

P में वृद्धि की दर = P की सान्द्रता में वृद्धि
समय

$$r_{av} = + \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$$

R में कमी की दर = R की सान्द्रता में कमी
समय

$$r_{av} = - \frac{\Delta[R]}{\Delta t}$$

यहाँ r_{av} = औसत वेग

-ve चिन्ह = क्रियाकारकों की सान्द्रता में कमी

+ve चिन्ह = उत्पाद की सान्द्रता में वृद्धि

$\Delta[C]$ = सान्द्रता में परिवर्तन

$\Delta[P]$ = उत्पाद की सान्द्रता में परिवर्तन

$\Delta[R]$ = क्रियाकारक की सान्द्रता में परिवर्तन

Δt = समय में परिवर्तन

[] = मोलर सान्द्रता

➤ अभि. वेग का मात्रक :—

अभि. वेग = सान्द्रता

समय

$$= \frac{\text{mol lit}^{-1}}{\text{sec}}$$

अभि. वेग का मात्रक = Mol lit⁻¹ sec⁻¹

मुख्य बिंदु :— गैसीय अभि. में जब गैसों की सान्द्रता आंशिक दाब द्वारा व्यक्त की जाती है। तब वेग की इकाई **atm sec⁻¹**.

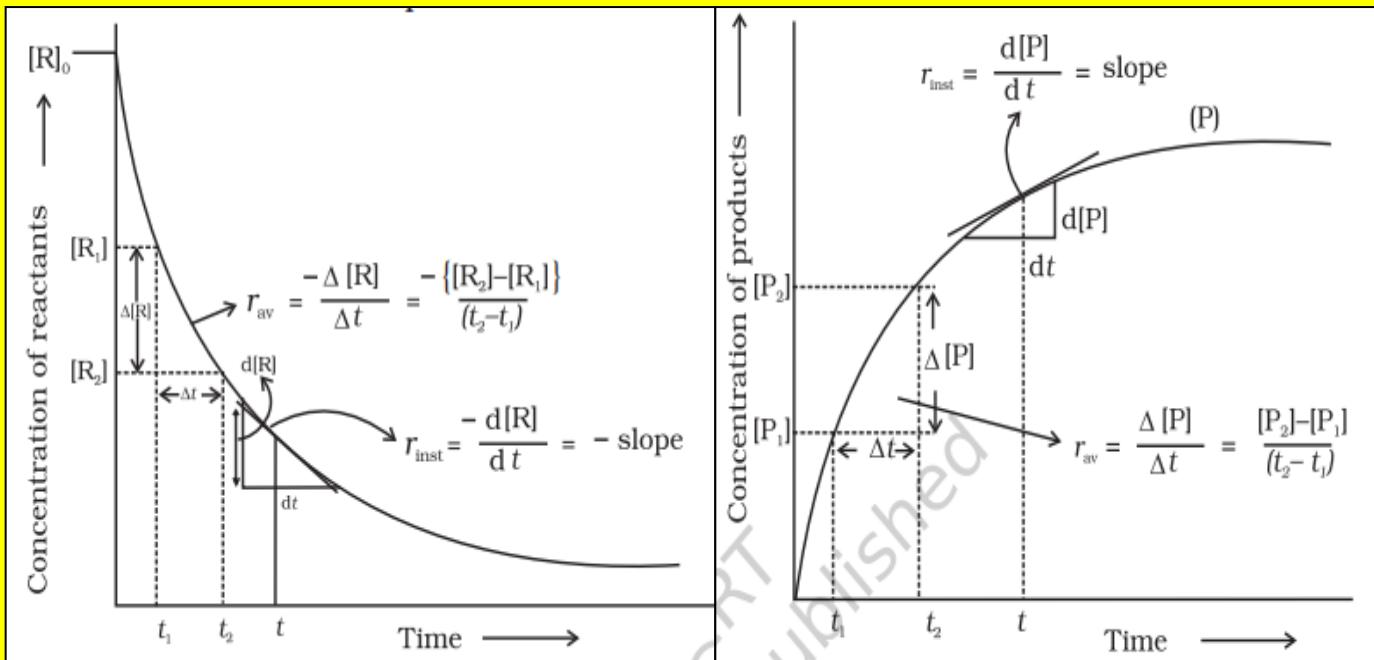
प्रश्न :— औसत वेग किसी क्षण पर अभि. वेग को व्यक्त करने के लिए प्रयुक्त नहीं हो सकता क्यों ?

उत्तर :— क्योंकि जिस सममांतराल के लिए इसकी गणना की गई है उसमें यह अपरिवर्तित रहता है।

➤ ताक्षणिक वेग या तात्कालिक वेग (instantaneous rate) :— समय के किसी क्षण पर वेग व्यक्त करने को ताक्षणिक वेग कहते हैं।

$$r_{inst} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \pm \frac{dc}{dt}$$

$$r_{\text{inst}} = - \frac{d[R]}{dt} = + \frac{d[P]}{dt}$$



Instantaneous and average rate of a reaction

➤ विभिन्न क्रियाकारकों एवं उत्पादों को अभि. वेग के पदो में निरूपण (Expressing the rate of reaction in terms of different Reactants and Products):-



1 1 1 ← Stoichiometric coefficient (रससमीकरणमितिय गुणांक)

$$r = - \frac{d[\text{PCl}_5]}{dt} = + \frac{d[\text{PCl}_3]}{dt} = + \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$

$$\text{PCl}_5 \text{ के विलुप्त होने की दर} = - \frac{d[\text{PCl}_5]}{dt}$$

$$\text{PCl}_3 \text{ के निर्माण की दर} = + \frac{d[\text{PCl}_3]}{dt}$$

$$\text{Cl}_2 \text{ के निर्माण की दर} = + \frac{d[\text{Cl}_2]}{dt}$$



1 1 1 ← Stoichiometric coefficient (रससमीकरणमितिय गुणांक)

$$r = - \frac{\Delta[\text{Hg}]}{\Delta t} = - \frac{\Delta[\text{Cl}_2]}{\Delta t} = + \frac{\Delta[\text{HgCl}_2]}{\Delta t}$$

