

रासायनिक बलगतिकी

प्रस्तावना : ज्ञा गतिकी में हम यह अध्ययन कर चुके हैं कि अभिक्रिया घटित होती है या नहीं होती है तो इसे किस सीमा तक घटित करा सकते हैं। इस अध्याय (रासायनिक बलगतिकी) में हम अध्ययन करेंगे कि एक रासायनिक अभिक्रिया कितनी तेजी से होती है तथा कौन-कौन से कारक इस रासायनिक अभिक्रिया को प्रभावित करते हैं वह परिसिद्धि कैसे बनाई जाए ताकि न्यूनतम समय में अधिकतम दक्षता प्राप्त की जा सके, इस अध्याय का अंतिम भाग रासायनिक अभिक्रिया तथा उत्प्रेरक के प्रयोग को बताता है।

रासायनिक अभिक्रिया का वेग / दर: किसी रासायनिक अभिक्रिया का वेग उसके अभिकारक अथवा उत्पादों की सांद्रता में प्रति इकाई समय में होने वाले परिवर्तन को कहते हैं।

$$\text{वेग} = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{\text{मोल}/\text{लीटर}}{\text{सैकण्ड}} = \text{मोल लीटर}^{-1} \text{ समय}^{-1} = \text{मोल डीसी मीटर}^{-3} \text{ समय}^{-1}$$

अभिक्रिया के वेग को इस प्रकार से प्रदर्शित किया जाता है कि अन्ततः यह धनात्मक संख्या निकले।

रासायनिक अभिक्रिया के वेग के प्रकार:

एक अभिक्रिया $R \longrightarrow P$ के लिए

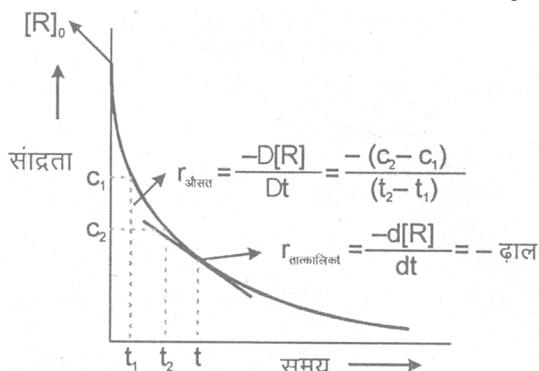
$$\text{औरस वेग} = \frac{\text{सांद्रता में कुल परिवर्तन}}{\text{लिया गया कुल समय}}$$

अभिक्रिया का तात्कालिक वेग — किसी निश्चित समय (क्षण) पर अभिक्रिया का वेग :

$$R_{\text{तात्कालिक}} = \lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta c}{\Delta t} \right] = \frac{dc}{dt} = \frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$$

सांद्रता और समय के मध्य आरेखित वक्र की सहायता से तात्कालिक वेग ज्ञात किया जा सकता है।

प्रारम्भिक वेग : तात्कालिक वेग में 't = 0' पर वेग को प्रारम्भिक वेग कहते हैं। [t = 0 पर ढाल पर स्पर्श रेखा]



अभिक्रिया में पाई जाने वाली विभिन्न प्रजातियों के अभिक्रिया वेग के मध्य संबंध :

अभिक्रिया : $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$

$$N_2 \text{ के लिए अभिक्रिया का वेग} = -\frac{d[N_2]}{dt}$$

$$H_2 \text{ के लिए अभिक्रिया का वेग} = -\frac{d[H_2]}{dt}$$

$$NH_3 \text{ के लिए अभिक्रिया का वेग} = \frac{d[NH_3]}{dt}$$

यह वेग समान नहीं है। अभिक्रिया के वेग को निम्न प्रकार से परिभाषित किया जाता है।

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

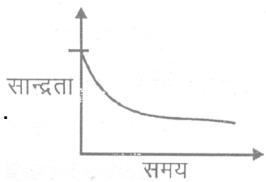
नोट : अभिक्रिया के वेग का मान रससमीकरणमिती स्थिरांक पर निर्भर करता है, जबकि किसी अभिक्रिया में दिये गये दाब, ताप आदि पर किसी प्रजाति के वेग का मान नियत होता है।

रासायनिक अभिक्रियाओं के वेग को प्रभावित करने वाले कारक :

1. सांद्रता
2. तापमान
3. अभिकारकों और उत्पादों की प्रकृति
4. उत्प्रेरक
5. विलयन की pH
6. माध्यम का परावैद्युतांक स्थिरांक
7. विकिरण और प्रकाश
8. दाब 9. विद्युतीय और चुम्बकीय क्षेत्र

प्रथम चरण कारक सामान्यतः सभी अभिक्रियाओं के वेग को प्रभावित करते हैं जबकि अन्य कारक कुछ अभिक्रियाओं के लिए विशिष्ट कारक हैं। इन अभिक्रियाओं के कुछ सामान्य उदाहरण निम्न हैं :

1. सांद्रता : हम द्रव अनुपाती नियम के अनुसार जानते हैं कि वेग अभिकारक कि सान्द्रता के समानुपाती होता है इसलिय समय के साथ अभिक्रिया कि इर घटती है क्योंकि सान्द्रता घटती है।



2. तापमान :

3. अभिकारकों और उत्पदों की प्रकृति :

(a) अभिकारक कि भौतिक अवस्था

गैसीय अवस्था > द्रव अवस्था > ठोस अवस्था
 अभिक्रिया कि दर का घटता क्रम

(b) अभिकारक का भौतिक आकार : अभिकारक के कणों का आकार घटता है अभिक्रिया कि दर बढ़ती है क्योंकि पृष्ठ क्षैत्रफल बढ़ता है।

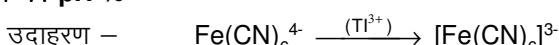
(c) अभिकारकों की रासायनिक प्रकृति :

- यदि अधिक बन्ध टूटते हैं। तो अभिक्रिया दर मन्द हो जायेगी।
- इस प्रकार बन्ध ऊर्जा होती तो अभिक्रिया दर कम हो जायेगी।

4. उत्प्रेरक :

- धनात्मक उत्प्रेरक की उपस्थिति सक्रियण ऊर्जा को कम कर अभिक्रिया इर को बढ़ाती है।
- ऋणात्मक उत्प्रेरक की उपस्थिति सक्रियण ऊर्जा को बढ़ाती है तथा अभिक्रिया दर को घटाती है।

5 विलयन की pH %



इस अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया का वेग केवल अस्तीय माध्यम में ही ज्ञात किया जा सकता है क्षारीय माध्यम में नहीं।

6. माध्यम का परावैद्युतांक स्थिरांक :

माध्यम का परावैद्युतांक स्थिरांक : माध्यम के परावैद्युतांक स्थिरांक का मान ज्यादा होने पर अभिक्रिया का वेग केवल आयनिक अभिक्रियाओं को प्रभावित करता है।

7. विकिरण और प्रकाश : प्रकाश रासायनिक अभिक्रियाओं के लिए विकिरण की आवश्यकता होती है।

8. दाब : गैसीय अभिक्रियाओं के लिए दाब महत्वपूर्ण घटक है।

9. विद्युतीय और चुम्बकीय क्षेत्र : यदि अभिक्रियाओं में ध्रुवीय अनु है तो विद्युतीय और चुम्बकीय क्षेत्र वेग निर्धारक घटक है।

वेग नियम (अभिक्रिया के वेग की अभिकारक की सांद्रता पर निर्भरता)

अभिक्रिया के वेग का प्रदर्शन अभिकारक की सांद्रता के संदर्भ में करने पर इसे वेग नियम कहते हैं इसे केवल प्रायौगिक तौर पर स्थापित किया जा सकता है सामान्यतः वेग नियम को प्रदर्शित नहीं किया जा सकता है और जब एक ही अभिक्रिया को अलग-अलग परिस्थितियों में किया जाता है तो इसका मान अलग-अलग होता है लेकिन अधिक संख्या में अभिक्रियाएं शुद्ध अभिकारक से प्रारम्भ होती हैं तो हम सामान्य वेग नियम प्राप्त होता है, इन अभिक्रियाओं के लिए

$$\text{वेग} \propto (\text{सांद्रता})^{\text{कोटि}}$$

$$\text{वेग} = K (\text{सांद्रता})^{\text{कोटि}} \quad -\text{अवकलित वेग समीकरण या वेग प्रदर्शन}$$

