{(r_0)_2} &= \frac{14.3 \times 10^{-5}}{5.07 \times 10^{-5}} \\ &= \frac{k}{k} \left(\frac{0.40}{0.20} \right)^x \left(\frac{0.05}{0.10} \right)^y \end{aligned}$$

$$\text{या} \quad \frac{14.3}{5.07} = (2)^x \left(\frac{1}{2} \right)^y$$

चूँकि $y = 0$ अतः

$$\frac{14.3}{5.07} = (2)^x$$

$$\text{या} \quad 2.820 = (2)^x$$

दोनों तरफ \log लेने पर,

$$\log 2.820 = x \log 2$$

$$\text{या} \quad 0.4503 = x \times 0.3010$$

$$\therefore x = \frac{0.4503}{0.3010} = 1.5$$

$$\text{अतः} \quad \text{वेग} = k[A]^{1.5} [B]^0$$

$$\text{अभिक्रिया की कोटि} = 1.5 + 0 = 1.5$$

प्रश्न 15. $2A + B \rightarrow C + D$ अभिक्रिया की बलगतिकी का 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 बिरचन का प्रारम्भिक वेग/ molL ⁻¹ min ⁻¹
I	0.1	0.1	6.00×10^{-3}
II	0.3	0.2	7.20×10^{-2}
III	0.3	0.4	2.88×10^{-1}
IV	0.4	0.1	2.40×10^{-2}

उत्तर:

माना कि समीकरण, वेग = $k[A]^x [B]^y$ है तो दिये गये प्रयोगों के अनुसार,

$$(\text{वेग})_I = 6.0 \times 10^{-3} = k(0.1)^x (0.1)^y \quad \dots(1)$$

$$(\text{वेग})_{II} = 7.2 \times 10^{-2} = k(0.3)^x (0.2)^y \quad \dots(2)$$

$$(\text{वेग})_{III} = 2.88 \times 10^{-1} = k(0.3)^x (0.4)^y \quad \dots(3)$$

$$(\text{वेग})_{IV} = 2.40 \times 10^{-2} = k(0.4)^x (0.1)^y \quad \dots(4)$$

समीकरण (2) तथा (3) से,

$$\begin{aligned} \frac{(\text{वेग})_{II}}{(\text{वेग})_{III}} &= \frac{7.2 \times 10^{-2}}{2.88 \times 10^{-1}} \\ &= \frac{k}{k} \left(\frac{0.3}{0.3} \right)^x \left(\frac{0.2}{0.4} \right)^y \end{aligned}$$

$$\text{या } \frac{7.2 \times 10^{-2}}{2.88 \times 10^{-1}} = \left(\frac{0.2}{0.4} \right)^y$$

$$\text{या } \frac{0.72 \times 10^{-1}}{0.288} = \left(\frac{1}{2} \right)^y$$

$$\text{या } \frac{0.072}{0.288} = \left(\frac{1}{2} \right)^y$$

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

$$\text{या } \left(\frac{1}{2} \right)^2 = \left(\frac{1}{2} \right)^y$$

$$\text{अतः } y = 2$$

∴ समीकरण (1) व (4) से,

$$\frac{(\text{वेग})_I}{(\text{वेग})_{IV}} = \frac{6.0 \times 10^{-3}}{2.40 \times 10^{-2}} = \frac{k}{k} \left(\frac{0.1}{0.4} \right)^x \left(\frac{0.1}{0.1} \right)^y$$

या $\frac{0.6}{2.4} = \left(\frac{1}{4} \right)^x$

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

यहाँ $x = 1$

अतः वेग = $k[A][B]^2$

चूँकि $x = 1, y = 2$

वेग नियम का व्यंजक,

$$\text{वेग} = k[A][B]^2$$

वेग स्थिरांक की गणना, समी. (1) की सहायता से,

$$\text{वेग} = k[A][B]^2$$

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

$$\therefore k = \frac{6.0 \times 10^{-3}}{10^{-3}} = 6.0 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ min}^{-1}$$

प्रश्न 16. A तथा B के मध्य अभिक्रिया A के प्रति प्रथम तथा B के प्रति शून्य कोटि की है। अग्रांकित तालिका में रिक्त स्थान भरिए –

प्रयोग	[A]/mol L ⁻¹	[B]/mol L ⁻¹	प्रारम्भिक वेग/ mol L ⁻¹ 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}

उत्तर: वेग समीकरण निम्नवत् होगा –

$$\text{वेग} = k[A]^1 [B]^0 = k[A]$$

प्रयोग के लिए : $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} = k (0.1 \text{ M})$ या $k = 0.2 \text{ min}^{-1}$

प्रयोग II के लिए : $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} = 0.2 \text{ min}^{-1} [A]$ या $[A] = 0.2 \text{ mol L}^{-1}$

प्रयोग III के लिए : वेग = $2.0 \text{ min}^{-1} (0.4 \text{ mol L}^{-1}) = 0.08 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$

प्रयोग IV के लिए: $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} = 0.2 \text{ min}^{-1} [A]$ या $[A] = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$

प्रश्न 17. 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 year^{-1} .