औसत वेग (Sec में) = $1.1316 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

$$r = \frac{-1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = + \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = + \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

$$r = \frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} &= 4 \times r = 4 \times 6.79 \times 10^{-4} \\ &= 27.16 \times 10^{-4} \\ &= 2.72 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$

➤ द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम (गुलवर्ग वागे) (Law of mass action) (LMA) :- एक रासायनिक अभि. का वेग क्रियाकारी पदार्थों के सक्रिय द्रव्यमान के गुणनफल के समानुपाती होता है।



$$r \propto [A]^a [B]^b$$

$$r = K[A]^a [B]^b$$

सक्रिय द्रव्यमान = मोलर सान्द्रता

[A] = A का सक्रिय द्रव्यमान

[B] = B का सक्रिय द्रव्यमान

K = दर नियतांक या वेग नियतांक

r = अभिक्रिया वेग

मुख्य बिन्दु :- द्रव्य अनुपाती क्रिया नियम में घात हमेशा रससमीकरणमितीय गुणांक के बराबर होती है।

When [A] = [B] = 1 मोलर सान्द्रता

rate (r) = K

अभिकारकों की इकाई सान्द्रता पर एक अभि. का वेग वेग नियतांक या विशिष्ट अभि. वेग कहते हैं।

➤ वेग नियम अथवा वेग समीकरण अथवा वेग व्यंजक (Rate law or rate equation or rate expression) :-

अभि. वेग का क्रियाकारकों की सान्द्रता के पदों में निरूपण वेग नियम कहलाता है।



a, b → रससमीकरणमितीय गुणांक (स्टॉइकियोमीट्री गुणांक)

वेग व्यंजक :— वेग $\alpha [A]^x [B]^y$

यहाँ धातांक x तथा y स्ट्रॉइकियोमीट्री गुणांक ($a & b$) के समान अथवा मिन्न हो सकते हैं।

$$\text{वेग} = K [A]^x [B]^y$$

$$\text{वेग} = \frac{-d[R]}{dt} = K [A]^x [B]^y \quad \dots \dots \dots (1)$$

समी. 1 को अवकलन वेग समी. या वेग नियम या वेग व्यंजक कहते हैं।

➤ **अभिक्रिया की कोटि (Order of Reaction):—** किसी अभिक्रिया के वेग नियम में प्रयुक्त सान्दर्भाओं के धातांकों का योग उस अभि. की कोटि कहलाती है।



$$\text{दर नियम से } r = K [A]^x [B]^y$$

A के संदर्भ में कोटि = x

B के संदर्भ में कोटि = y

कुल कोटि = $x + y$

❖ किसी रासायनिक अभिक्रिया के भाग ले रहे क्रियाकारकों के उन अणुओं की संख्या जिनकी सान्दर्ता में अभि. के दौरान परिवर्तन होता है या जिनकी सान्दर्ता पर अभि. वेग निर्भर करता हो, अभि. कोटि कहलाती है।

प्रश्न :— उन अभिक्रियाओं की कुल कोटि की गणना कीजिये। जिनका वेग व्यंजक है।

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

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

उत्तर :— (क) वेग = $K(A)^{\frac{1}{2}} (B)^{\frac{3}{2}}$

A के सापेक्ष अभि. कोटि = $\frac{1}{2}$

B के सापेक्ष अभि. कोटि = $\frac{3}{2}$

$$\begin{aligned} \text{अभि. की कुल कोटि} &= \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \\ &= \frac{1+3}{2} \end{aligned}$$

$$= \frac{4}{2} = 2 \text{ (i.e. second order द्वितीय कोटि)}$$

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

A के सापेक्ष अभि. कोटि = $\frac{3}{2}$

B के सापेक्ष अभि. कोटि = -1

$$\text{अभि. की कुल कोटि} = \frac{3}{2} + (-1)$$

$$= \frac{3}{2} - 1 = \frac{3-2}{2} = \frac{1}{2} \text{ (i.e. Half order अद्वा कोटि)}$$

प्रश्न :— एक अभिक्रिया $A + B \rightarrow$ उत्पाद के लिए वेग नियम $r = K (A)^{\frac{1}{2}} (B)^2$ से दिया गया है। अभि. की कोटि क्या है ?

$$\text{उत्तर} : r = K (A)^{\frac{1}{2}} (B)^2$$

A के सापेक्ष कोटि = $\frac{1}{2}$

B के सापेक्ष कोटि = 2

$$\text{अभि. की कुल कोटि} = \frac{1}{2} + 2 = \frac{1+4}{2} = \frac{5}{2} = 2.5$$

➤ वेग स्थिरांक की इकाइयों या विभिन्न कोटि की अभिक्रियाओं के लिए विशिष्ट अभिक्रिया वेग
(Unit of rate constant or specific reaction rate for reactions of different orders) :-

n की कोटि के लिए

यदि एक अभि. की क्रियाकारक की सान्द्रता की n घात के समानुपाती हो तो अभिक्रिया n वीं कोटि कहलाती है।

$$\text{दर } \alpha \text{ (सान्द्रता)}^n$$

$$\frac{dx}{dt} = K \text{ (सान्द्रता)}^n$$

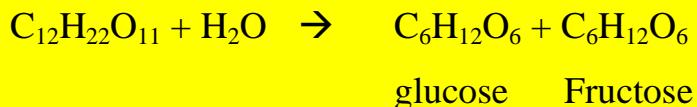
$$\frac{\text{सान्द्रता}}{\text{समय}} = K \text{ (सान्द्रता)}^n$$

$$K = \frac{(\text{सान्द्रता})^1}{\text{समय} \times (\text{सान्द्रता})^n}$$

$$K = (\text{सान्द्रता})^{1-n} \text{ समय}^{-1}$$

$$K = (\text{mol lit}^{-1})^{1-n} \text{ sec}^{-1}$$

2. शर्करा का प्रतीपन :-



$$\text{दर} = K(C_{12}H_{22}O_{11})^1 \quad \text{कोटि} = 1$$

अवकलित वेग समी.

