

Bihar Board 12th Chemistry Subjective Answers

Chapter 4 रासायनिक बलगतिकी

प्रश्न एवं उनके उत्तर

प्रश्न 4.1

$R \rightarrow P$, अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सांद्रता 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।

गणना:

$$\begin{aligned}\text{औसत वेग} &= \frac{\text{अभिकारक की सांद्रता में हास}}{\text{समय}} \\ &= \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} \\ \text{या} &= -\frac{[R_2] - [R_1]}{t_2 - t_1}\end{aligned}$$

दिया है,

$$R_2 = 0.02 \text{ M}; R_1 = 0.03 \text{ M}$$

$$t_2 - t_1 = 25 \text{ min}$$

$$\text{अतः औसत वेग} = 0.02\text{M} - 0.03\text{M} / 25\text{min}$$

$$= -0.01\text{M} / 25\text{min}$$

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

$$= 6.66 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1}$$

प्रश्न 4.2

$2A \rightarrow$ उत्पाद, अभिक्रिया में A की सांद्रता 10 मिनट में 0.5 mol L⁻¹ से घटकर 0.4 mol L⁻¹ रह जाती है। इस समयान्तराल के लिए अभिक्रिया वेग की गणना कीजिए।

गणना:

अभिक्रिया वेग = A के हास होने का वेग

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

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

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

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

प्रश्न 4.3

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

हल:

$$r = k [A]^{1/2} B^2$$

$$\therefore \text{अभिक्रिया की कोटि} = 1/2 + 2 = 2.5$$

प्रश्न 4.4

अणु X का Y के रूपान्तरण द्वितीय कोटि की बलगतिका के अनुरूप होता है। यदि X की सांद्रता तीन गुनी कर दी जाये तो Y का निर्माण होने के वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

उत्तर:

∴ अणु X का Y में रूपान्तरण द्वितीय कोटि की बलगति के अनुरूप होता है।

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

∴ X की सांद्रता तीन गुनी कर दी जाती है,

$$\therefore \text{अभिक्रिया की कोटि} = k[3X]^2$$

$$= 9k[X]^2$$

समी० (i) तथा (ii) से स्पष्ट है X की सांद्रता तीन गुनी करने पर Y के निर्माण का वेग नौ गुना हो जायेगा।

प्रश्न 4.5

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?

हल:

प्रश्नानुसार, अभिकारक की प्रारम्भिक मात्रा $[A]_0 = 5\text{g}$

अभिकारक की अन्तिम मात्रा $[A] = 3\text{g}$

तथा वेग स्थिरांक $(k) = 1.15 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए

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

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

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

$$= 2.0 \times 10^3 \log 106$$

$$= 2.0 \times 10^3 [\log 106 - \log 100]$$

$$= 2.0 \times 10^3 [1 - 3.010 - 4.771]$$

$$= 2.0 \times 10^3 \times 0.229$$

$$= 443.8 \approx 444\text{s}$$

प्रश्न 4.6

SO_2Cl_2 को अपनी प्रारम्भिक मात्रा से आधी मात्रा में वियोजन होने में 60 मिनट का समय लगता है। यदि अभिक्रिया प्रथम कोटि की हो तो वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

गणना:

हम जानते हैं कि प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

$$k = 0.693t^{-1/2}$$

$$= 0.693(60 \times 60 \text{से०})^{-1/2}$$

$$(\because t_{1/2} = 60 \text{ मिनट} = 60 \times 60 \text{ से०})$$

$$= 1.925 \times 10^{-4} \text{ प्रति से०}$$

प्रश्न 4.7

ताप का वेग स्थिरांक पर क्या प्रभाव होगा?

उत्तर:

किसी रासायनिक अभिक्रिया में 10° ताप वृद्धि से वेग स्थिरांक में लगभग दुगुनी वृद्धि होती है। वेग स्थिरांक की ताप की निर्भरता की व्याख्या आरेनियस समीकरण

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

से भली-भाँति की जा सकती है।

जहाँ A = आरेनियस गुणांक अथवा आवृत्ति गुणांक

R = गैस नियतांक,

E_a = सक्रिय ऊर्जा।

प्रश्न 4.8

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

गणना:

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

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

$$= 2.303 (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \left(\log \frac{2}{1} \right)$$

$$\times \left(\frac{298 \text{ K} \times 308 \text{ K}}{308 \text{ K} - 298 \text{ K}} \right)$$

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

$$= 52.9 \text{ KJ mol}^{-1}$$

प्रश्न 4.9

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

हल:

सक्रियण ऊर्जा से अधिक या बराबर ऊर्जा वाले अणुओं का अंश

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

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

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

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

$$= -18.8323$$

$$\therefore x = -2.303 RT$$

$$= \text{Antilog } 19^{-1.677}$$

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

Bihar Board Class 12 Chemistry रासायनिक बलगतिकी Additional Important Questions and Answers