उत्तर: प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्द्ध-आयु,

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

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

$$(ii) \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{2} = 0.3465 \text{ min}$$

$$(iii) \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{4} = 0.173 \text{ year.}$$

प्रश्न 18. ^{14}C के रेडियोएक्टिव क्षय की अर्द्ध-आयु 5730 वर्ष है। एक पुरातत्व कलाकृति की लकड़ी में, जीवित वृक्ष की लकड़ी की तुलना में 80% ^{14}C की मात्रा है। नमूने की आयु का परिकलन कीजिए।

उत्तर: रेडियोएक्टिव क्षय एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। प्रश्नानुसार, जीवित वृक्ष में 80% ^{14}C है।

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

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

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

$$t = \frac{2.303 \times t_{1/2}}{0.693} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

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

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

$$t = 1845 \text{ वर्ष}$$

नमूने की आयु = 1845 वर्ष है।

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

उत्तर:

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए,

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

चूँकि प्रश्नानुसार, अभिकारक प्रारम्भिक सांद्रता का केवल $\frac{1}{16}$ वाँ भाग रह जाता है।

अतः $[A] = [A]_0/16$

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

या $t = \frac{2.303}{60} \log \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{16}}$

या $t = \frac{2.303}{60} \log 16$

या $t = \frac{2.303}{60} \log (2)^4$

या $t = \frac{2.303}{60} \times 4 \times \log 2$

या $t = \frac{2.303}{60} \times 4 \times 0.3010$

$\therefore t = 4.62 \times 10^{-2} \text{ s}$

प्रश्न 20. नाभिकीय विस्फोट का 28.1 वर्ष अर्द्ध-आयु वाला एक उत्पाद ^{90}Sr होता है। यदि कैल्सियम के स्थान पर $1 \mu\text{g}$, ^{90}Sr नवजात शिशु की अस्थियों में अवशोषित हो जाये और उपापचयन से हास न हो तो इसकी 10 वर्ष एवं 60 वर्ष पश्चात् कितनी मात्रा रह जायेगी ?

उत्तर:

$$\begin{aligned} \text{क्षय नियतांक } (k) &= \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{28.1} \\ &= 0.025 = 2.5 \times 10^{-2} \text{ year}^{-1} \end{aligned}$$

10 वर्ष के पश्चात् शेष मात्रा की गणना

$$[A]_0 = 1 \mu\text{g}$$

$$[A] = ?$$

$$t = 10 \text{ years}$$

$$k = 2.5 \times 10^{-2} \text{ year}^{-1}$$

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

$$\text{या} \quad 2.5 \times 10^{-2} = \frac{2.303}{10} \log \frac{1}{[A]}$$

$$\text{या} \quad 2.5 \times 10^{-2} = \frac{2.303}{10} [\log 1 - \log [A]]$$

$$\text{या} \quad 2.5 \times 10^{-2} = \frac{2.303}{10} (-\log [A])$$

$$\text{या} \quad -\log [A] = \frac{2.5 \times 10^{-2} \times 10}{2.303}$$

$$\text{या} \quad \log [A] = -0.1086$$

$$\text{या} \quad [A] = \text{Antilog}(-0.1086)$$

$$\therefore [A] = 0.78 \mu\text{g}$$

10 वर्ष पश्चात् $0.78 \mu\text{g}$ शेष रह जायेगा।

60 वर्ष पश्चात् शेष मात्रा की गणना

$$t = 60 \text{ years}$$

$$[A]_0 = 1 \mu\text{g}$$

$$k = 2.5 \times 10^{-2} \text{ year}^{-1}$$

$$[A] = ?$$

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

$$\text{या} \quad \log [A]_0 - \log [A] = \frac{k \times t}{2.303}$$

$$\text{या} \quad \log 1 - \log [A] = \frac{2.5 \times 10^{-2} \times 60}{2.303}$$

$$\text{या} \quad -\log [A] = \frac{2.5 \times 10^{-2} \times 60}{2.303}$$

$$\text{या} \quad -\log [A] = 65.13 \times 10^{-2}$$

$$\text{या} \quad -\log [A] = 0.6513$$

$$\text{या} \quad [A] = \text{Antilog}(-0.6513)$$

$$\therefore [A] = 0.2232 \mu\text{g}$$

60 वर्ष पश्चात् $0.2232 \mu\text{g}$ पदार्थ शेष रह जायेगा।

प्रश्न 21. 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।

उत्तर: 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय,

$$t_{99\%} = \frac{2.303}{k} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