सामान्य अभिक्रिया $aA + bB \rightarrow \text{उत्पाद}$

$$\text{अवकलित वेग समी. दर} = \frac{dx}{dt} = K(A)^\alpha (B)^\beta$$

प्रश्न :- एक अभि. A के प्रति प्रथम कोटि तथा B के लिए द्वितीय कोटि है :-

1. अवकलन वेग समीकरण लिखिए।
2. B की सान्द्रता तीन गुणा करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा ?
3. A तथा B दोनों की सान्द्रता दुगुनी करने से वेग पर क्या प्रभाव पड़ेगा ?

उत्तर :-

(i) अवकलन वेग समीकरण



$$r \propto (A)^1 (B)^2$$

$$r = K (A)^1 (B)^2$$

$$\frac{dx}{dt} = K(A)^1 (B)^2$$

(ii) B की सान्द्रता 3 गुना करने पर

$$r = K (A)^1 (3B)^2$$

$$r = K (A)^1 (9B)^2$$

$$r = 9 K (A)^1 (B)^2$$

अभि. का वेग 9 गुणा हो जायेगा।

(iii) A & B की सान्द्रता दुगुनी करने पर

$$r = K (2A)^1 (2B)^2$$

$$r = K \times 2(A)^1 \times 4(B)^2$$

$$r = 8 K (A)^1 (B)^2$$

अभि. का वेग 8 गुणा हो जायेगा।

- शून्य कोटि की अभिक्रिया :— किसी रासायनिक अभि. में अभिक्रिया का वेग, उस क्रियाकारक की सान्द्रता के शून्य घात के समानुपाती होती है। शून्य कोटि अभिक्रिया कहलाती है।



$$-\frac{d[R]}{dt} \propto [R]^0$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = K [R]^0$$

$$\therefore [R]^0 = 1$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = K$$

$$-d[R] = kdt$$

$$d[R] = -kdt$$

दोनों तरफ समाकलन करने पर

$$\int d[R] = -K \int dt$$

$$[R] = -kt + c \quad \dots \dots \dots \dots (1)$$

C = समाकलन स्थिरांक है।

t = 0 पर क्रियाकारक [R] को सान्द्रता = $[R]_0$

$[R]_0$ = क्रियाकारक को प्रारम्भिक सान्द्रता

समी. 1 में $[R]_0$ का मान रखने पर

$$[R]_0 = -k \times 0 + c$$

$$[R]_0 = C$$

C का मान समी. 1 में रखने पर

$$[R] = -kt + [R]_0$$

$$Kt = [R]_0 - [R]$$

$$K = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \quad \dots \dots \dots \dots (2)$$

समी. 2 शून्य कोटि अभिक्रिया की वेग समाकलित समीकरण कहलाती है।

- अर्द्धआयु काल :— किसी रासायनिक अभिक्रिया में क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता को आधा होने में जितना समय लगता है। उसे अर्द्धआयु काल कहते हैं। इसे $t_{1/2}$ से प्रदर्शित करते हैं।

➤ शुन्य कोटि अभि. के लिये :-

$$t = t_{1/2} \quad [R] = \frac{1}{2}[R]_0$$

$$K = \frac{[R]_0 - [R]}{t}$$

$$K = \frac{[R]_0 - \frac{[R]_0}{2}}{\frac{[R]_1}{2}}$$

$$K = \frac{[R]_0}{2 \times t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k}$$

शुन्य कोटि की अभि. में $t_{1/2}$ क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता के समानुपाती तथा वेग स्थिरांक के व्युत्क्रमानुपाती होता है।

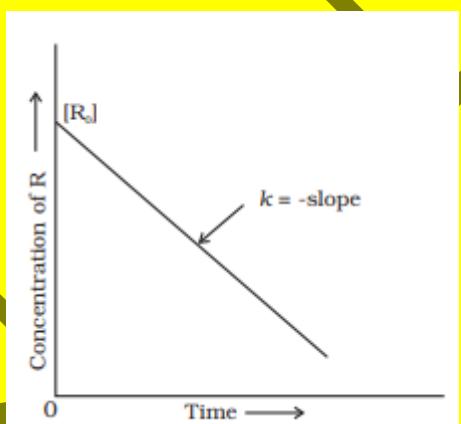
$$t_{1/2} \propto [R]_0 \quad t^{1/2} \propto \frac{1}{k}$$