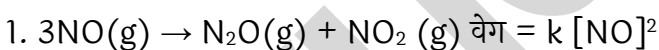
अभ्यास के प्रश्न एवं उनके उत्तर

प्रश्न 4.1

निम्नलिखित अभिक्रियाओं के वेग व्यंजकों से इनकी अभिक्रिया कोटि तथा वेग स्थिरांकों की इकाइयाँ ज्ञात कीजिए –

1. $3\text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$ वेग = $k[\text{NO}]^2$
2. $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 3\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_3^-$ वेग = $k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$
3. $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ वेग = $k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$
4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ वेग = $k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]$

उत्तर:



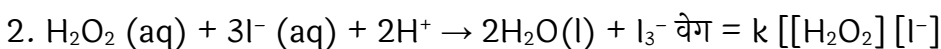
अभिकारक NO की कोटि = 2

अभिक्रिया कोटि = 2 वेग

स्थिरांक (k) की इकाई

$$k = \frac{\text{वेग}}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})(\text{mol L}^{-1})}$$

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



अभिक्रिया की कोटि = अभिकारक (H_2O_2) की कोटि + अभिकारक (I^-) की कोटि।

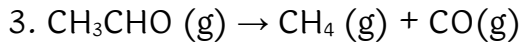
$$= 1 + 1$$

$$= 2$$

वेग स्थिरांक (k) की इकाई

$$k = \frac{\text{वेग}}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})(\text{mol L}^{-1})}$$

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



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

अभिक्रिया की कोटि = 3/2

वेग स्थिरांक (k) की इकाई

$$k = \frac{\text{वेग}}{[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol L}^{-1})^{1/2}}$$

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

(iv) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
वेग = $k [\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]$

अभिक्रिया कोटि = 1

वेग स्थिरांक (k) की इकाई

$$k = \frac{\text{वेग}}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{\text{mol L}^{-1}}$$

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

प्रश्न 4.2

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 जाए।

गणना:

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

$$\text{तथा } [\text{B}] = 0.2 \text{ mol}$$

$$\text{L}^{-1} \text{ तथा } k = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{प्रारम्भिक वेग} = k [\text{A}] [\text{B}]^2$$

$$= 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$(0.1 \text{ mol L}^{-1}) (0.2 \text{ mol L}^{-1})^2$$

$$= 8.0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

जब $[\text{A}]$ 0.10 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 $[\text{B}] = 12 \times 0.04 \text{ mol L}^{-1}$

$$= 0.02 \text{ mol L}^{-1}$$

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

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

$$(0.06 \text{ mol L}^{-1}) (0.18 \text{ mol L}^{-1})^2$$

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



प्रश्न 4.3

प्लैटिनम 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?

हल:

प्लैटिनम की सतह पर अमोनिया का अपघटन निम्न प्रकार से है –



$$\begin{aligned}\text{अभिक्रिया वेग} &= -\frac{d(R)}{dt} \\ &= -\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} \\ &= \frac{2d[\text{N}_2]}{dt} = +\frac{2}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}\end{aligned}$$

∴ शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए, वेग = k

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

प्रश्न 4.4

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

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

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

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

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

उत्तर:

वेग की दाब के पदों की इकाई = bar min^{-1}

$$\begin{aligned}\text{तथा वेग स्थिरांक की इकाई} &= \frac{\text{वेग}}{[P_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}]^{3/2}} \\ &= \frac{\text{bar min}^{-1}}{\text{bar}^{3/2}} = \text{bar}^{-1/2} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

प्रश्न 4.5

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

उत्तर:

अभिक्रिया के वेग को प्रभावित करने वाले कारक:

1. सान्द्रण का प्रभाव:

निश्चित ताप पर अभिकारकों की सान्द्रता बढ़ाने से अभिक्रिया का वेग बढ़ता है क्योंकि अभिकारक अणुओं का सान्द्रण बढ़ जाने से अणुओं के मध्य कारकों की संख्या बढ़ जाती है।

2. ताप का प्रभाव:

ताप की वृद्धि से सक्रिय अणुओं तथा प्रभावी टक्करों की संख्या बढ़ जाती है, जिससे अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है।

3. दाब का प्रभाव:

दाब बढ़ने से गैसीय अणु निकट आ जाते हैं, जिससे उनके परस्पर टकराने की सम्भावना बढ़ जाती है अर्थात् वेग बढ़ जाता है।

4. उत्प्रेरक का प्रभाव:

उत्प्रेरक अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा (E_a) का मान कम कर देता है जिससे सक्रिय अणुओं की संख्या बढ़ जाती है, अतः उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है।

5. अभिकारकों के पृष्ठ क्षेत्रफल का प्रभाव:

अभिकारक अणुओं का पृष्ठ क्षेत्रफल अधिक होने पर अभिक्रिया का वेग अधिक होता है।

6. अभिकारकों की प्रकृति का प्रभाव:

यदि अभिकारक आयनिक है, तो अभिक्रिया का वेग अधिक होगा।

7. प्रकाश का प्रभाव:

प्रकाश की उपस्थिति में अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है।

प्रश्न 4.6

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

1. दुगनी कर दी जाए
2. आधी कर दी जाए?