या $t_{99\%} = \frac{2.303}{k} \log \frac{100}{100-99}$

या $t_{99\%} = \frac{2.303}{k} \log 100$

या $t_{99\%} = \frac{2.303}{k} \times 2 \quad \dots(1)$

तथा $t_{90\%} = \frac{2.303}{k} \log \frac{[A]_0}{[A]}$

या $t_{90\%} = \frac{2.303}{k} \log \frac{100}{100-90}$

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

या $t_{90\%} = \frac{2.303}{k} \log 10$

या $t_{90\%} = \frac{2.303}{k} \quad \dots(2)$

समी. (1) में (2) का भाग लगाने पर,

$$\frac{t_{99\%}}{t_{90\%}} = \frac{\left(\frac{2.303}{k}\right) \times 2}{\frac{2.303}{k}}$$

या $\frac{t_{99\%}}{t_{90\%}} = 2$

$\therefore t_{99\%} = 2 \times t_{90\%}$

अतः सिद्ध हुआ 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।

प्रश्न 22. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 30% वियोजन होने में 40 मिनट लगते हैं। $t_{1/2}$ की गणना कीजिए।

उत्तर:

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

या $k = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{100-30}$

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

या $k = \frac{2.303}{t} \times 0.1548$

या $k = \frac{2.303}{40} \times 0.1548$

$\therefore k = 8.913 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

अतः $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$
 $= \frac{0.693}{8.913 \times 10^{-3}}$

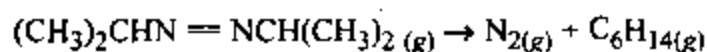
$\therefore t_{1/2} = 77.7 \text{ min}$

अर्द्ध-आयु काल = 77.7 min

प्रश्न 23. 543 K ताप पर ऐजोआइसोप्रोपेन के हेक्सेन तथा नाइट्रोजन में विघटन के निम्नांकित आँकड़े प्राप्त हुए। वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

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

उत्तर:



प्रारम्भिक दाब P_0 0 0

t समय बाद $P_0 - p$ p p

t समय बाद कुल दाब

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

या $p = P_t - P_0$

$$a \propto P_0 \quad \text{तथा } (a - x) \propto P_0 - p$$

p का मान रखने पर,

$$(a - x) \propto P_0 - (P_t - P_0) \text{ अर्थात् } (a - x) \propto P_0 - P_t$$

चूँकि ऐजोआईसोप्रोपेन का विघटन एक प्रथम कोटि अभिक्रिया है,

अतः

$$\begin{aligned} k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \\ &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_0}{2P_0 - P_t} \end{aligned}$$

जब $t = 360 \text{ sec}$,

$$\begin{aligned} k &= \frac{2.303}{360 \text{ s}} \log \frac{35.0}{2 \times 35.0 - 54.0} \\ &= \frac{2.303}{360 \text{ s}} \log \frac{35}{16} \\ &= \frac{2.303}{360 \text{ s}} (0.34001) \\ &= 2.175 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

जब $t = 720 \text{ sec}$,

$$\begin{aligned} k &= \frac{2.303}{720 \text{ s}} \log \frac{35.0}{2 \times 35.0 - 63.0} \\ &= \frac{2.303}{720 \text{ s}} \log 5 \\ &= \frac{2.303}{720} (0.6990) \\ &= 2.235 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore k \text{ का औसत मान} &= \frac{2.175 + 2.235}{2} \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ &= 2.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

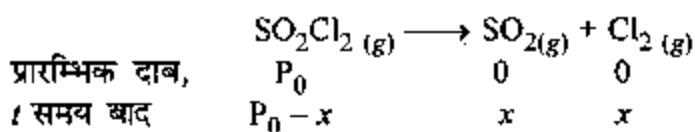
प्रश्न 24. स्थिर आयतन पर, SO_2Cl_2 के प्रथम कोटि के ताप अपघटन पर निम्नांकित आँकड़े प्राप्त हुए