शुन्य कोटि की अभिक्रिया के लिए सान्द्रता का समय के साथ परिवर्तन आलेख :-

$$[R] = -kt + [R]_0$$

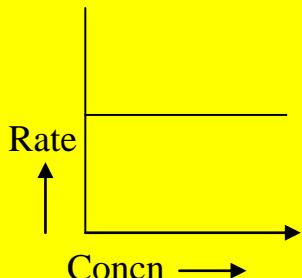
$$y = -mx + c$$

$$\text{Intercept} = [R]_0$$



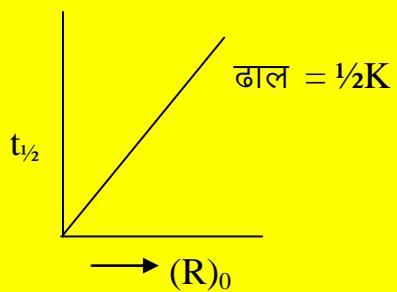
शुन्य कोटि अभि. के लिए अभि. वेग एवं सान्द्रता के मध्य ग्राफ :-

$$r = [R]^0$$



ग्राफ़:- अर्द्धआयुकाल & प्रारम्भिक सान्द्रता के मध्य

$$t_{1/2} = \frac{[R]_0}{2k} \quad y = mx$$



➤ प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ :— किसी रासायनिक अभि. में अभिक्रिया का वेग, उस क्रिया में भाग लेने वाले क्रियाकारक की सान्द्रता के प्रथम घात के समानुपाती होती है। प्रथम कोटि अभिक्रिया कहलाती है।



$$-\frac{d[R]}{dt} \propto [R]^1$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = K [R]^1$$

$$-\frac{d[R]}{[R]^1} = k dt$$

$$\frac{1}{[R]} d[R] = -k dt$$

दोनों तरफ समाकलन करने पर

$$\int \frac{1}{[R]} d[R] = -K \int dt$$

$$\ln [R] = -kt + c \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

C = समाकलन स्थिरांक है।

$$t = 0 \quad [R] = [R]_0$$

[R]₀ = क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता

➤ ग्राफ :- प्रथम कोटि की अभि. के लिए $\ln(R)$ एवं समय के मध्य आलेख

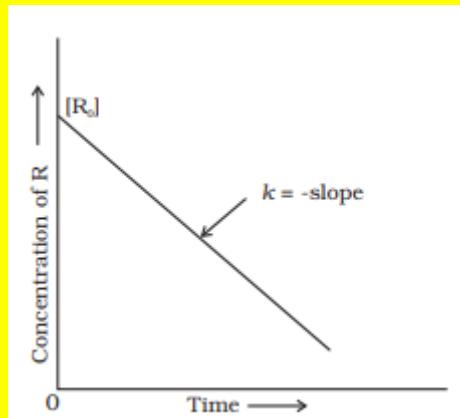
$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$kt = \ln \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$kt = \ln[R]_0 - \ln[R]$$

$$\ln[R] = -kt + \ln[R]_0$$

$$y = -mx + c$$



$$\text{दाल} = -K$$

$$\text{अन्तर्खण्ड} = \ln(R)_0$$

ग्राफ :- $\log \frac{[R]_0}{[R]}$ & समय के मध्य आलेख

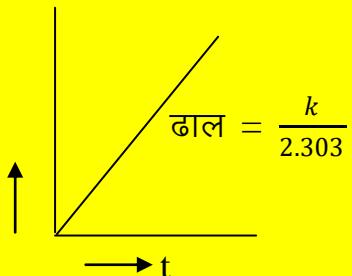
$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$K = 2.303 \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$\log \frac{[R]_0}{[R]} = \frac{kt}{2.303}$$

$$y = mx$$

$$\log \frac{[R]_0}{[R]}$$



$$\text{दाल} = \frac{k}{2.303}$$

Ex. एथीन का हाइड्रोजनीकरण

प्राकृतिक तथा कृत्रिम नाभिकीय (रेडियोएक्टिव) क्षय अभि.



N_2O_5 एवं N_2O का अपघटन

दो अलग — अलग समय पर क्रियाकारक की सान्द्रताओं के लिये प्रथम कोटि अभि.

का वेग स्थिरांक :—

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$kt = \ln[R]_0 - \ln[R]$$

$$\ln[R] = \ln[R]_0 - kt$$

t_1 समय पर

$$\ln[R]_1 = \ln[R]_0 - kt_1$$

t_2 समय पर

$$\ln[R]_2 = \ln[R]_0 - kt_2$$

समी. 2 को 1 से घटाने पर

$$\ln[R]_1 - \ln[R]_2 = [\ln[R]_0 - kt_1] - [\ln[R]_0 - kt_2]$$

$$\ln \frac{[R]_1}{[R]_2} = \ln[R]_0 - kt_1 - \ln[R]_0 + kt_2$$

$$\ln \frac{[R]_1}{[R]_2} = kt_2 - kt_1$$

$$\ln \frac{[R]_1}{[R]_2} = k(t_2 - t_1)$$

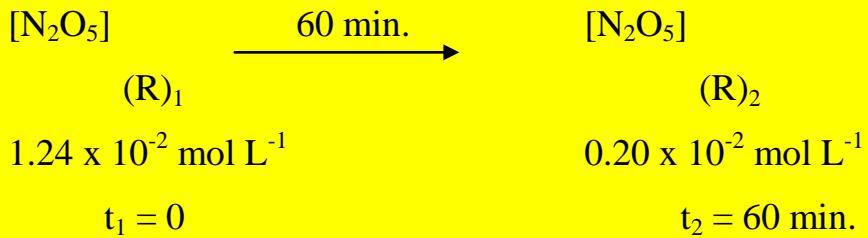
$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{[R]_1}{[R]_2}$$

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{[R]_1}{[R]_2}$$

प्रश्न :— प्रथम कोटि की अभिक्रिया $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ में 318K पर (N_2O_5) की प्रारम्भिक सान्द्रता $1.24 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ थी जो 60 मिनट के उपरांत $0.20 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ रह गई। 318K पर वेग स्थिरांक की गणना कीजिए। ($\log 6.2 = .7924$)