यहाँ K = वेग नियतांक = विशिष्ट अभिक्रिया वेग = अभिक्रिया का वेग जब सान्द्रता इकाई है।

K की इकाई = $(\text{सांद्रता})^{1-\text{कोटि}} \text{ समय}^{-1}$

नोट : किसी दी गयी अभिक्रिया के लिए K का मान नियत रहता है। यह केवल ताप पर निर्भर करता है।

अभिक्रिया की कोटि:

मानाकि अभिक्रिया $m_1 A + m_2 B \longrightarrow$ उत्पादों

प्रायोगिक रूप से हमें ज्ञात होता है कि

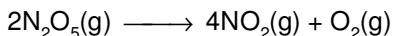
$$R \propto [A]^p [B]^q$$

यहाँ $p ; m_1$ के बराबर या बराबर नहीं भी हो सकता है $q ; m_2$ के बराबर या बराबर नहीं भी हो सकता है।

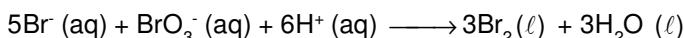
p अभिकारक A के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि है और q अभिकारक B के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि है, और कुल अभिक्रिया की कोटि $(p+q)$ है।

नोट : अभिक्रिया की कोटि शून्य या पूर्णांक, भिन्नांक अंकों में हो सकती है और यह किसी एक अभिकारक के लिए ऋणात्मक हो सकती है किसी भी अभिक्रिया के लिए पूर्ण अभिक्रिया की कोटि ऋणात्मक नहीं हो सकती है।

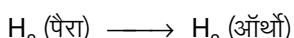
निम्न उदाहरण के लिए अभिक्रिया की कोटि के विभिन्न मान होते हैं।



$$\text{वेग नियम} = \text{वेग} = K[N_2O_5]^1 \quad \text{कोटि} = 1$$



$$\text{वेग} = L[Br] [BrO_3^-] [H^+]^2 \quad \text{कोटि} = 1 + 1 + 2 = 4$$



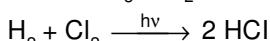
$$\text{वेग} = K[H_2(\text{पैरा})]^{3/2} \quad \text{कोटि} = 3/2$$



$$\text{वेग} = K[NO_2]^2 [CO]^0 \quad \text{कोटि} = 2 + 0 = 2$$



$$\text{वेग} = K[O_3]^2 [O_2]^1 \quad \text{कोटि} = 2 - 1 = 1$$



$$\text{वेग} = K[H_2]^0 [Cl_2]^0 \quad \text{कोटि} = 0 + 0 = 0$$

अभिक्रिया (2) एकल पद में नहीं होती है यह संभव नहीं है कि 12 गणु अभिकारक के एक साथ क्रिया में भाग लें, अतः इस प्रकार की अभिक्रियाओं को जटिल अभिक्रिया कहते हैं और यह अभिक्रिया साधारण अभिक्रियाओं के पदों के क्रम में होती है। साधारण अभिक्रियाओं के लिए रससमीकरणमीति नियतांक का योग = अभिक्रिया की कोटि को जटिल अभिक्रियाओं के लिए प्रायोगिक रूप से ज्ञात किया जा सकता है।

समाकलित वेग नियम :

(a) शून्य कोटि अभिक्रिया

शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए

सामान्य वेग नियम : वेग = $K[\text{सान्दर्भता}]^0$ = नियतांक

यदि अभिकारक की प्रारम्भिक सान्दर्भता C_0 तथा समय t पर सान्दर्भता C_t हो तो

$$\text{वेग} = k = \frac{C_0 - C_t}{t} \quad \text{या} \quad k = C_0 - C_t \quad \text{या} \quad C_t = C_0 - kt$$

K की इकाई = वेग की इकाई = mol lit⁻¹ sec⁻¹

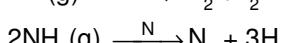
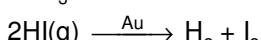
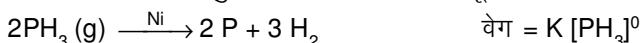
$$\text{पूर्ण होने का समय} = \frac{C_0}{k}$$

$$T_{1/2}(\text{अर्द्ध आयुकाल}) \text{ पर } C_t = \frac{C_0}{2} \quad \text{अतः} \quad kt_{1/2} = \frac{C_0}{2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$

$$\therefore t_{1/2} = \infty C_0$$

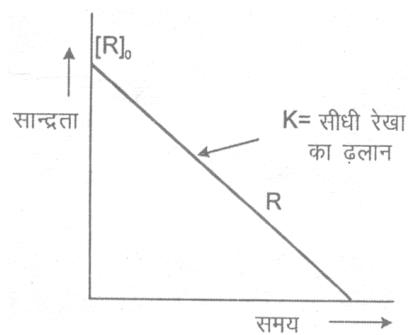
शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए उदाहरण :

सामान्यत गैस का धातु की सतह पर अपघटन शून्य कोटि गतिकी को अनुसरण करता है।



(b) प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ :

(i) प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए



A	→	उत्पाद
सान्द्रता 'a'	0	$t = 0$
'a - x'	$t = 't'$
मानाकि $\frac{dx}{dt} =$ समय t पर अभिक्रिया का वेग		
$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a - x)^1$ या $\frac{dx}{a - x} = k dt.$		

$$\text{हल करने पर } t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a - x}$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C_t}$$

$$\text{झीलहेमी सूत्र : } kt = \ln \frac{a}{a - x} = \ln \frac{C_0}{C_t} \quad \text{या} \quad \ln \frac{C_0}{C_t} = Kt = \ln \frac{C_t}{C_0} = -Kt$$

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

$$\text{अन्तराल सूत्र : } K = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{C_1}{C_2}$$

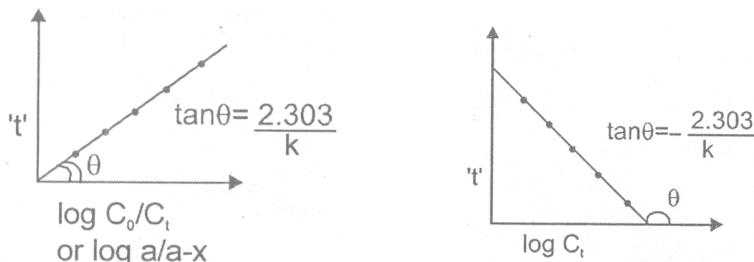
$$\text{अगर प्रथम कोटि की गतिकी को अनुसरण करते हुये प्रदार्थ बढ़ रहा है, तो } k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a + x}{a} \right)$$

a = पदार्थ की प्रारंभिक सान्द्रता; x = समय t के बाद पदार्थ की सान्द्रता

$$\text{अर्द्ध आयुकाल } (t_{1/2})k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{2C_0}{C_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{2.303 \log 2}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

∴ प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए, अर्द्धआयुकाल एक नियत राशि है।

प्रथम कोटि वृद्धि अभिक्रिया आरेख प्रदर्शन :



वृद्धि अभिक्रिया लेने पर

समय जनसंख्या (या कॉलोनी)

$$0 \qquad \qquad a \\ t = t \qquad \qquad (a + x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a + x) \text{ or } \frac{dx}{(a + x)} = k dt$$

समाकलीत करने पर

$$\log_e (a + x) = kt + C$$

$$\text{at } t = 0 ; x = 0 \Rightarrow C = \log_e a$$

$$It = -\log_e \frac{a}{(a + x)} \quad \text{or} \quad k = -\frac{2.303}{t} \log_{10} \left(\frac{a}{(a + x)} \right)$$

$$\text{or} \quad k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left(\frac{a + x}{a} \right)$$

अनुवांशिकी समय :