उत्तर:

$$\text{वेग} = k [A]^2 = ka^2$$

$$1. \therefore [A] = 2a$$

$$\therefore \text{वेग} = k(2a)^2 = 4k^2 = \text{चार गुना}$$

$$2. \therefore A = 12 a$$

$$\therefore \text{वेग} = ka^2 = 14^2 = \text{एक चौथाई}$$

प्रश्न 7.

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

उत्तर:

किसी रासायनिक अभिक्रिया में 10°C ताप – वृद्धि से वेग स्थिरांक में लगभग दुगुनी वृद्धि होती है। वेग स्थिरांक की ताप पर

निर्भरता की मात्रात्मक रूप में व्याख्या आरेनियस समीकरण से भली-भाँति की जा सकती है। इसके अनुसार,
 $k = Ae^{E_a/RT}$

प्रश्न 4.8

जल में एस्टर के छद्म प्रथम कोटि के जल-अपघटन के निम्नलिखित आँकड़े प्राप्त हुए –

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

- 30 से 60 सेकण्ड समय अन्तराल में औसत वेग की गणना कीजिए।
- एस्टर के जल-अपघटन के लिए छद्म प्रथम कोटि अभिक्रिया वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

उत्तर:

1. t_1 से t_2 सेकण्ड समय अन्तराल में औसत वेग

$$= C_2 - C_1 t_2 - t_1$$

∴ 30 से 60 s समय-अन्तराल में औसत वेग

$$= 0.31 - 0.17 / 60 - 30 = 0.1430$$

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

2. ∴ छद्म प्रथम कोटि अभिक्रिया वेग स्थिरांक

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

$$k' = \frac{2.303}{30 \text{ s}} \log \frac{0.55}{0.31}$$

$$(\because t = 30 \text{ s}, [A]_0 = 0.55 \text{ M}, [A] = 0.31 \text{ M})$$

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

$$k' = \frac{2.303}{60 \text{ s}} \log \frac{0.55}{0.17}$$

$$(\because t = 60 \text{ s}, [A] = 0.17 \text{ M})$$

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

$$k' = \frac{2.303}{90 \text{ s}} \log \frac{0.55}{0.085}$$

$$(\because t = 90 \text{ s}, [A] = 0.085 \text{ M})$$

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

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

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

प्रश्न 4.9

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

1. अवकल वेग समीकरण लिखिए।
2. B की सांद्रता तीन गुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?
3. A तथा B दोनों की सांद्रता दुगुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा?

उत्तर:

1. अवकल वेग समीकरण निम्नलिखित है –

$$dxdt = k [A] [B]^2$$

2. माना A की सांद्रता a तथा B की सांद्रता b है, तब

$$\text{वेग} = k ab^2$$

B की सांद्रता तीन गुनी कर देने पर,

$$\text{वेग} = ka(3b)^2$$

$$= 9k ab^2$$

$$= 9 \text{ गुना}$$

3. [A] तथा [B] दोनों की सांद्रता दुगुनी करने पर

$$\text{वेग} = k(2a) (2b)^2$$

$$= 8k ab^2$$

$$= 8 \text{ गुना}$$

प्रश्न 4.10

A और B के मध्य अभिक्रिया में A और B की विभिन्न प्रारम्भिक सांद्रताओं के लिए प्रारम्भिक वेग (r_0) नीचे दिए गए हैं। A और B के प्रति अभिक्रिया की कोटि क्या है?

A/mol L⁻¹	0.20	0.20	0.40
B/mol L⁻¹	0.30	0.10	0.05
r_0/mol L⁻¹ s⁻¹	5.07×10^{-5}	5.07×10^{-5}	1.43×10^{-4}

हल:

माना A की कोटि m तथा B की कोटि n है। तब हम जानते हैं कि –

$$\text{प्रारम्भिक वेग } (r_0) = [A]^m [B]^n$$

उपर्युक्त तालिका से

$$(r_0)_1 = 5.07 \times 10^{-5} = (0.20)^m (0.30)^n \dots\dots\dots (i)$$

$$(r_0)_2 = 5.07 \times 10^{-5} = (0.20)^m (0.10)^n \dots\dots\dots (ii)$$

$$(r_0)_3 = 14.3 \times 10^{-5} = (0.40)^m (0.05)^n \dots\dots\dots (iii)$$

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

$$\frac{(r_0)_3}{(r_0)_2} = \frac{14.3}{5.07}$$

$$= \left(\frac{0.40}{0.20}\right)^m \left(\frac{0.05}{0.10}\right)^n$$

या $2.820 = 2^m \left(\frac{1}{2}\right)^n = (2)^m$ ($\because n = 0$)