उत्तर :— दिया गया है

कोटि = प्रथम



$$K = ?$$

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{[R]_1}{[R]_2}$$

$$k = \frac{2.303}{(60 - 0)} \log \frac{1.25 \times 10^{-2}}{0.20 \times 10^{-2}}$$

$$= \frac{2.303}{60} \log \frac{1.24}{.20} \quad \log 6.2 = .7924$$

$$= \frac{2.303}{60} \log 6.2$$

$$= \frac{2.303}{60} \times .7924 = \frac{1.82460}{60} = .0304 \text{ min}^{-1}$$

प्रश्न :— प्रथम कोटि की एक अभि. के लिए वेग स्थिरांक K का मान $= 5.5 \times 10^{-14} \text{ S}^{-1}$ पाया गया। इस अभि. के लिए अर्धायु का गणना कीजिए।

उत्तर :— दिया गया है

कोटि = प्रथम

$$K = 5.5 \times 10^{-14} \text{ S}^{-1}$$

$$t_{1/2} = ?$$

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

$$t_{1/2} = \frac{.693}{5.5 \times 10^{-14}}$$

$$= \frac{.693 \times 10^{14}}{5.5}$$

$$= \frac{6.93 \times 10^{13}}{5.5}$$

$$= 1.26 \times 10^{13} \text{ sec.}$$

प्रश्न :— दर्शाइए कि प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 99.9% अभिक्रिया पूर्ण होने में लगा समय अर्धायु ($t_{1/2}$) का 10 गुना होता है।

उत्तर :— कोटि = प्रथम

माना कि $[R]_0 = 100$

$$[R] = 100 - 99.9 = 0.1$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{.1}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log 10^3 \quad (\because \log m^n = n \log m)$$

$$K = \frac{3 \times 2.303}{t} \log 10 \quad (\because \log 10 = 1)$$

$$K = \frac{3 \times 2.303}{t} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$\text{अर्धआयु काल } t_{1/2} = \frac{.693}{k}$$

$$K = \frac{2.303 \times .3010}{\frac{t_1}{2}} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

समी. 1 में K का मान रखने पर

$$\frac{2.303 \times .3010}{\frac{t_1}{2}} = \frac{3 \times 2.303}{t}$$

$$\frac{t}{t_1/2} = \frac{3}{.3010}$$

$$\frac{t}{t_1/2} = \frac{30000}{3010}$$

$$\frac{t}{t_1/2} = 9.96$$

$$\frac{t}{t_1/2} = 10$$

$$t = 10 \times t_{1/2}$$

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

उत्तर :— दिया गया है

कोटि = प्रथम

$$K = 1.15 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$$[R]_0 = 5g$$

$$[R] = 3g$$

$$t = ?$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

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

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

$$t = \frac{2.303 \times 1000}{1.15} \log 1.67$$

$$t = \frac{2.303}{1.15} \times .223$$

$$t = \frac{512.9}{1.15} = 446.01 \text{ sec}$$

प्रश्न :- SO_2Cl_2 को अपनी प्रारम्भिक मात्रा में आधी मात्रा में वियोजित होने में 60 मिनट का समय लगता है यदि अभि. प्रथम कोटि की हो तो वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

उत्तर :- दिया गया है

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

कोटि = प्रथम

$$K = ?$$

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

$$K = \frac{.693}{\frac{t_1}{2}}$$

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

$$K = 0.01155$$

$$K = 1.15 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

➤ First Order reaction for numerical purpose :-

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

K = वेग स्थिरांक

a = प्रारम्भिक सान्दर्ता

t = समय

x = t समय पश्चात उत्पाद की सान्दर्ता

➤ प्रथम कोटि अभि. की गैसीय अभि. की वेग समाकलित समीकरण (Integrated rate equation of first order reaction in gaseous state) :-



Initial Pressure	P _i	0	0
------------------	----------------	---	---

After t - time	P _i - x	x	x
----------------	--------------------	---	---

Pressure			
----------	--	--	--

$$\text{Total Pressure } (P_t) = (P_i - x) + x + x$$

$$P_t = P_i + x$$

x

$$\text{Initial Pressure } a = P_i$$

$$\text{Final Pressure } (a - x) = P_i - (P_t - P_i)$$

$$(a - x) = 2P_i - P_t$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_i}{2P_i - P_t}$$

प्रश्न :— स्थिर आयतन पर $N_2O_5(g)$ के प्रथम कोटि के तापीय वियोजन पर निम्न आंकड़े प्राप्त हुए :—

S.R.	समय(sec)	कुल दाब (atm)
1	0	0.5
2	100	0.512

वेग स्थिरांक की गणना कीजिए।

उत्तर :—

$2N_2O_5(g)$	$2N_2O_4(g) + O_2(g)$
Initial Pressure	P_o
Pressure after time t	$(P_o - 2P)$
Total Pressure after time t	$2P$
	P

$$P_t = (P_o - 2P) + 2P + P$$

$$P_t = P_o + P$$

$$P = P_t - P_o$$

$$\text{Pressure of } N_2O_5 \text{ after time } t \quad (N_2O_5) = P_o - 2P$$

$$= P_o - 2(P_t - P_o)$$

$$= P_o - 2P_t + 2P_o$$

$$= 3P_o - 2P_t$$

This $(N_2O_5)_0 \propto P_0$ $(N_2O_5)_t \propto 3P_0 - 2P_t$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{(R)_0}{(R)}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{(N_2O_5)_0}{(N_2O_5)_t}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t}$$