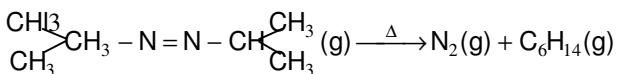
$$\text{At } t = \text{अनुवांशिकी समय}, x = a$$

$$\text{तब } \therefore t = \frac{0.693}{K}$$

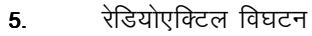
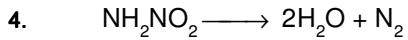
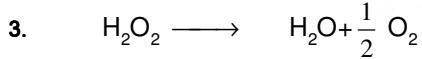
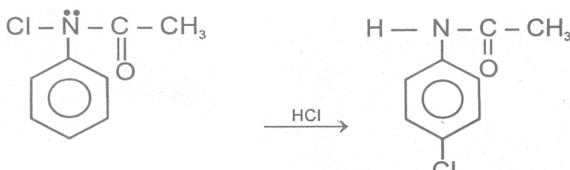
$$k = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left(\frac{a+x}{a} \right)$$

प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए उदाहरण :

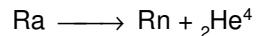
1. ऐजोआइसो प्रोपेन का वियोजन



2. N - क्लोरो एसीटेनिलाइड का p- क्लोरोएसीटेनिलाइड में परिवर्तन :



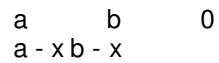
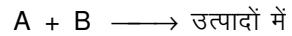
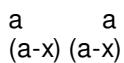
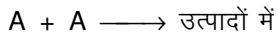
226 222



88 86

(c) द्वितीय कोटि की अभिक्रिया :

द्वितीय कोटि की अभिक्रिया दो प्रकार की होती है।



$$\therefore \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

$$\Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} \int k dt$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{-1}{(a-x)} \right)_0^x = kt$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = kt$$

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

(d) छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया:

यदि किसी अभिक्रिया को आधिक्य में लिया जो तो एक द्वितीय कोटि (या उच्च कोटि) की अभिक्रिया को प्रथम कोटि की अभिक्रिया में परिवर्तित किया जा सकता है। इस प्रकार प्रथम कोटि की अभिक्रिया को छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया कहते हैं।

∴ अभिक्रिया $A + B \longrightarrow$ उत्पादों [वेग = $K[A]^1 [B]^1$]

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

यदि 'B' को आधिक्य में लिया जाता है $b >> a$.

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

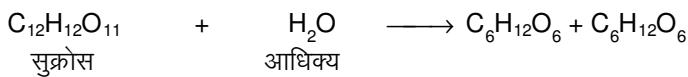
∴ 'b' अत्यधिक होने पर इसे स्थिर मानने पर

$$\Rightarrow kb = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \Rightarrow k' = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

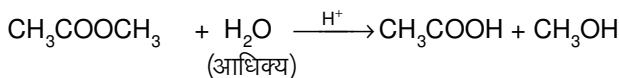
k' छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए उदाहरण :

छद्म प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए उदाहरण :

(a) गन्ने की शर्करा का जल अपघटन

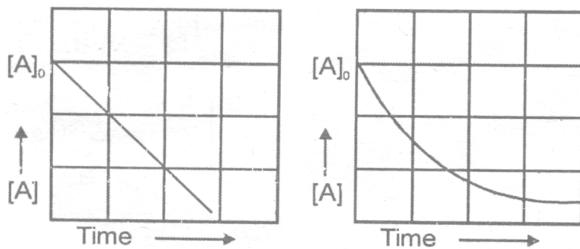


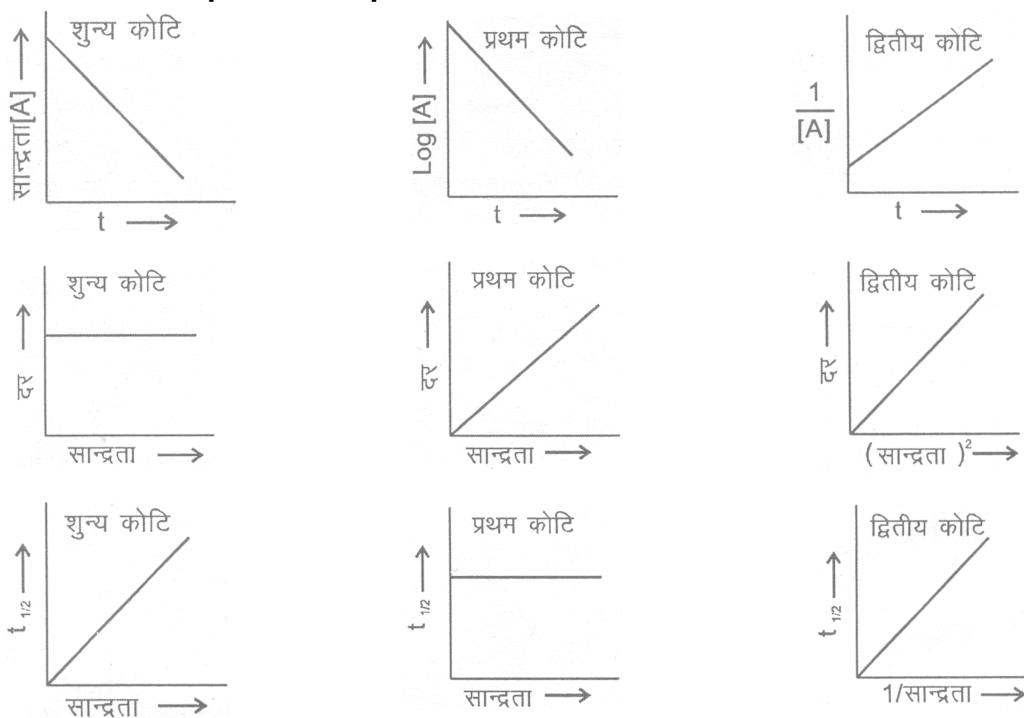
(b) एस्टर का जल अपघटन



टेबल : प्रथम तथा द्वितीय कोटि की अभिक्रिया A \longrightarrow उत्पाद के अभिलक्षण

	शून्य कोटि	प्रथम कोटि	द्वितीय कोटि	n^{th} कोटि
अवकलित नियम	$\frac{-\Delta A}{\Delta t} = k[A]^0$	$-\frac{\Delta A}{\Delta t} = k[A]$	$-\frac{\Delta [A]}{\Delta t} = k[A]^2$	$-\frac{\Delta A}{\Delta t} = k[A]^n$
समाकलित दर नियम	$[A]_t = [A]_0 - kt$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{(A_t)^{n-1}} - \frac{1}{(A_0)^{n-1}}$
रेखिय वक्र	$[A]_t$ तथा t	$[A]$ तथा t में	$\frac{1}{[A]}$ तथा t	$\frac{1}{(A_t)^{n-1}}$ तथा t
अर्ध आयु	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ ([A] ₀ पर निर्भर है)	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ ([A] ₀ पर निर्भर नहीं है)	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ ([A] ₀ पर निर्भर है)	$t_{1/2} \propto \frac{1}{(A_0)^{n-1}}$





अभिक्रिया की कोटि निर्धारण की विधियाँ :

(a) प्रारम्भिक वेग विधि :

- इस विधि में एक प्रारम्भिक वेग में एक अभिकारक की सान्द्रता को परिवर्तित कर अन्य को स्थिर रखकर ज्ञात किया जाता है।

$$r = k [A]^a [B]^b [C]^c \quad \text{यदि} \quad [B] = \text{नियत} \\ [C] = \text{नियत}$$

अतः A की दो विभिन्न प्रारम्भिक सान्द्रताओं के लिए

$$r_{0_1} = k[A_0]_1^a \quad \Rightarrow \quad \frac{r_{0_1}}{r_{0_2}} = \left(\frac{[A_0]_1}{[A_0]_2} \right)^a$$

$$r_{0_2} = k[A_0]_2^a$$

$$\text{अतः} \quad a = \frac{\log(r_{0_1}/r_{0_2})}{\log([A_0]_1/[A_0]_2)}$$

(b) समाकलित वेग नियम विधि :

(c) अर्द्ध आयु की विधि :

यह पाया गया है कि विभिन्न कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्द्ध आयु अभिक्रिया के प्रारम्भिक वेग पर विभिन्नता से निर्भर करती है।

$$n^{\text{th}} \text{ कोटि की अभिक्रिया के लिए} \quad t_{1/2} \propto \frac{1}{[R_0]^{n-1}}$$

$$\frac{t_{1/2}}{t_{1/2}} = \frac{(R_0)^{n-1}}{(R_0)^{n-1}}$$

(d) ओस्टवॉल्ड पृथक्करण (Isolation) विधि :