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

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

उत्तर:



t समय बाद कुल दाब,

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

या $P_t = P_0 + x$

या $x = (P_t - P_0)$

प्रारम्भिक दाब = P_0

अन्तिम दाब = $P_0 - x$

$$= P_0 - (P_t - P_0)$$

$$= 2P_0 - P_t$$

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

या $k = \frac{2.303}{100} \log \frac{0.5}{(2 \times 0.5) - 0.6}$

या $k = \frac{2.303}{100} \log \frac{0.5}{1.0 - 0.6}$

या $k = \frac{2.303}{100} \log \frac{5}{4}$

या $k = \frac{2.303}{100} \log (1.25)$

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

$\therefore k = 2.2316 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

जब, $P_t = 0.65 \text{ atm}$, अतः

$\therefore (P_0 + p) = 0.65 \text{ atm}$

$$p = 0.65 - P_0$$

$$= 0.65 - 0.50$$

$$= 0.15 \text{ atm}$$

SO_2Cl_2 का समय 't' पर दाब $P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = P_0 - p$

यहाँ $p = x$ अतः

$$\begin{aligned}
 P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} &= P_0 - x \\
 &= 0.50 - 0.15 \\
 &= 0.35 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

उस 't' समय पर,

$$\begin{aligned}
 \text{वेग} &= k \times P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \\
 &= 2.2316 \times 10^{-3} \times 0.35 \\
 &= 7.8 \times 10^{-4} \text{ atm s}^{-1}
 \end{aligned}$$

अतः जब कुल दाब 0.65 atm है तब वेग $7.8 \times 10^{-4} \text{ atm sec}^{-1}$ होगा।

प्रश्न 25. विभिन्न तापों पर N_2O_5 के अपघटन के लिए वेग स्थिरांक नीचे दिये गये हैं -

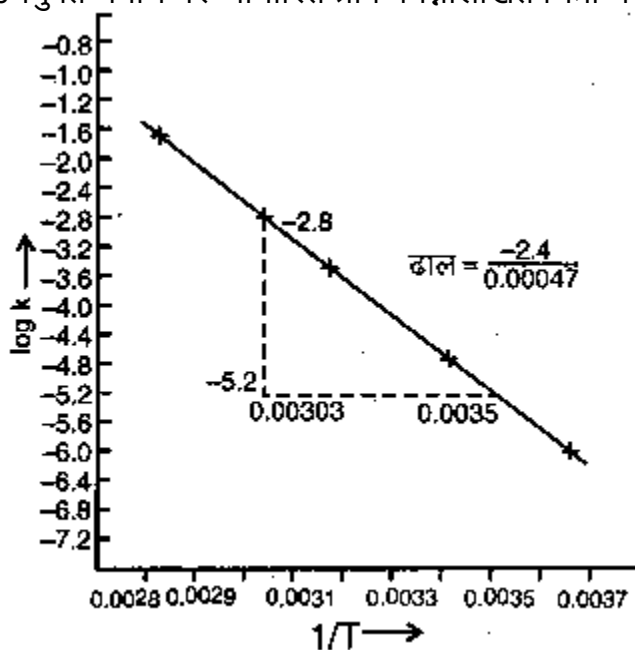
T/°C	0	20	40	60	80
$10^{-5} \times k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.0787	1.70	25.7	178	2140

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

उत्तर: $\log k$ तथा $\frac{1}{T}$ के मध्य ग्राफ खींचने के लिए हम निम्न सारणी बनाते हैं -

T(K)	273	293	313	333	353
$1/T$	0.003663	0.003413	0.003195	0.003003	0.002833
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0.0787×10^{-5}	1.70×10^{-5}	25.7×10^{-5}	178×10^{-5}	2140×10^{-5}
$\log k$	-6.1040	-4.7696	-3.5901	-2.7496	-1.6996

उपयुक्त मनोम पर आधारित ग्राफ निम्नलिखित चित्रों में प्रदर्शित है -



स्पष्ट है कि

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

$$\begin{aligned}\therefore \text{सक्रियण ऊर्जा } (E_a) &= \frac{2.4 \times 2.303 \times R}{0.00047} \\ &= \frac{2.4 \times 2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}}{0.00047} \\ &= 97772.64 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 97.772 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

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

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

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

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

$$= (-1 + 7.2) = 6.2$$

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

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

$$= 1585000$$

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

वेग स्थिरांक k के मान हम ग्राफ से ज्ञात कर सकते हैं—

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

प्रश्न 26. 546 K ताप पर हाइड्रोकार्बन के अपघटन में वेग स्थिरांक $2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ है। यदि सक्रियण ऊर्जा 179.9 kJ/mol हो तो पूर्व-घातांकी गुणन का मान क्या होगा ?