या $\log 2.820 = m \log 2$

या $m = \frac{0.4502}{0.3010} = 1.5$

अतः A के प्रति अभिक्रिया की कोटि (m) = 0.5

B के प्रति अभिक्रिया की कोटि (n) = 0

प्रश्न 4.11

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

प्रयोग	[A]/mol L ⁻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 A की कोटि m तथा B की कोटि n है। तब

$$\text{वेग} = k [A]^m [B]^n$$

उपर्युक्त तालिका से

$$6.0 \times 10^{-3} = k (0.1)^m (0.1)^n \dots\dots\dots (1)$$

$$7.2 \times 10^{-2} = k (0.3)^m (0.2)^n \dots\dots\dots (2)$$

$$2.88 \times 10^{-1} = k (0.3)^m (0.4)^n \dots\dots\dots (3)$$

$$2.40 \times 10^{-2} = k (0.4)^m (0.1)^n$$

समीकरण (1) को समीकरण (4) से भाग देने पर,

$$\therefore \frac{6.0 \times 10^{-3}}{2.4 \times 10^{-2}} = \frac{k (0.1)^m (0.1)^n}{k (0.4)^m (0.1)^n}$$

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

$\therefore m = 1$

अब समीकरण (2) को समीकरण (3) से भाग देने पर,

$$\frac{7.2 \times 10^{-2}}{2.88 \times 10^{-1}} = \frac{k(0.3)^m (0.2)^n}{k(0.3)^m (0.4)^n}$$

या $\frac{1}{4} = \frac{(0.2)^n}{(0.4)^n} = \left(\frac{1}{2}\right)^n$

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

या $n = 2$

∴ वेग नियम = $k [A] [B]^2$

वेग स्थिरांक की गणना

∴ वेग = $k [A]^m [B]^n$

$$k = \frac{\text{वेग}}{[A] [B]^2}$$

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

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

(∵ $m = 1$ तथा $n = 2$)

प्रश्न में दी गई तालिका से,

प्रयोग	$k (\text{mol}^{-1} \text{L}^2 \text{min}^{-1})$
I	$\frac{6.0 \times 10^{-3}}{0.1 \times (0.1)^2} = 6.0$
II	$\frac{7.2 \times 10^{-2}}{0.3 \times (0.2)^2} = 6.0$
III	$\frac{2.88 \times 10^{-1}}{0.3 \times (0.4)^2} = 6.0$
IV	$\frac{2.4 \times 10^{-2}}{0.4 \times (0.1)^2} = 6.0$

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

प्रश्न 4.12

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

प्रयोग	[A]/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}

हल:

$$\text{वेग} = k [A]^1 [B]^0 = k [A]$$

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

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

प्रयोग II के लिए:

$$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

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

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

प्रयोग III के लिए: वेग

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

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

प्रयोग IV के लिए:

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

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

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

प्रश्न 4.13

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

1. 200 s^{-1}
2. 2 min^{-1}
3. 4 year^{-1}

गणना:

प्रथम कोटि अभिक्रिया की अर्द्ध-आयु ($t_{1/2}$) तथा वेग स्थिरांक (K) में निम्न सम्बन्ध है –

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

$$1. t_{1/2} = 0.693/200 \text{ s}^{-1}$$

$$= 34.6 \times 10^{-3} \text{ s}$$

$$2. t_{1/2} = 0.6932 \text{ min}^{-1}$$

$$= 34.6 \times 10^{-1} \text{ s}$$

$$3. t_{1/2} = 0.6934 \text{ year}^{-1}$$

$$= 1.73 \times 10^{-1} \text{ year}$$

प्रश्न 4.14

^{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।

हल:

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

$$= 0.693 / 5730 \text{ प्रतिवर्ष}$$

$$\text{अब } t = 2.303 k \log [A]_0 / [A]$$

$$= \frac{2.303}{(0.693 / 5730 \text{ प्रति वर्ष})} \log \frac{100}{80}$$

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

$$= 1845 \text{ वर्ष}$$

प्रश्न 4.15

गैस प्रावस्था में 318 K 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	$10^{-2} \times [\text{N}_2\text{O}_5] / \text{mol L}^{-1}$
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