यह विधि उन अभिक्रियाओं के लिए उपयोगी है जिनमें अधिक संख्या में अभिकारक होते हैं इस विधि में एकाकी सान्द्रता को छोड़कर सभी अभिकारकों की सान्द्रता अत्यधिक आधिक्य में ली जाती है अतः यदि

$$\text{वेग} = k [A]^a [B]^b [C]^c = k_0 [A]^a$$

अब 'a' के मान की गणना पहले वाली विधियों से कर ली जाती है और इसी प्रकार b और c की गणना की ली जाती है।

अभिक्रिया की गति को देखने की विधियाँ :

- (a) **दाब मापन :**
 नियत ताप दाब पर मिश्रण का कुल आयतन मापित कर अथवा निश्चित आयतन तथा आयतन पर कुल दाब की मापित कर गैसीय अभिक्रियाओं की गति देखी जा सकती है। उन अभिक्रियाओं के लिए यह विधि लागू की जा सकती है जिसमें कि गैसों को उत्पादित किया जाता है। इस कारण एक ठोस या द्रव का वियोजन होता है। हम दाब अथवा आयतन को मापित कर एक निश्चित समय पर क्रियाकारक प्रजाति की सांदर्भता के बारे में कुछ जानकारी प्राप्त कर सकते हैं।
- (b) **आयतन मापन :**
 (i) बने हुये उत्पाद का आयतन मापन से अभिक्रिया कि गति देखना।
- (c) **अनुमापन विधि द्वारा :**
 अनुमापन द्वारा किसी समय पर शेष बचे अभिकारक की मात्रा अथवा बनाए गए उत्पाद की मात्रा को प्रेक्षित किया जा सकता है।
- (d) **अभिक्रिया मिश्रण द्वारा बनाए गए प्रकाशिक घूर्णन का मापन कर :**
 यह विधि तब प्रयुक्त की जाती है यदि रासायनिक अभिक्रिया में कम से कम प्रकाशिक रूप से सक्रिय प्रजाति हो।
- अभिकारक अथवा उत्पाद में सक्रिय प्रजाति है।
 यह पाया गया है कि
$$(r_{\infty} - r_0) \propto a$$

$$r_{\infty} - r_t \propto (a - x)$$

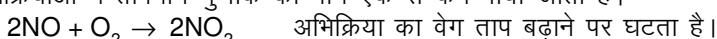
 (a = सान्दर्भता, x = खर्च मात्रा)
 जहाँ r_0, r_t, r_{∞} प्रकाशिक ध्रुवणता का कोण है एवं समय $t = 0, t = t$ तथा $t = \infty$ है।

अभिक्रिया कि गति में ताप का प्रभाव :

प्रारम्भ में ताप का प्रभाव अभिक्रिया के वेग पर तापमान गुणांक के रूप में व्यक्त किया जाता है था जो कि अभिक्रिया के वेग का अनुपात दो अलग अलग तापमान (साधारणतया तापमान 25°C तथा 35°C लिया जाता है) के रूप में परिभाषित था

$$T.C. = \frac{K_t + 10}{K_1} \approx 2t^{0.3} \text{ (अधिकतम अभिक्रियाओं में)}$$

कुछ अभिक्रियाओं में तापमान गुणांक का मान एक से कम पाया जाता है।



परन्तु इस प्रयोग में ताप गुणांक का अध्ययन नहीं किया है इसलिए अभिक्रिया के वेग स्थिरांक पर ताप का प्रभाव एक नये सिद्धान्त के द्वारा दिया जाता है।

अभिक्रिया गतिकी का आरेनियस सिद्धान्त :

आरेनियम ने अभिक्रिया की गति का सिद्धान्त प्रतिपादित किया जो निम्न प्रकार से है—

इसे मैक्स ट्रान्ज तथा विलियम लेविस ने विकसित किया था।

यह गैसों के गतिक सिद्धान्त पर आधारित है।

आरेनियम ने अभिक्रिया दर में सिद्धान्त प्रस्तावित किया जो नीचे दिया है।

- रासायनिक अभिक्रिया अभिकारक अणुओं के टक्कर से होती है। अभिक्रिया मिश्रण के एकाक आयतन में एकांक समय में होने वाली टक्करों कि संख्या को टक्कर आवृति (z) कहते हैं।
- प्रत्येक टक्कर रासायनिक परिवर्तन नहीं देती, वास्तव में उत्पाद प्रभावी टक्कर से बनता है : प्रभावी टक्कर के लिये निम्नलिखित दो अवरोध पार होने चाहिये।

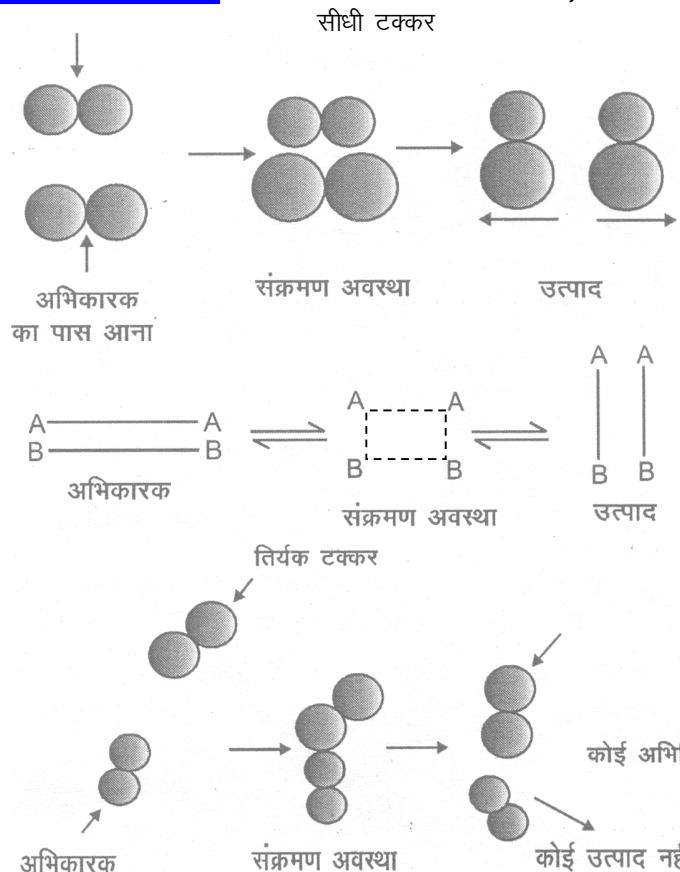
● **ऊर्जा अवरोध –**

ऊर्जा कि वह न्यूनतम मा जो कि टक्कर करने वाले अणु को चाहिये जिससे रासायनिक अभिक्रिया हो जोय देहली ऊर्जा कहते हैं। ‘ऊर्जा की वह न्यूनतम मात्रा जो अभिकारक के अणु को अभिक्रिया में भाग लेने के लिये आवश्यक होती है सक्रियण ऊर्जा (E_a) कहलाती है।’

● **अभिविन्यास अवरोध—**

टक्कर कि प्रभावितता को केवल ऊर्जा से नहीं मापते अभिकारक अणु निश्चित दिशा में टक्कर करने चाहिये तभी प्रभावी टक्कर होगी।