उत्तर:

$$k = 2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$E_a = 179.9 \text{ kJ/mol}$$

$$= 179.9 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

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

अतः आर्हेनियस के अनुसार,

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

$$\begin{aligned}\log A &= \log k + \frac{E_a}{2.303RT} \\ &= \log (2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) \\ &\quad + \frac{179.9 \text{ KJ mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 546 \text{ K}} \\ &= (-5 + 0.3834) + 17.2081 \\ &= 12.5924 \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

या $A = \text{Anti log } (12.5924)$

$$\therefore A = 3.912 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

अतः पूर्व-घातांकी गुणन का मान $3.904 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ है।

प्रश्न 27. किसी अभिक्रिया $A \rightarrow$ उत्पाद के लिए $k = 2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ है। यदि A की प्रारम्भिक सान्द्रता 1.0 mol L^{-1} हो तो 100 s के पश्चात् इसकी सान्द्रता क्या रह जायेगी ?

उत्तर:

$$\begin{aligned}k &= 2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\ [A]_0 &= 1.0 \text{ mol L}^{-1} \\ t &= 100 \text{ s} \\ [A] &= ?\end{aligned}$$

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

$$\text{या} \quad 2.0 \times 10^{-2} = \frac{2.303}{100} [\log 1.0 - \log [A]]$$

$$\text{या} \quad -\log [A] = \frac{2.0 \times 10^{-2} \times 100}{2.303}$$

$$\text{या} \quad -\log [A] = 0.8684$$

$$\text{या} \quad \log [A] = -0.8684$$

$$\text{या} \quad [A] = \text{Antilog } (-0.8684)$$

$$\text{या} \quad [A] = \text{Antilog } (\bar{1}.1316)$$

$$\text{या} \quad [A] = 0.1354 \text{ mol L}^{-1}$$

अतः 100 s के पश्चात् सान्द्रता $0.1354 \text{ mol L}^{-1}$ रह जायेगी।

प्रश्न 28. 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 के बाद नमूने में सुक्रोस का कितना अंश बचेगा ?

उत्तर:

अभिक्रिया प्रथम कोटि की है, अतः,

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

$$\therefore k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{3}$$

$$\therefore k = 0.231 \text{ hr}^{-1}$$

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

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

$$\text{या } \log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{0.231 \times 8}{2.303}$$

$$\text{या } \log \frac{[A]_0}{[A]} = 0.8024$$

$$\text{या } \frac{[A]_0}{[A]} = \text{Antilog}(0.8024)$$

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

माना कि प्रारम्भिक मात्रा 1 mol/L थी, तो

$$[A]_0 = 1$$

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

$$\text{या } \frac{1}{[A]} = 6.345$$

$$\text{या } [A] = \frac{1}{6.345}$$

$$\therefore [A] = 0.158 \text{ mol/L}$$

अतः 8 घण्टे के पश्चात् सुक्रोस का 0.158 M अंश बचेगा।

प्रश्न 29. हाइड्रोकार्बन का विघटन निम्नांकित समीकरण के अनुसार होता है। सक्रियण ऊर्जा (E_a) की गणना कीजिए।

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

उत्तर:

आर्हेनियस समीकरण के अनुसार,

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \dots(1)$$

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

...(2)

समीकरण (1) व (2) की तुलना करने पर,

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

या $E_a = 28000 \text{ K} \times R$

या $E_a = 28000 \text{ K} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

या $E_a = 232792 \text{ J/mol}$

$\therefore E_a = 232.79 \text{ kJ/mol}$

अतः सक्रियण ऊर्जा का मान 232.79 kJ/mol है।

प्रश्न 30. H_2O_2 के प्रथम कोटि के विघटन को निम्नांकित समीकरण द्वारा लिख सकते हैं -

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

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

उत्तर:

आर्हेनियस समीकरण से,

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad \dots(1)$$

प्रश्नानुसार,

$$\log k = 14.34 - 1.25 \times 10^4 \text{ K}/T \quad \dots(2)$$

समीकरण (1) व (2) की तुलना करने पर,

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

$$\begin{aligned} \therefore E_a &= 2.303 \times R \times 1.25 \times 10^4 \text{ K} \\ &= 2.303 \times 1.25 \times 10^4 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K} \\ &= 239340 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 239.34 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