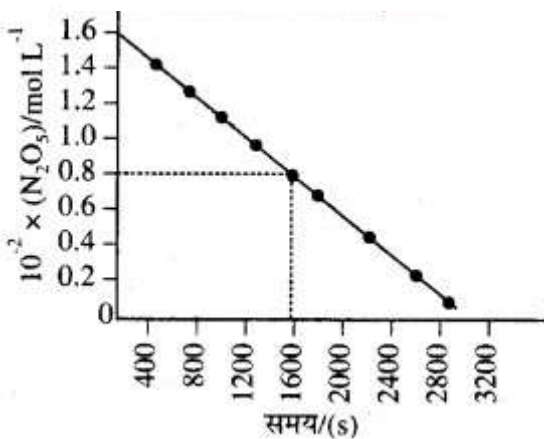
- $[\text{N}_2\text{O}_5]$ एवं t के मध्य आलेख खींचिए।
- अभिक्रिया के लिए अर्द्ध-आयु की गणना कीजिए।
- $\log [\text{N}_2\text{O}_5]$ एवं t के मध्य ग्राफ खींचिए।
- अभिक्रिया के लिए वेग नियम क्या है?
- वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

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

गणना:

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

1. $[N_2O_5]$ तथा समय (t) के मध्य आलेख



2. $[N_2O_5]$ का प्रारम्भिक सांद्रण

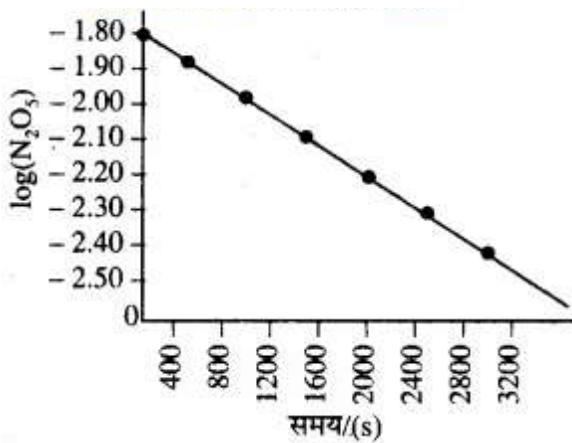
$$= 1.63 \times 10^{-2} \text{ M}$$

इस सांद्रण का आधा = $0.815 \times 10^{-2} \text{ M}$

इस सांद्र से सम्बन्धित समय = 1440 s

$$\text{अतः } t_{1/2} = 1440 \text{ s}$$

3. $\log [N_2O_5]$ तथा t के मध्य ग्राफ –



4. चूँकि $\log [N_2O_5]$ तथा समय (t) के मध्य ग्राफ एक सरल रेखा है; अतः यह एक प्रथम कोटि अभिक्रिया है; अतः वेग नियम है –

$$\text{वेग} = k [N_2O_5]$$

5. रेखा की ढाल = $-k \cdot 2.303$

$$\text{ढाल} = \frac{-2.46 - (-1.79)}{3200 - 0} = -\frac{0.67}{3200}$$

$$\text{अर्थात्} \quad \frac{k}{2.303} = \frac{0.67}{3200}$$

$$\text{या} \quad k = \frac{0.67}{3200} \times 2.303$$

$$= 4.82 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

6.

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

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

जबकि (ii) में अर्द्ध-आयु 1440 s है।

प्रश्न 4.16

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग स्थिरांक 60 s^{-1} है। अभिक्रिया को अपनी प्रारम्भिक सांद्रता 116 वाँ भाग रह जाने में कितना समय लगेगा?

हल:

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

$$t = 2.303k \log [A]_0/[A]$$

यदि प्रारम्भिक सान्द्रता R_0 हो तो

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{2.303}{k} \log \frac{R_0}{\frac{R_0}{16}} \\
 &= \frac{2.303}{k} \log 16 \\
 &= \frac{2.303}{60} \times 4 \log 2 \quad (\because k = 60 \text{ s}^{-1}) \\
 &= \frac{2.303}{15} \times 0.3010 \\
 &= 4.62 \times 10^{-2} \text{ s}
 \end{aligned}$$

प्रश्न 4.17

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 जाए और उपापचयन से ह्रास न हो तो इसकी 10 वर्ष एवं 60 वर्ष पश्चात् कितनी मात्रा रह जाएगी?

हल:

रेडियोऐक्टिव क्षय प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुसरण करता है।

^{90}Sr का क्षय नियतांक (k) = $0.693t_{1/2}$

$$= \frac{0.693}{28.1 \text{ वर्ष}}$$

$$= 2.466 \times 10^{-2} \text{ प्रतिवर्ष}$$

प्रश्नानुसार,

$$a = 1\mu\text{g}, \quad t = 10 \text{ वर्ष}, \quad k = 2.466 \times 10^{-2} \text{ प्रतिवर्ष}^{-1}$$