निम्नलिखित चित्र टक्कर के लिये निश्चित दिशा में महत्व को व्याख्या करता है।

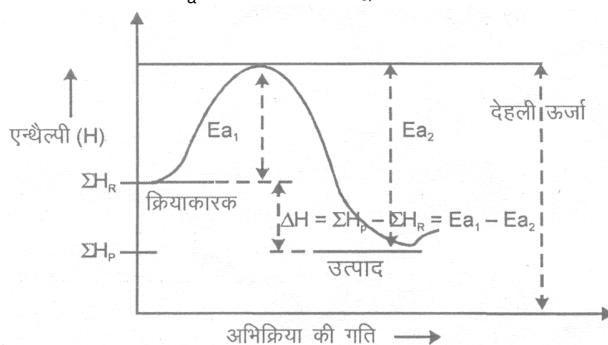


- क्रियाकारक अणुओं के मध्य टक्कर से ही रासायनिक अभिक्रिया सम्पन्न होती है तथा प्रभावी टक्कर के लिए एक न्यूनतम ऊर्जा की आवश्यकता होती है। जिसे अभिक्रिया की देहली ऊर्जा कहते हैं।
- क्रियाकारक अणु जिनकी ऊर्जा देहली ऊर्जा के बराबर या ज्यादा होती है सक्रिय अणु कहलाते हैं तथा जिनकी ऊर्जा देहली ऊर्जा से कम होती है अक्रिय अणु कहलाते हैं।
- एक दिये गये ताप पर अक्रिय तथा अक्रिय अणुओं के मध्य एक गति साम्य उपरिथित होता है। अक्रिय से सक्रिय अणु का रूपातन्त्रण, ऊष्माक्षेपी होता है तथा तापमान बढ़ने से सक्रिय अणुओं की संख्या बढ़ेगी तथा अभिक्रिया की गति भी बढ़ेगी। अक्रिय अणु \rightleftharpoons सक्रिय अणु $\Delta H = +ve$
- सक्रियण ऊर्जा की अभिधारणा (E_a)
 - क्रियाकारक अणुओं के लिए आवश्यक अतिरिक्त ऊर्जा ताकि इनके बीच पारस्परित टक्कर द्वारा बंध का वियोजन हो सके। इस ऊर्जा को ही अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कहते हैं। (यह देहली ऊर्जा से कम होती है) इसे E_a से व्यक्त करते हैं। अतः

$$E_a = \text{देहली ऊर्जा} - \text{वास्तविक औसत ऊर्जा}$$

$$E_a = \text{का मात्रक किलोकैलोरी मोल}^{-1} \text{ या किलो जूल मोल}^{-1}$$

- अभिक्रिया की गति के लिए आरेनियम सिद्धान्त की आवश्यकता इसलिये है क्योंकि क्रियाकारक तथा उत्पाद के अभिक्रिया के होने के लिए क्रियात्मक अणुओं में अवरोध को पार करना होता है जो कि यह टक्करों द्वारा होता है। ऊर्जा अवरोध या E_a को निम्न ग्राफ द्वारा समझाया जा सकता है।



ΣH_R = क्रियाकारक की एन्थैल्पी का योग

ΣH_p = उत्पाद की एन्थैल्पी का योग

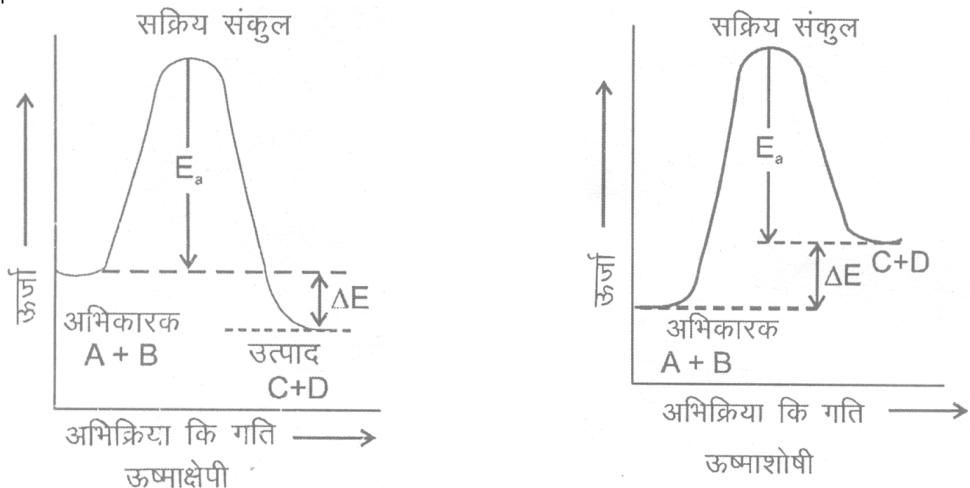
ΔH = अभिक्रिया के दौरान एन्थैल्पी परिवर्तन

Ea_1 = अग्र अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा

Ea_2 = पश्च अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा

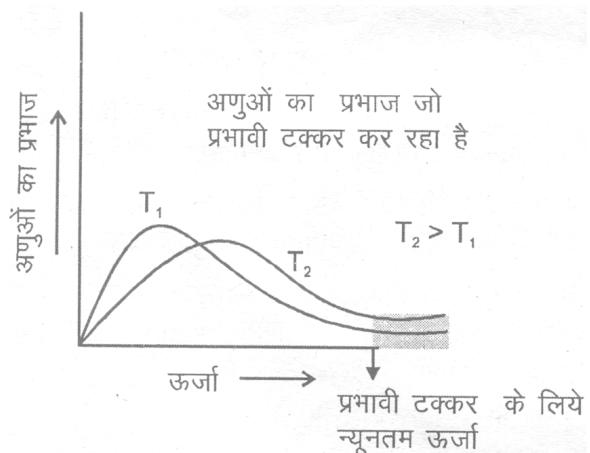
ऊपर दिये गये चित्र से यह निष्कर्ष निकलता है कि उष्माक्षेपी अभिक्रिया के लिए न्यूनतम सक्रियण ऊर्जा शून्य होती है जबकि किसी उष्माशोषी अभिक्रिया के लिए न्यूनतम सक्रियण ऊर्जा ΔH होती है।

ऊर्जा अवरोध की ऊँचाई जितनी ज्यादा होगी सक्रियण ऊर्जा भी उतनी ज्यादा होगी। तथा दिए गए ताप अभिक्रिया की गति धीमी होगी।



किसी अभिक्रिया की गति = टक्करों की आवृत्ति \times कुल प्रभावल टक्करों का अंश जब अणुओं की गतिज ऊर्जा E_a के बराबर अथवा ज्यादा हो टक्कर आवृत्ति, टक्करों की संख्या प्रति आयतन प्रति इकाई समय में होती है। इसे 'Z' से व्यक्त करते हैं। 'Z' \sqrt{T} के समानुपाती होता है। प्रति 10°C ताप वृद्धि से कुल प्रभावी टक्करों की संख्या तथा अभिक्रिया की गति बढ़ती है। एक अभिक्रिया के साम्यावस्था स्थिरांक की ताप पर निर्भरता वान्ट हॉफ के ऊष्मागतिकी समीकरण से निम्न प्रकार दी गई है।

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$



यदि k_1 तथा k_2 क्रमशः अग्र अभिक्रिया तथा पश्च अभिक्रिया नियतांक हैं तब $K_p = k_1/k_2$, $\Delta H = E_{a_1} - E_{a_2}$ इन्हैं। उपरोक्त समीकरण में रखने पर $\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_{a_1}}{RT^2} - \frac{E_{a_2}}{RT^2}$ इन्हैं। दो भागों में तोड़ने पर

$\frac{d \ln k_1}{dt} = \frac{E_{a_1}}{RT^2} +$ अग्र अभिक्रिया नियतांक तथा $\frac{d \ln k_2}{dt} = \frac{E_{a_2}}{RT^2} +$ पश्च अभिक्रिया नियतांक आरेनियम ने गति नियतांक की ताप पर निर्भरता के लिए निम्न व्यंजक दिया।

$$\text{आरेनियस समीकरण } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{T^2}$$

इस समीकरण से ज्ञात होता है कि गति नियतांक का लघुगणक में ताप में साथ परिवर्तन की दर, सक्रियण ऊर्जा के मापांक पर निर्भर करती है। E_a के अधिक होने पर, गति नियतांक के लघुगणक के ताप के साथ परिवर्तन की दर कम होती है। तथा E_a के कम होने पर ताप के साथ धीरे-धीरे बढ़ती है जबकि अभिक्रिया की गति उच्च E_a के साथ ताप के साथ तेजी से बढ़ती है तथा गति नियतांक का लघुगणक ताप के साथ घटता जाता है।

E_a को नियत मानकर अभिक्रिया को समाकलित करने पर

$$\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \text{या} \quad \ln \frac{k}{A} = \frac{E_a}{RT} \quad \text{या} \quad k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