$$P_0 = 0.5 \text{ atm}$$

$$P_t = 0.512 \text{ atm}$$

$$K = \frac{2.303}{100} \log \frac{0.5}{3 \times 0.5 - 2 \times 0.512}$$

$$K = \frac{2.303}{100} \log \frac{0.5}{1.5 - 1.024}$$

$$K = 0.02303 \log \frac{0.5}{0.476}$$

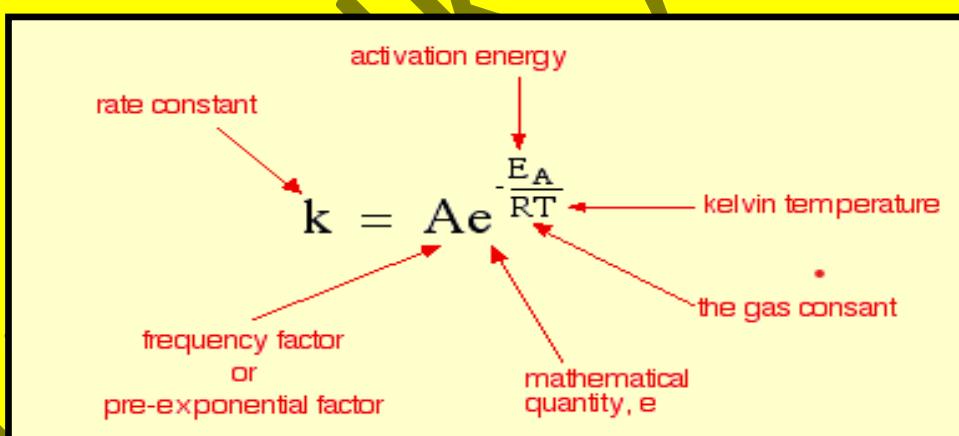
$$K = 0.02303 \log 1.050$$

$$K = 0.02303 \times 0.0212$$

$$K = 0.000488$$

$$K = 4.88 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

➤ आर्रेनियस समीकरण (Arrhenius equation) :-



A = आर्रेनियस गुणांक का आवृति गुणक या पूर्वचरघातांकी गुणक

K = वेग स्थिरांक, $E_a =$ सक्रियण ऊर्जा

R = गैस स्थिरांक, T = ताप

➤ आर्रेनियस समी. से $\log K$ एवं $\frac{1}{T}$ के मध्य संबंध (Relation between the log K and $\frac{1}{T}$ of arrehenius equation) :-

आर्रेनियस समीकरण से

$$K = Ae - \frac{Ea}{RT} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

समी. के दोनों तरफ प्राकृतिक लघुगणक करने पर

$$\ln K = \ln \left(Ae - \frac{Ea}{RT} \right)$$

$$\ln K = \ln A + \ln e - \frac{Ea}{RT} \quad (\therefore \text{Logmn} = \text{logm} + \text{logn})$$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \ln e \quad (\therefore \text{logm}^n = n \text{logm})$$

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (\therefore \ln_e e = 1)$$

$$\frac{Ea}{RT} = \ln A - \ln K$$

$$\frac{Ea}{RT} = \ln \frac{A}{K}$$

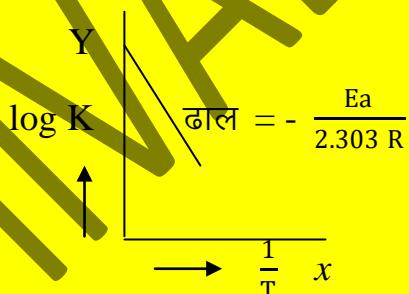
$$\frac{Ea}{RT} = 2.303 \log \frac{A}{K}$$

$$\frac{Ea}{2.303 RT} = \log \frac{A}{K}$$

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

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

$$y = -m x + c$$



- T_1 एवं T_2 तापमान पर (तापान्तर पर) आर्रेनिअस समीकरण (Arrhenius equation for T_1 & T_2 temp. (temp. difference) :-

$$\text{आर्रेनिअस समी. } K = Ae - \frac{Ea}{RT} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

दोनों तरफ प्राकृतिक लघुगणक करने पर

$$\ln K = \ln A + \ln e - \frac{Ea}{RT}$$

$$E_a = 18231.4 \text{ J}$$

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

$T_1 = 298\text{K}$	$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$
$T_2 = 298 + 10 = 308\text{K}$	$\log \frac{2K}{K} = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \left(\frac{308 - 298}{308 \times 298} \right)$
$K_1 = K$	$\log 2 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \times \frac{10}{308 \times 298}$
$K_2 = 2K$	$.3010 = \frac{E_a}{2.303 \times 8.314} \times \frac{10}{300 \times 298}$

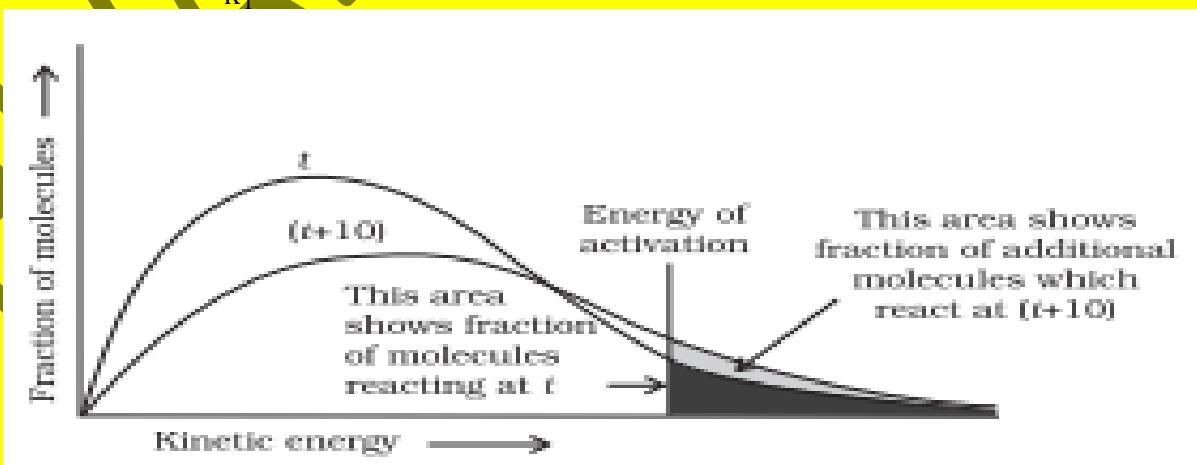
$$R = 8.314 \text{ J}\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_a = ?$$