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

$$\text{या } 2.466 \times 10^{-2} = \frac{2.303}{10} \log \frac{1}{1-x}$$

$$\text{या } 2.466 \times 10^{-2} = 2.303 [\log 1 - \log (1-x)]$$

$$\text{या } 2.466 \times 10^{-2} = -0.2303 \log (1-x)$$

$$\text{या } \log (1-x) = \frac{2.466 \times 10^{-2}}{-0.2303}$$

$$= -0.1071$$

या 10 वर्ष पश्चात् शेष मात्रा ($a - x$)

$$\text{Antilog } 1^{-.8929} = 0.7814 \mu\text{g}$$

अब 60 वर्ष पश्चात् शेष मात्रा के लिए

$$2.466 \times 10^{-2} = \frac{2.303}{60} \log \frac{1}{a-x}$$

$$\text{या} \quad = \frac{2.303}{60} [\log 1 - \log (a-x)]$$

$$\text{या} \quad = -\frac{2.303}{60} \log (a-x)$$

$$\text{या} \quad \log (a-x) = -\frac{2.466 \times 10^{-2} \times 60}{2.303} = -0.6425$$

$$\text{या} (a-x) = \text{Antilog } 1^{-.3575} = 0.2278 \mu\text{g}$$

$$\text{अतः 60 वर्ष पश्चात् शेष मात्रा} = 0.2278 \mu\text{g.}$$

प्रश्न 4.18

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

हल:

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

$$t = 2.303/k \log a/a-x$$

$$\therefore x = a \text{ का } 99\% = 0.99a$$

$$\therefore t_{99\%} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-0.99a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \log 10^2$$

$$\text{या} \quad t_{99\%} = 2 \times \frac{2.303}{k} = \frac{4.606}{k} \quad \dots(i)$$

$$\text{अब } x = a \text{ का } 90\% = 0.90a$$

$$\therefore t_{90\%} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-0.90a}$$

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

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

समीकरण (i) को (ii) से भाग देने पर,

$$\therefore \frac{t_{99\%}}{t_{90\%}} = \left(\frac{4.606}{k} \right) / \left(\frac{2.303}{k} \right) = 2$$

अतः 99% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय 90% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगने वाला समय का दुगना है।

प्रश्न 4.19

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

गणना:

:: वियोजन 30% होता है।

:: $x = a$ का 30%

$$= 0.30 a$$

प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

$$\begin{aligned}k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \\&= \frac{2.303}{40 \text{ min}} \log \frac{a}{a-0.30a} \quad (\because t = 40 \text{ min}) \\&= \frac{2.303}{40 \text{ min}} \log \frac{a}{0.70a} \\&= \frac{2.303}{40} \times \log \frac{10}{7} \text{ min}^{-1} \\&= \frac{2.303}{40} \times (\log 10 - \log 7) \text{ min}^{-1} \\&= \frac{2.303}{40} (1 - 0.8451) \text{ min}^{-1} \\&= \frac{2.303}{40} \times 0.1549 \text{ min}^{-1} \\&= 8.913 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

अतः प्रथम कोटि अभिक्रिया के लिए,

$$\begin{aligned}t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} \\&= \frac{0.693}{8.913 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}\end{aligned}$$

$$= 77.7 \text{ min}$$

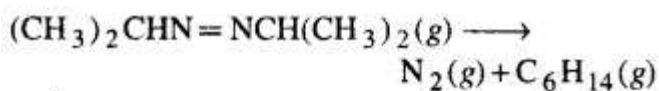
प्रश्न 4.20

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

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

गणना:

अभिक्रिया का समीकरण निम्नवत् है -



प्रारम्भिक दाब P_0 0 0

t समय बाद दाब $P_0 - p$ p p

t समय बाद कुल दाब

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

या $p = pt - p_0$

$a \propto P_0$ तथा $(a-x) \propto P_0 - p$

या $(a-x) \propto P_0 - (P_t - P_0)$

अर्थात् $(a-x) \propto 2P_0 - P_t$

∴ एजोआइसोप्रोपेन का विघटन एक प्रथम कोटि अभिक्रिया है -

$$\begin{aligned} \therefore k &= \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \\ &= \frac{2.303}{t} \log \frac{P_0}{2P_0 - P_t} \\ &= \frac{2.303}{360 \text{ s}} \log \frac{35.0}{2 \times 35.0 - 54.0} \\ & \qquad \qquad \qquad (\because t = 360 \text{ s}) \\ &= \frac{2.303}{360 \text{ s}} \log \frac{35}{16} \\ &= \frac{2.303}{360 \text{ s}} (0.3401) \\ &= 2.175 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\ k' &= \frac{2.303}{720 \text{ s}} \log \frac{35.0}{2 \times 35.0 - 63.0} \\ & \qquad \qquad \qquad (\because t = 720 \text{ s}) \end{aligned}$$