यह अरेनियत समीकरण का समाकलित रूप है। A को पूर्व-प्रति लघुगणक पद अथवा आवृति गुणांक अथवा टक्कर आवृति कहते हैं। यह दी गई समीकरण के लिए एक नियतांक होता है। इस समीकरण से ज्ञात होता है कि $T \rightarrow \infty, k \rightarrow A$ अर्थात् अनन्त ताप पर गति नियतांक, टक्कर आवृति A के बराबर होती है। गति नियतांक, ताप के साथ बढ़ता है जाता है। जब T अनन्त होता है। तो k उच्चतम होता है। अर्थात् एक अभिक्रिया का उच्चतम गति नियतांक A होता है।

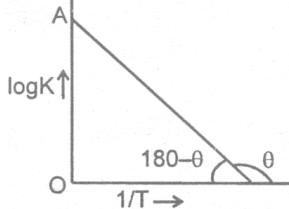
प्रति लघुगणक पद $e^{-E_a/RT}$ कुल अणुओं का अंश परिकलित करता है एक सक्रियत अवस्था में अथवा कुल प्रभावी टक्करों का n_{E_a} तथा n क्रमशः क्रियाकारक के सक्रिया अवस्था में अणु तथा अभिक्रिया पात्र में क्रियाकारक के कुल अणुओं को बताता है तो

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

आरेनियस समीकरण से

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

अतः $\log k$ तथा $\frac{1}{T}$ के मध्य ग्राम एक सीधी रेखा प्राप्त होता है जिसका ढाल $- \frac{E_a}{2.303R}$ है अन्तः खण्ड $\log A$ निम्नानुसार है।



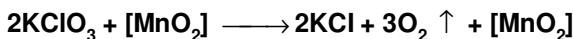
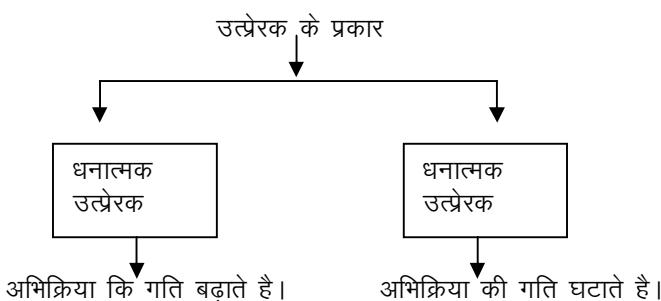
अतः इस ग्राम से E_a तथा A ठीक से ज्ञात हो सकते हैं।
यदि k_1 तथा k_2 , T_1 तथा T_2 ताप पर गति नियतांक हैं तो

$$\log k_1 = -\frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_1} + \log A \quad \text{तथा} \quad \log k_2 = -\frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T_1} + \log A$$

इन्हैं घटाने पर $\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

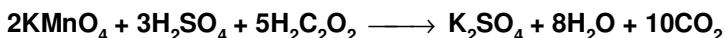
उत्प्रेरक तथा उत्प्रेरण :

उत्प्रेरक एक ऐसा पदार्थ है जो अभिक्रिया की गति को बिना भाग लिये हुए बढ़ाता है। इसे ही उत्प्रेरकण कहते हैं। कुछ ऐसे भी उत्प्रेरक हैं जो अभिक्रिया की गति को कम कर देते हैं। इन्हैं ऋणात्मक उत्प्रेरक बहते हैं। उत्प्रेरक सामान्य तथा एक बाह्य पदार्थ है। परन्तु कभी एक उत्पाद एक उत्प्रेरक की तरह कार्य करता है जिसे ख्वः उत्प्रेरक कहते हैं। तथा यह ख्वः उत्प्रेरण कहलाता है। $KClO_3$ का तापीय वियोजन MnO_2 की उपस्थिति से त्वरित होता है। अतः MnO_2 उत्प्रेरक का कार्य करता है।



अभिक्रिया के अन्त में MnO_2 समान घटक तथा द्रव्यमान में प्राप्त हो जाता है।

ऑक्जेलिक अम्ल में परमैग्नेट अनुमापन के प्रारम्भ में परमैग्नेट विलयन का रंग हल्का होता है। परन्तु कुछ समय बाद रंग गहरा हो जाता है। ऐसा $MnSO_4$ के बनने के कारण होता है। जो कि अभिक्रिया के उत्प्रेरक का कार्य करता है। अतः $MnSO_4$ इस अभिक्रिया एक ख्वः उत्प्रेरक है।



उत्प्रेरक के सामान्य गुणधर्म :

- उत्प्रेरक अभिक्रिया का प्रारम्भन नहीं करता यह इसे केवल इसको तीव्र कर देता है।
- उत्प्रेरक की एक अल्प मात्रा अभिक्रिया को उत्प्रेरित करती है।
- एक उत्प्रेरक साम्यावस्था को बदल नहीं सकता अर्थात् साम्यावस्था का मान और ΔG^0 का मान । यह केवल साम्यावस्था को प्राप्त करने में लगे समय को कम कर देता है अर्थात् एक उत्क्रमणीय अभिक्रिया में यदि उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में 75% तक पूर्ण होता है साम्यावस्था प्राप्त करने में 20 मिनट लगते हैं तो उत्प्रेरक की उपस्थिति में यह समय 20 मिनट से कम होगा।
- एक उत्प्रेरक अभिक्रिया को एक दूसरे रास्ते से सम्पन्न करता है जहाँ ऊर्जा अवरोध एक निम्नतम ऊँचाई का होता है तथा E_a का मान कम हो जाता है। यह उत्प्रेरक का सक्रियण ऊर्जा को कम करने का गुण है।

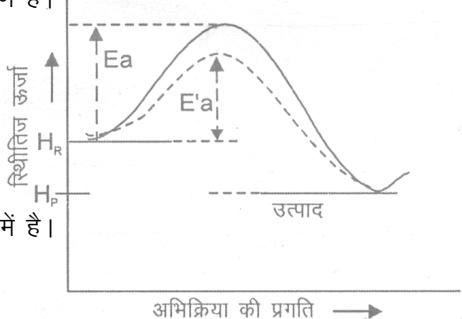
E_a = उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में सक्रियण ऊर्जा

E'_a = उत्प्रेरक की उपस्थिति में सक्रियण ऊर्जा

$E_a - E'_a$ = उत्प्रेरक द्वारा सक्रियण ऊर्जा में कमी

एक दिए ताप T पर यदि k और $k_{\text{उत्प्रेरक}}$ अभिक्रिया की गति के नियतांक हैं

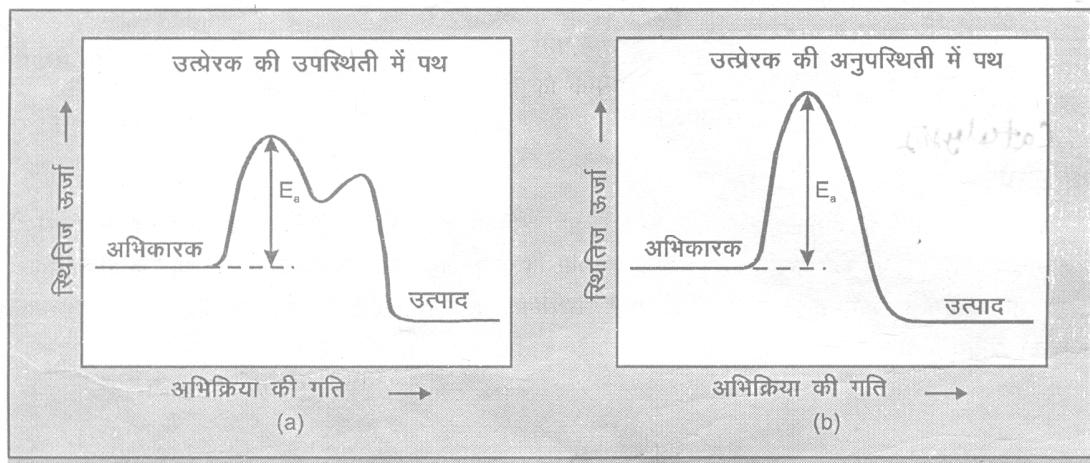
तथा E_a और E'_a सक्रियण ऊर्जा क्रमशः उत्प्रेरक की अनुपस्थिति एवं उपस्थिति में हैं।