यदि अर्द्ध-आयु $(t_{1/2}) = 256 \text{ min} = 256 \times 60 \text{ s}$

$$\begin{aligned} k &= \frac{0.693}{t_{1/2}} \\ &= \frac{0.693}{256 \times 60} \\ &= 4.51 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

k का मान समीकरण (2) में रखने पर,

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

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

$$(0.6542 - 5) = 14.34 - \frac{1.25 \times 10^4 \text{ K}}{T}$$

$$\text{या } 0.6542 - 5 - 14.34 = - \frac{1.25 \times 10^4 \text{ K}}{T}$$

$$\text{या } -18.6858 = - \frac{1.25 \times 10^4 \text{ K}}{T}$$

$$\therefore T = - \frac{1.25 \times 10^4}{-18.6858} \text{ K}$$

$$= 669 \text{ K}$$

$$\text{अतः ताप} = 669 \text{ K}$$

प्रश्न 31. 10°C ताप पर A के उत्पाद में विघटन के लिए k का मान $4.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ तथा सक्रियण ऊर्जा 60 kJ mol^{-1} है। किस ताप पर k का मान $1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ होगा ?

उत्तर:

$$k_1 = 4.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$T_1 = 10 + 273 = 283 \text{ K}$$

$$k_2 = 1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = ?$$

$$E_a = 60 \text{ kJ/mol} = 60 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

आर्हेनियस समीकरण के अनुसार,

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

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

$$\text{या } \log \frac{15}{4.5} = \frac{60,000}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{T_2 - 283}{283 T_2} \right)$$

$$\text{या } 0.5228 = \frac{60,000}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{T_2 - 283}{283 T_2} \right)$$

$$\text{या } \frac{0.5228 \times 2.303 \times 8.314}{60,000} = \frac{T_2 - 283}{283T_2}$$

$$\text{या } \frac{0.5228 \times 2.303 \times 8.314 \times 283}{60,000} = \frac{T_2 - 283}{T_2}$$

$$\text{या } 47.21 \times 10^{-3} = \frac{T_2 - 283}{T_2}$$

$$\text{या } 0.0472 T_2 = T_2 - 283$$

$$\text{या } T_2 - 0.0472 T_2 = 283$$

$$\text{या } 0.9528 T_2 = 283$$

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

$$= 297 \text{ K}$$

$$= 297 - 273$$

$$\therefore T_2 = 24^\circ\text{C}$$

$$\text{अतः ताप } (T_2) = 24^\circ\text{C}$$

प्रश्न 32. 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 $4 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ हो तो 318 K ताप पर k तथा E_a की गणना कीजिए।

उत्तर:

$$k_{298\text{K}} = \frac{2.303}{t_1} = \frac{2.303}{t_1} \log \frac{a}{a - 0.10a}$$

$$= \frac{2.303}{t_1} \log \frac{10}{9}$$

$$= \frac{2.303}{t_1} (0.0458)$$

$$= \frac{0.1055}{t_1}$$

$$\text{या } t_1 = \frac{0.1055}{k_{298\text{K}}}$$

$$k_{308\text{K}} = \frac{2.303}{t_2} \log \frac{a}{a - 0.25a}$$

$$= \frac{2.303}{t_2} \log \frac{4}{3}$$

$$= \frac{2.303}{t_2} (0.125)$$

$$= \frac{0.2879}{t_2}$$

या $t_2 = \frac{0.2879}{k_{308K}}$

लेकिन $t_1 = t_2$

अतः $\frac{0.1055}{k_{298K}} = \frac{0.2879}{k_{308K}}$

या $\frac{k_{308K}}{k_{298K}} = 2.7289$

आर्हेनियस समीकरण का प्रयोग करने पर,

$$\log \frac{k_{308K}}{k_{298K}} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\log(2.7289) = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \times \frac{(308 - 298) \text{ K}}{298 \text{ K} \times 308 \text{ K}}$$

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

या $E_a = 76.623 \text{ kJ mol}^{-1}$

318 K पर k की गणना

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2.303RT} = \log(4 \times 10^{10})$$

$$= \frac{7623 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 318 \text{ K}}$$

$$= 10.6021 - 12.5843$$

$$= -1.9822$$

या $k = \text{Antilog}(-1.9822)$

$$= \text{Antilog}(\bar{2}.0178)$$

$$= 1.042 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

प्रश्न 33. 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।

उत्तर:

$$\text{प्रश्नानुसार, } \frac{k_2}{k_1} = 4$$

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

$$\text{या } \log 4 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

$$\text{या } 2 \times 0.3010 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{313 - 293}{313 \times 293} \right]$$

$$\text{या } 0.6020 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{20}{91709} \right]$$

$$\therefore E_a = \frac{0.6020 \times 2.303 \times 8.314 \times 91709}{20}$$

$$= 52854 \text{ J/mol}$$

$$= 52.854 \text{ kJ/mol}$$

निबन्धात्मक प्रश्न

प्रश्न 1. डाइमेथिल ईथर के अपघटन से CH_4 , H_2 तथा CO बनते हैं। इस अभिक्रिया का वेग निम्नलिखित समीकरण द्वारा दिया जाता है -