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{.3010 \times 2.303 \times 8.314 \times 308 \times 298}{10} \\ E_a &= \frac{.693 \times 8.314 \times 308 \times 298}{10} \\ &= \frac{5.7616 \times 91784}{10} = \frac{528822.69}{10} \\ &= 52882.26 \text{ Jmol}^{-1} \\ E_a &= 52.9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

- अधिकतर अभिक्रियाओं के लिए अभि. वेग ताप में प्रत्येक 10°C की वृद्धि करने पर दो से तीन गुना बढ़ जाता है। वृद्धि कारक की यह दर ताप गुणांक कहलाती है।

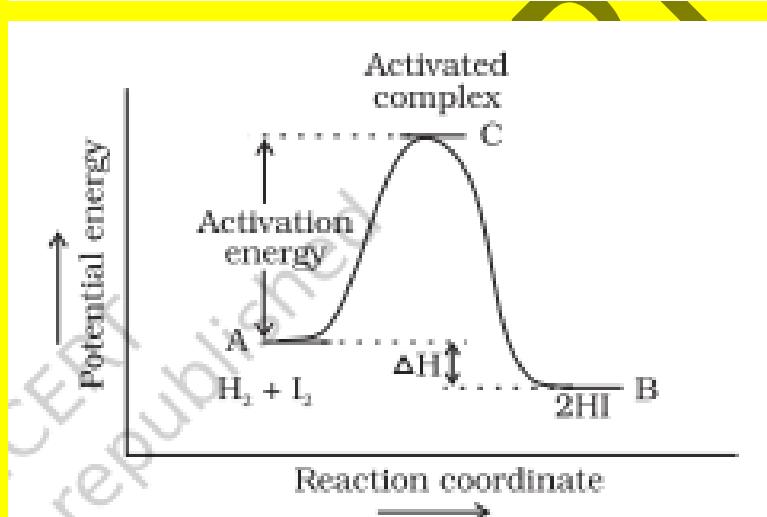
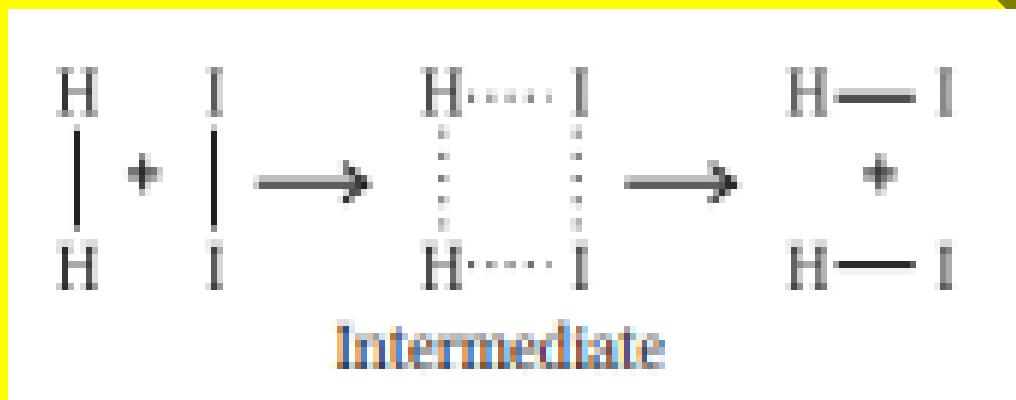
$$\text{ताप गुणांक} = \frac{K_T + 10}{K_T} = 2 \text{ से } 3$$



➤ सक्रियण ऊर्जा की धारणा :-



यह अभिक्रिया केवल तभी घटित हो सकती है जब हाइड्रोजन का एक अणु तथा आयोडीन का एक अणु की संघट्ट पर मध्यवर्ती बनता है इस मध्यवर्ती का अस्तित्व कम समय के लिए होता है तथा फिर अपघटित होकर दो अणु हाइड्रोजन आयोडाइड बनाता है।