अतः $E_a - E'_a$ धनात्मक है एक दिये गए ताप पर $k_{\text{उत्प्रेरक}} > k$ अनुपात $\frac{k_{\text{उत्प्रेरक}}}{k}$ अभिक्रिया की गति में कितनी गुना वृद्धि होगी एक उत्प्रेरक द्वारा यह बताया जाता है।

T_1 ताप पर अभिक्रिया की गति को उत्प्रेरक की उपस्थिति की गति के बराबर करने पर यह ताप T_2 हो जाता है।

$$e^{-E'_a/RT_1} = e^{-E_a/RT_2} \quad \text{या} \quad \frac{E'_a}{T_1} = \frac{E_a}{T_2}$$



उपयुक्त क्रियाविधि द्वारा वेग नियतांक का सत्यापन :

आण्विकता तथा कोटि :

एक अवयवी पद में क्रिया करने वाले अणुओं की संख्या अवयवी अभिक्रिया की आण्विकता कहलाती है। केवल अवयवी अभिक्रियाओं के लिए आण्विकता परिभाषित होती है तथा सम्पूर्ण अभिक्रिया को व्यक्त करने के लिए लागू नहीं होती है। जिसमें कि एक से अधिक क्रियाएँ होती हैं। किसी भी अवयवी अभिक्रिया में तीन से अधिक अणु नहीं होते, क्योंकि तीन से अधिक अणुओं में टकराने की सम्भावना बहुत कम होती है।

किसी अवयवी अभिक्रिया के लिए वेग नियम



$$\text{वेग} = k[A]^a [B]^b \quad \text{जहाँ } a + b = 1, 2 \text{ या } 3.$$

किसी अवयवी अभिक्रिया में वेग नियम की कोटि, क्रियाकारक के गुणांक के बराबर होती है।

जबकि कोटि जटिलता व अवयवी अभिक्रियाओं के लिए परिभाषित होती है तथा हमेशा इसे प्रयोगिक रूप से अभिक्रिया की क्रियाविधि के धीमे पद को ही अभिक्रिया का वेग निर्धारक पद कहते हैं। किसी विशेष अभिक्रिया के लिये भिन्नांक, पूर्णांक तथा ऋणात्मक होता है।

अभिक्रिया की आण्विकता तथा कोटि में तुलना :

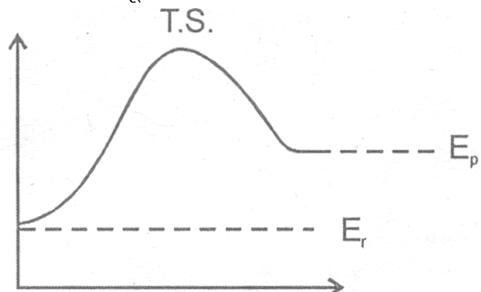
अभिक्रिया की आण्विकता	अभिक्रिया की कोटि
(1) इसे रासायनिक अभिक्रिया में भाग लेने वाले अभिकारक के अणुओं के रूप में परिभाषित किया जाता है। $\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $m = 1$	(1) इसे इर नियम से प्रदर्शित होने वाले सान्द्रता पद कि घातों के योग के रूप में परिभाषित करते हैं। $\text{NH}_4\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Rate} = K[\text{NH}_4\text{NO}_2]$
(2) यह एक पूर्ण संख्या है, यह न तो शून्य औन न ही प्रभाज है।	(2) यह शून्य प्रभाज अथवा पूर्ण संख्या हो सकती है।
(3) यह अभिक्रिया के वेग निर्धारक पद से व्युत्पन्न होती है।	(3) यह दर नियम से व्युत्पन्न होती है।
(4) यह सैद्धान्तिक है।	(4) यह प्रायोगिक है।
(5) अभिक्रिया जिसकी आण्विकता > 4 दुर्लभ है।	(5) अभिक्रिया जिसकी कोटि > 4 दुर्लभ है।
(6) आण्विकता दाब तथा ताप पर निर्भर नहीं करती है।	(6) कोटि दाब तथा ताप पर निर्भर करती है।

अभिक्रिया की क्रियाविधि :

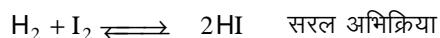
वेग नियम सदैव क्रियात्मक अथवा उत्पाद के पदों में लिया जाता है न कि मध्यवर्ती की सान्द्रता के सन्दर्भ में लिखा जाता है। जटिल अभिक्रिया की क्रियाविधि सदैव इसके अवयवी में लिखी जाती है। अतः प्रत्येक पद की आण्विकता परिभाषित होती है। परन्तु जटिल अभिक्रिया की कुल आण्विकता का कोई अर्थ नहीं है। इसकी गणना निम्नानुसार की जाती है।

● तात्त्विक अभिक्रिया

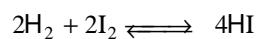
- यह अभिक्रिया बिना मध्यावर्ती के बने एक पद में पूर्ण होती है।



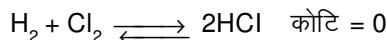
- तात्त्विक अभिक्रिया के लिये आण्विकता अभिक्रिया में अणुओं की संख्या के बराबर होती है जो सक्रिय संकुल बनाता है, जिसमें अणु निश्चित ऊर्जा तथा सही विन्यास के साथ टक्कर करता है।
- यह एक प्राकृतिक संख्या है—
1—एक आण्विक, एक अणु उत्तेजित होता है। 2—द्वि—आण्विक 3—त्रि—आण्विक
- आण्विकता ≤ 3 क्योंकि 4 अथवा 4 से अधिक अणुओं कि सही विन्यास के साथ टक्कर कि प्रायिकता बहुत कम होती है। तात्त्विक अभिक्रिया में केवल एक पद है जोकि वेग निर्धारक पद होता है, इसलिये तात्त्विक अभिक्रिया में कोटि आण्विकता होती है।
- तात्त्विक अभिक्रिया की कोटि अभिकारक के सापेक्ष = अभिक्रिया का रस समीकरणमिति गुणांक



$$\text{दर} = K[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

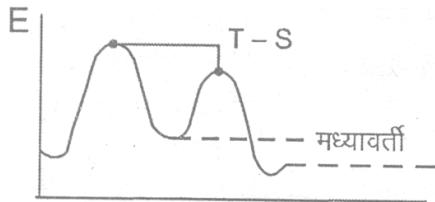


जो अभिक्रिया तात्त्विक अभिक्रिया में किसी संख्या का गुणा करके प्राप्त होगी उसमें तात्त्विक प्राकृति नहीं होगी।



● जटिल अभिक्रिया :

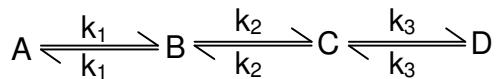
- अभिक्रिया जो दो या अधिक पदों में सम्पन्न होती है अथवा क्रियाविधि होती है। (ताण्डिक अभिक्रिया का अनुक्रम जिससे कोई जटिल अभिक्रिया सम्पन्न होती है)



- जटिल अभिक्रिया में प्रत्येक पद कि क्रियाविधि कि अपनी आण्विकता होगी लेकिन परिणामी अभिक्रिया कि आण्विकता परिभाषित नहीं होगी।
- जटिल अभिक्रिया कि कोटि प्रजाति के सापेक्ष शून्य प्रभाज तथा पूर्ण संख्या के साथ तथ्यात्मक भी हो सकती है।
- अभिक्रिया कि कोटि अथवा दर नियम कि गणना अभिक्रिया कि क्रियाविधि की सहायता से सामान्यतः जिसमं वेग निर्धारक पद यदि दिया है का उपयोग करके करते है।
- दर नियम सदैव अभिकारक उत्पाद अथवा उत्त्रेक की सान्द्रता के रूप में लिखते है, मध्यावर्ती की सान्द्रता के रूप में कभी नहीं लिखते। जटिल अभिक्रिया कि क्रियाविधि सदैव तात्त्विक पद के रूप में लिखते है, इसलिये प्रत्येक पद कि आण्विकता परिभाषित हो जायेगी परिणामी अभिक्रिया की आण्विकता का कोई अर्थ नहीं होता।
- अधिकांश अभिक्रियाओं कि क्रियाविधि कि गणना मुख्यतः निम्न लिखित सन्निकटता के प्रयोग से की जायेगी।