प्रश्न 4.21

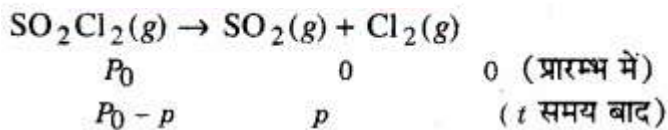
स्थिर आयतन पर, SO_2Cl_2 के प्रथम कोटि के ताप अपघटन पर निम्न आँकड़े हुए -



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

गणना:



यदि t समय बाद दाब p_t हो तो

$$P_t = P_0 - p + p + p$$

या $p = P_t - P_0$

अब $a \propto P_0$

तथा $(a-x) \propto (P_0 - p)$

या $(a-x) \propto P_0 - (P_t - P_0)$

$\therefore \text{SO}_2\text{Cl}_2$ का विघटन एक प्रथम कोटि अभिक्रिया है।

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

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

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

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

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

$\therefore P_t = 0.65 \text{ atm}$, तथा $P_0 + p = 0.65 \text{ atm}$

$\therefore p = 0.65 - P_0$

$= 0.65 - 0.50$

$= 0.15 \text{ atm}$

$\therefore \text{SO}_2\text{Cl}_2$ का समय है पर दाब, $= P_0 - p$

$= 0.50 - 0.15 \text{ atm}$

$= 0.35 \text{ atm}$

अतः अभिक्रिया का वेग

$= (2.2316 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}) (0.35 \text{ atm})$

$= 7.8 \times 10^{-5} \text{ atm s}^{-1}$

प्रश्न 4.22

विभिन्न तापों पर N_2O_5 के अपघटन के लिए वेग स्थिरांक नीचे दिए गए हैं -

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

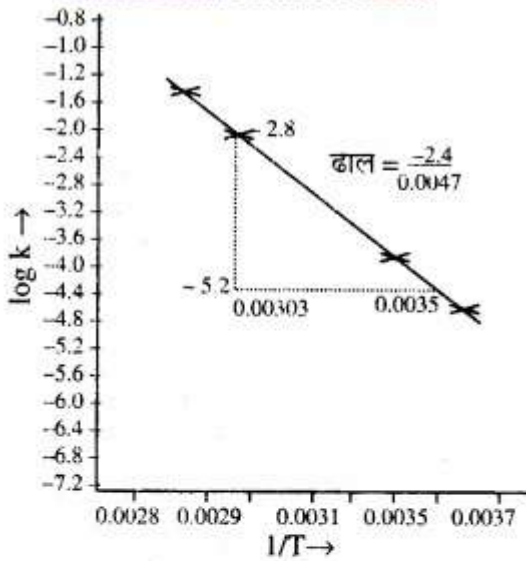
In k एवं $1/T$ के मध्य ग्राफ खींचिए तथा A एवं E_a की गणना कीजिए। 30°C तथा 50°C पर वेग स्थिरांक को प्रायुक्त कीजिए।

हल:

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

T(K)	273	293	313	333	353
1/T	0.003663	0.003413	0.003195	0.003003	0.002833
k (s ⁻¹)	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

उपर्युक्त मानों पर आधारित ग्राफ निम्नलिखित चित्र में प्रदर्शित है -



स्पष्ट है कि,

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

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

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

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

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

हम जानते हैं कि

$$\log k = \log A - E_a / 2.303RT$$

$$\text{या } \log k = (-E_a / 2.303R) \cdot 1/T + \log A$$

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

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

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

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

$$= 1585000$$

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

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

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

प्रश्न 4.23

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?

हल:

दिया है:

$k = 2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 179.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T = 546 \text{ K}$

आरेनिअस समीकरण के अनुसार

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

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

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

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

$$= \log (2.418 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})$$

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

$$= (-5 + 0.3834) \text{ s}^{-1} + 17.2081 = 12.5915 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{या } A = \text{Antilog} (12.5915) \text{ s}^{-1}$$

$$= 3.904 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

प्रश्न 4.24

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

हल:

प्रश्न में दी गई k की इकाई से प्रदर्शित होता है कि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है। अतः

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

$$\therefore 2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} = \frac{2.303}{100 \text{ s}} \log \frac{1.0 \text{ mol L}^{-1}}{[A]}$$

$$\log [A] = -0.8684$$

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

$$= \text{Antilog} (17.1316)$$

$$= 0.1354 \text{ mol L}^{-1}$$

प्रश्न 4.25

अम्लीय माध्यम में सुक्रोस का ग्लूकोस एवं फ्रक्टोस में विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। इस अभिक्रिया की अर्द्ध-आयु 3.0 घण्टे है। 8 घण्टे बाद नमूने में सुक्रोस का कितना अंश बचेगा?