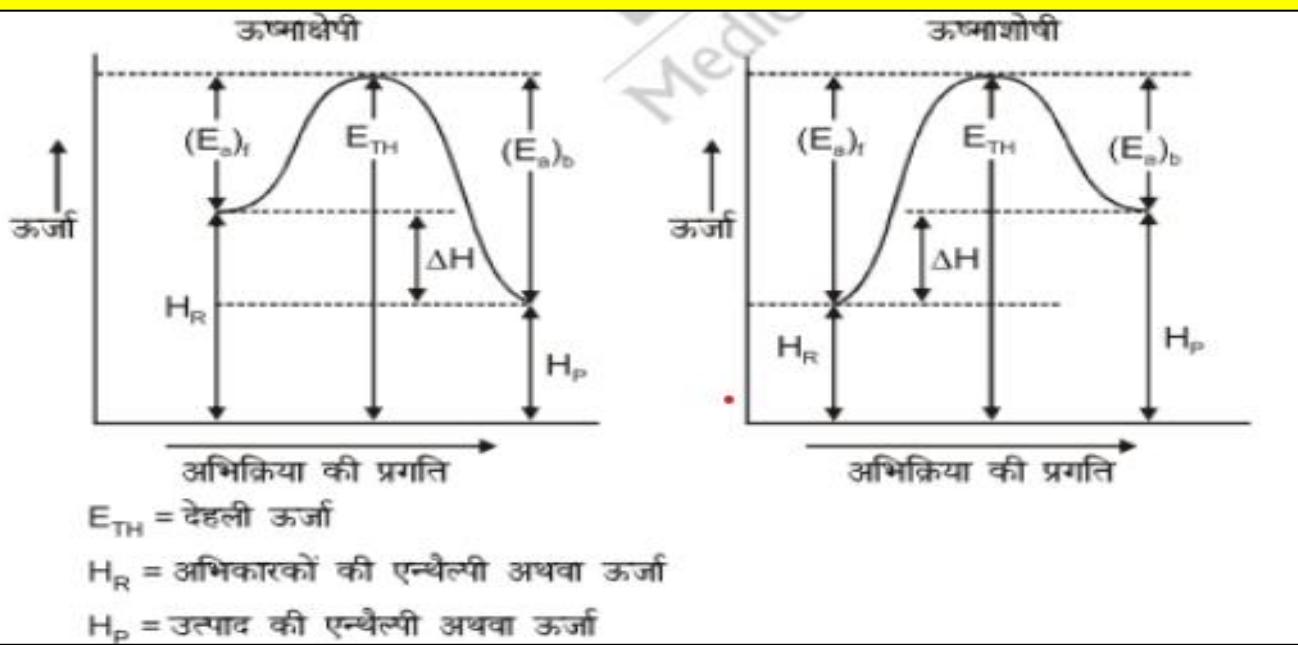


इस मध्यवर्ती अर्थात् संक्रियत संकुल (c) बनाने के लिए आवश्यक ऊर्जा सक्रियण ऊर्जा कहलाती है।

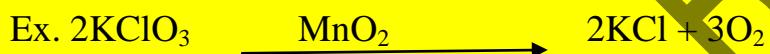
$(E_a)_f$ = अग्र अभि. के लिए सक्रियण ऊर्जा

$(E_a)_b$ = पश्च अभि. के लिए सक्रियण ऊर्जा

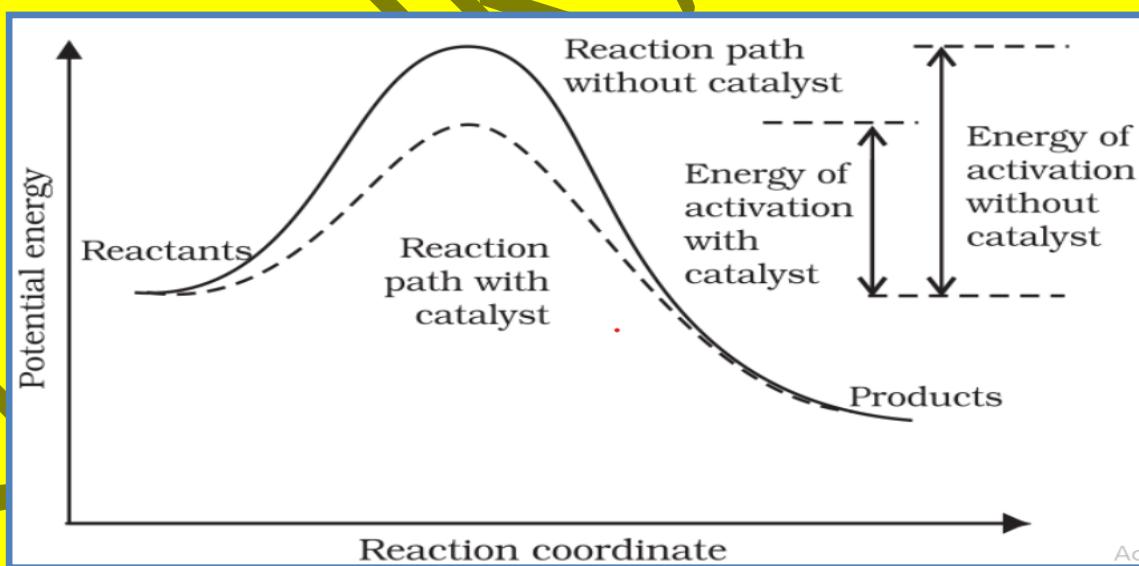
ऊर्जा की न्यूनतम मात्रा जो टकराने वाले अणुओं के पास रासायनिक अभि. को सम्पन्न करने के लिए आवश्यक होती है। देहली ऊर्जा कहलाती है।



उत्प्रेरक का प्रभाव (Effect of catalyst) :- उत्प्रेरक वह पदार्थ है जिसमें स्वयं स्थायी रासायनिक परिवर्तन हुए बिना यह अभि. के वेग को बढ़ाता है।



जब मिलाया गया पदार्थ अभि. की दर को कम करता है तो उत्प्रेरक शब्द का प्रयोग नहीं करना चाहिए, पदार्थ को तब **निरोधक (Inhibitor)** कहते हैं।



- ❖ सक्रियण ऊर्जा का मान जितना कम होगा अभि. का वेग उतना अधिक होगा।
- ❖ उत्प्रेरक, अभि. की गिब्ज ऊर्जा (ΔG) में बदलाव नहीं करता।
- ❖ स्वतः प्रवर्तित अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करता है परन्तु स्वतः अप्रवर्तित अभि. को उत्प्रेरित नहीं करता।