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

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

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

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

उत्तर:

$$\text{अभिक्रिया की कोटि} = \frac{3}{2}$$

अतः दाब के पदों में वेग स्थिरांक का नियतांक

$$= (\text{bar})^{1-n} \text{ min}^{-1}$$

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

$$= \text{bar}^{-1/2} \text{ min}^{-1}.$$

वेग स्थिरांक की इकाई = $(\text{bar})^{-1/2} \text{ min}^{-1}$
 अभिक्रिया के वेग की इकाई = bar min^{-1}

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

उत्तर: किसी रासायनिक अभिक्रिया का ताप 10° (दस डिग्री) बढ़ाने पर वेग स्थिरांक के मान में दोगुनी वृद्धि होती है।

आर्मेनियस ने ताप एवं वेग स्थिरांक के मध्य में निम्न सम्बन्ध स्थापित किया –

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

यहाँ A = आवृत्ति गुणक या आर्मेनियस गुणक या पूर्व चरघातांकी गुणक।

R = गैस नियतांक

E_a = सक्रियण ऊर्जा

T = ताप

k = वेग नियतांक।

प्रश्न 3. 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 ?

उत्तर:

(i) अभिक्रिया की दर या वेग

$$= \frac{dx}{dt} = k[A][B]^2$$

यहाँ अवकलन वेग समीकरण,

$$\text{दर} = k[A][B]^2$$

(ii) माना कि $[A] = a$, $[B] = b$

चूँकि [B] की सान्द्रता तीन गुनी कर दी गई है, अतः

$$\text{वेग} = k[A][B]^2$$

$$(\text{वेग})_1 = ka \times b^2 \quad \dots(1)$$

$[B] = 3b$, तब

$$(\text{वेग})_2 = ka \times (3b)^2 \quad \dots(2)$$

समी. (1) व (2) से,

$$\frac{(\text{वेग})_2}{(\text{वेग})_1} = \frac{ka \times 9 \times b^2}{ka \times b^2}$$

$$\text{या } \frac{(\text{वेग})_2}{(\text{वेग})_1} = 9$$

$$\therefore (\text{वेग})_2 = 9 \times (\text{वेग})_1$$

अर्थात् अभिक्रिया का वेग नौ गुना बढ़ जायेगा।

(iii) [A] तथा [B] दोनों की सान्द्रता दोगुनी करने पर,

$$[A] = 2a, [B] = 2b, \text{ तब}$$

$$(\text{वेग})_1 = ka \times b^2 \quad \dots(1)$$

$$(\text{वेग})_2 = k \times 2a \times (2b)^2 \quad \dots(2)$$

समी. (1) व (2) से,

$$\frac{(\text{वेग})_2}{(\text{वेग})_1} = \frac{k \times 2a \times 4b^2}{k \times a \times b^2} = 8$$

$$\therefore (\text{वेग})_2 = 8 \times (\text{वेग})_1$$

अर्थात् अभिक्रिया का वेग आठ गुना हो जायेगा।

प्रश्न 4. गैस प्रावस्था में 318K पर N_2O_5 के अपघटन की $[2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2]$ अभिक्रिया के आँकड़े नीचे दिए गए हैं -

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

(i) $[\text{N}_2\text{O}_5]$ एवं t के मध्य आलेख खींचिए।

(ii) अभिक्रिया के लिए अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए।

(iii) $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$ एवं t के मध्य ग्राफ खींचिए।

(iv) अभिक्रिया के लिए वेग नियम क्या है ?