हल:

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= 3.0 \text{ घंटे} \\ \therefore k &= \frac{0.693}{t_{1/2}} \\ &= \frac{0.693}{3} = 0.231 \text{ घण्टा}^{-1} \end{aligned}$$

∴ सुक्रोस का ग्लूकोस एवं फ्रक्टोस में विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है।

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

$$\text{या } 0.231 \text{ घण्टा}^{-1} = \frac{2.303}{8} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$\text{या } \log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{0.231 \times 8}{2.303} = 0.8024$$

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

$$\text{या } \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{6.345} = 0.158 \text{ M}$$

प्रश्न 4.26

हाइड्रोकार्बन का विघटन निम्नांकित समीकरण के अनुसार होता है। E_a की गणना कीजिए।

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

गणना:

आरेनिअस समीकरण से,

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

$$\text{या } (4.5 \times 10^{11}) e^{-28000 \text{ K}/T} = Ae^{-E_a/RT}$$

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

दोनों ओर e की घातों की तुलना करने पर,

$$-28000 \text{ K} = -E_a/RT$$

$$\text{या } E_a = 28000 \text{ K} \times R$$

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

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

प्रश्न 4.27

H₂O₂ 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_a की गणना कीजिए। कितने ताप पर इस अभिक्रिया की अर्द्ध-आयु 256 मिनट होगी?

गणना:

आरेनिअस समीकरण से,

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

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

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

इस समीकरण की तुलना प्रश्न में दी गई समीकरण से करने पर,

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

$$\begin{aligned} \text{या } E_a &= 2.303 R \times 1.25 \times 10^4 \text{ K} \\ &= 2.303 \times (8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 1.25 \times 10^4 \text{ K} \\ &= 239.34 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

जब $t_{1/2} = 256 \text{ min}$

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

इस मान को दी गई समीकरण में रखने पर,

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

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

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

$$\text{या } T = 669 \text{ K}$$

प्रश्न 4.28

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

हल:

$$k_1 = 4.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}, T_1 = 10 + 273 = 283 \text{ K}$$

$$k_2 = 1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}, T_2 = ?$$

$$E_a = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$$

आरेनियस समीकरण से

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

$$\log \frac{1.5 \times 10^4}{4.5 \times 10^3} = \frac{60.000 \text{ J mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}} \left(\frac{T_2 - 283}{283 T_2} \right)$$

या $\frac{0.5228}{3133.63} = \frac{T_2 - 283}{283 T_2}$

या $0.0472 T_2 = T_2 - 283$

या $0.9528 T_2 = 283$

या $T_2 = \frac{283}{0.9528} = 297 \text{ K}$
 $= 297 - 273 = 24^\circ\text{C}$

प्रश्न 4.29

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

गणना:

298 K ताप पर अभिक्रिया की प्रारम्भिक सांद्रता a (माना) को 10% वियोजित (अर्थात् ϕa) होने में लगने वाला समय = t_1 , तब

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

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

$$= \frac{2.303}{t_1} (0.0457)$$

$$= \frac{0.1052}{t_1}$$

या $t_1 = \frac{0.1052}{k_{298 \text{ K}}}$

इसी प्रकार 308 K पर,

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

$$= \frac{2.303}{t_2} \log \frac{4}{3} = \frac{2.303}{t_2} (0.149)$$

$$= \frac{0.2876}{t_2}$$

या $t_2 = \frac{0.2876}{k_{308\text{ K}}}$

परन्तु $t_1 = t_2$

अतः $\frac{0.1052}{k_{298\text{ K}}} = \frac{0.2876}{k_{308\text{ K}}}$

या $\frac{k_{308\text{ K}}}{k_{298\text{ K}}} = \frac{0.2876}{0.1052} = 2.7338$

अब आरेनियस समीकरण से,

$$\log \frac{k_{308\text{ K}}}{k_{298\text{ K}}} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\therefore \log (2.7338) = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \times \frac{(308 - 298) \text{ K}}{298 \text{ K} \times 308 \text{ K}}$$

$$0.4367 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \times \frac{10}{298 \times 308}$$

$$E_a = 76.745 \text{ kJ mol}^{-1}$$

318 K पर k की गणना

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

$$- \frac{76745 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 318 \text{ K}}$$

$$= 10.6021 - 12.6043 = -2.0022$$

या $k = \text{Antilog} (-2.0022)$

$= \text{Antilog} (3^{-.9978}) = 9.949 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

प्रश्न 4.30

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

गणना:

माना 293 K पर अभिक्रिया का वेग k_1 तथा 313 K पर k_2 है, तब प्रश्नानुसार,

$$\text{या } k_2 = 4k_1 \quad \text{या } \frac{k_2}{k_1} = 4$$

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

$$\text{या } \log 4 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left[\frac{313 - 293}{293 \times 313} \right]$$

$$2 \times \log 2 = \frac{E_a}{19.147} \left(\frac{20}{91709} \right)$$

$$E_a = \frac{2 \times 0.3010 \times 19.147 \times 91709}{20}$$

$$E_a = 52.85 \text{ kJ/mol}$$