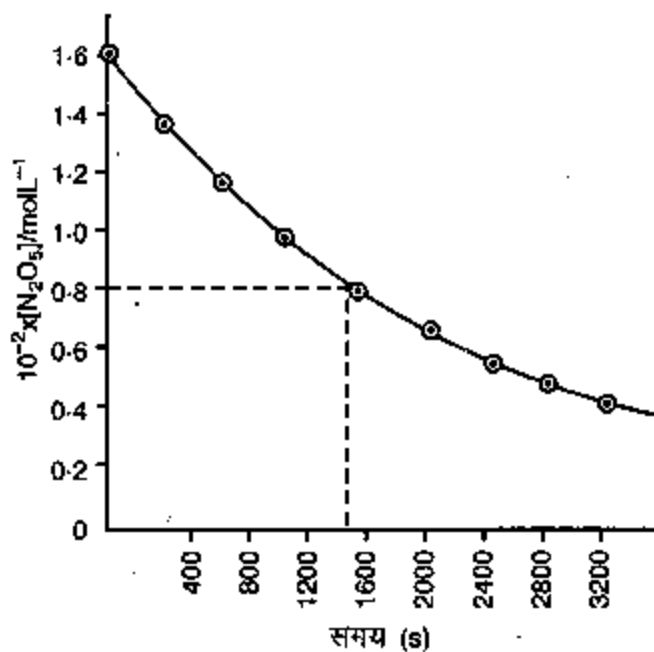
(v) वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

(vi) k की सहायता से अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए तथा इसकी तुलना (ii) से कीजिए।

उत्तर:

t/s	0	400	800	1200	1600	2000	2400	2800	3200
$10^{-2} \times [\text{N}_2\text{O}_5] / \text{mol L}^{-1}$	1.63	1.36	1.14	0.93	0.78	0.64	0.53	0.43	0.35
$\log [\text{N}_2\text{O}_5]$	-1.79	-1.87	-1.94	-2.03	-2.11	-2.19	-2.28	-2.37	-2.46

(i) $[N_2O_5]$ तथा समय (t) के मध्य आलेख—

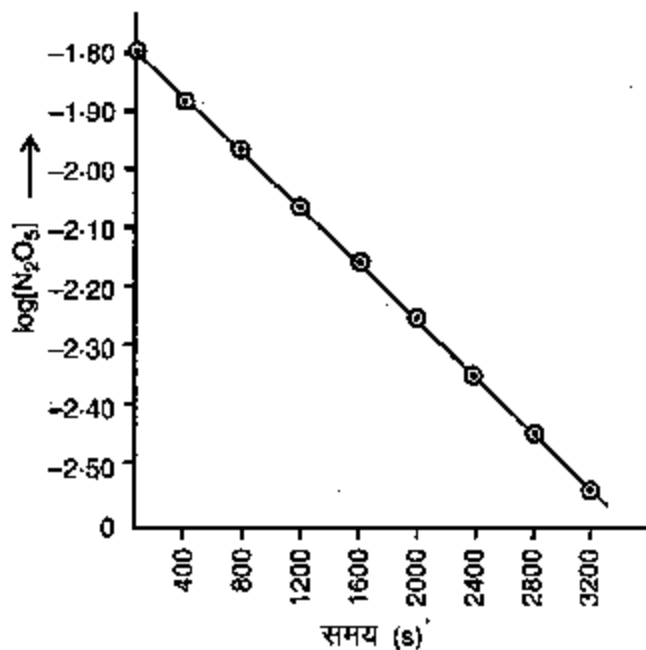


(ii) $[N_2O_5]$ का प्रारम्भिक सान्द्रण $= 1.63 \times 10^{-2} \text{ M}$
 इस सान्द्रण का आधा $= 0.815 \times 10^{-2} \text{ M}$

इस सान्द्रण से सम्बन्धित समय $= 1440 \text{ s}$

अतः $t_{1/2} = 1440 \text{ s}$

(iii) $\log [N_2O_5]$ तथा t के मध्य ग्राफ—



(iv) $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$ तथा समय (t) के मध्य ग्राफ एक सरल रेखा है,
अतः यह एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

चूँकि यह अभिक्रिया प्रथम कोटि की है अतः

$$\text{वेग} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$\begin{aligned} \text{(v) रेखा की ढाल} &= -\frac{k}{2303} \\ &= -\left(\frac{-2.46 - (-1.79)}{3200 - 0}\right) \\ &= \left(\frac{0.67}{3200}\right) \end{aligned}$$

$$\text{अर्थात्} \quad \frac{k}{2303} = \frac{0.67}{3200}$$

$$\begin{aligned} k &= \frac{0.67 \times 2303}{3200} \\ &= 4.82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(vi)} \quad t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} \\ &= \frac{0.693}{4.82 \times 10^{-4}} = 1438 \text{ s.} \end{aligned}$$

जबकि ग्राफ द्वारा अर्द्ध-आयु 1440 s प्राप्त हुई थी।