वेग निर्धारक पद का निर्धारण :

वेग निर्धारक पद का (वेग निर्धारक पद सन्निकटता अथवा साम्य सन्निकटता) की सन्निकटता में, अभिक्रिया क्रियाविधि का एक अथवा एक से अधिक उत्क्रमणीय अभिक्रिया में होना माना जाता है जोकि अधिकतम अभिक्रियाओं के दौरान साम्य के निट होती है। जिसके पश्चात अपेक्षाकृत धीमा पद वेग निर्धारक पद लिया जाता है। जिसके फलस्वरूप एक अथवा एक से अधिक तीव्र अभिक्रियाएँ होती है। विशिष्ट परिस्थितियों में वेग निर्धारक पद से पहले कोई साम्य नहीं होता है अथवा वेग निर्धारक पद के पश्चात कोई तीव्र अभिक्रिया नहीं होती है उदाहरण के लिए एक आण्विक (तात्त्विक) अभिक्रिया में निम्न क्रियाविधि ली जाती है।



यहाँ पद 2(B \rightleftharpoons C) को वेग निर्धारक पद माना गया है इस अवधारण जो मान्य करने के लिए हमें $k_{-1} >> k_2$ रखना चाहिए B \rightarrow C के धीमे वेग को B \rightarrow A के साथ तुलना करने पर यह सुनिश्चित होना चाहिए की अधिकतम B के अणु C की ओर न जाकर A ओर जाते है इसलिए यह सुनिश्चित हो की पद (A \rightleftharpoons B) साम्य के सन्निकट होना चाहिए, आगे और हम $k_3 >> k_2$ और $k_3 >> k_{-2}$ रखते है ताकि यह सुनिश्चित हो की पद 2 “बोटलनेक” (bottleneck) की तरह कार्य करता है तथा C से उत्पाद D बहुत तेजी से बनता है वेग निर्धारक पद B \rightarrow C द्वारा सम्पूर्ण वेग को नियन्त्रित किया जाता है। (यह ध्यान देने योग्य बात है कि चूंकि $k_3 >> k_{-2}$ तो वेग सीमांक पद साम्य में नहीं है) चूंकि हम अग्र अभिक्रिया A \rightarrow D के वेग का परीक्षण कर रहे है। इसलिए हमें यह मानना चाहिए कि $k_2[B] >> k_{-2}[C]$ अभिक्रिया के प्रथम अवस्था के दौरान C की सान्द्रता B की तुलना में कम होगी तथा इस स्थिति पर यह रुक जाएगी यद्यपि हम पद दो के लिए उत्क्रमणीय अभिक्रिया को नगण्य मानते है चूंकि वेग निर्धारक पद को अनिवार्य रूप से अनुत्क्रमणीय लिया जाता है यह असुसंगत) है यह दर सीमांक पद के पश्चात होने वाला तेजी से पद उत्क्रमणीय है या नहीं प्रेक्षित वेग नियम केवल साम्य की प्रकृति पर निर्भर करेगा जो कि वेग निर्धारक पद तथा इन पदों पर स्वयं को पूर्व प्रदर्शित करेगी।

k_1 का आपेक्षिक परिमाण की k_2 के साथ तुलना वेग निर्धारक पद सन्निकटता को मान्य करने के लिए असुसंगत है चूंकि वेग निर्धारक पद के लिए वेग के लिए वेग नियतांक k_2 , k_1 की अपेक्षा बड़ा होना चाहिए फिर भी वेग निर्धारक पद के लिए वेग $r_2 = k_2[B]$ प्रथम के लिए वेग $r_1 = k_1[A]$ वेग से काफी हकम होना चाहिए इसके पश्चात $k_2 << k_{-1}$ तथा $k_1/k_{-1} \approx [B]/[A]$ प्राप्त होता है। (पर 1 के लिए परिस्थितयां साम्य के समीप है)

पूर्ण अभिक्रिया की उत्क्रमणीयता में वेग निर्धारक पद की अग्र अभिक्रिया उत्क्रमणीय है उदाहरण के लिए दी गई अभिक्रिया के लिए वेग निर्धारक पद C \rightarrow B उत्क्रमणीय नहीं है उरोक्त असमानता $k_2 << k_3$ से दसका पालन करता है (यह सुनिश्चित करता है कि पद D \rightleftharpoons C साम्य में है) तथा $k_{-1} >> k_2$ जो कि यह सुनिश्चित करता है कि B C अभिक्रिया शीघ्रता से होती है।

अपरिवर्तित अवस्था सन्निकटता :

बहुपदिय अभिक्रिया क्रियाविधि प्रायः एक अथवा एक से अधिक मध्यवर्ती प्रजातियों से संबंधित होती है जो कि सम्पूर्ण समीकरण में प्राप्त नहीं होती है। उदाहरण के लिए क्रियाविधि में अंतिम भाग में अभिक्रिया के लिए दी गई क्रियाविधि में आपेक्षिता प्रजाति $H_2NO_2^+$ एक अभिक्रिया मध्यवर्ती की तरह है। यह मध्यवर्ती अत्यधिक क्रियाशीलता होती है इसलिए अभिक्रिया के दौरान किसी सार्थक अभिकारक तथा उत्पाद है अभिक्रिया के दौरान एक प्रजाति के लिए सान्द्रता में आवर्तिता दुर्लभ है इसलिए हम यह मानते हैं कि $[I]$ शून्य से प्रारम्भ होता है तथा $[I]_{\text{अधिकतम}}$ तक पहुँचता है तथा फिर वापिस घटकर शून्य पर आ जाती है यदि $[I]$ का मान अभिक्रिया के दौरान कम होता है तो $[R]_{\text{अधिकतम}}$ और $[P]_{\text{अधिकतम}}$ की तुलना में $[I]_{\text{अधिकतम}}$ बहुत कम होता है तथा $[R]$, $[I]$ और $[P]$ व t के मध्य वक्र आकृति 17.3 a के सदृश्य होता है जहाँ अभिकारक R के लिए A है मध्यवर्ती I के लिए B है तथा उत्पाद P के लिए C है। यह ध्यान देने योग्य है की समय की प्रारम्भिक अवधि को छोड़कर (प्रेरण अवधि कहलाता है) जहाँ B में तेजी से वृद्धि होती है B वक्र का ढाल, A तथा C वक्रों के ढाल की अपेक्षा बहुत कम होता है R, I, P संकेतन में हम $d[I]/dt << d[R]/dt$ तथा $d[I]/dt << [P]/dt$ रखते हैं।

इसलिए यह प्रत्येक क्रियाशील मध्यवर्ती के लिए $d[I]/dt=0$ लेते हैं। यह अपरिवर्तित अवस्था सन्निकटता है अपरिवर्तित सन्निकटता (प्रेरण अवधि के पश्चात) में यह माना जाता है कि अनिवार्य रूप से एक अभिक्रिया मध्यवर्ती के निर्माण का वेग लुप्त होने के वेग के बराबर होता है इसलिए इसे नियत अपरिवर्तित अवस्था सान्द्रता के लगभग रखा जाता है।

प्रथम कोटि अभिक्रिया में जटिलता :

- उत्क्रमणीय प्रथम कोटि अभिक्रियाँ :

अभी तक हम पश्च अभिक्रिया को गौण (नगण्य) मानते हुये चल रहे हैं एक कल्पना तभी कठोरता से मान्य है यदि साम्य नियतांक अनन्त हो लेकिन एक अभिक्रिया की प्रारम्भिक अवस्था के दौरान अच्छी तरह तक रोका जा सके अब हम पश्च अभिक्रिया को काम में ले सकते हैं।

मानाकि अग्र तथा पश्च दोनों दिशा में उत्क्रमणीय अभिक्रिया $A \rightleftharpoons C$ (में रससमीकरणमिति गुणांक 1 है) में अग्र (f) और पश्चत अभिक्रिया (b) दोनों दिशाओं के लिए प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। अतः $r_f = k_f [A]$ और $r_b = k_b [C]$ है। तब

$$\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_f + \left(\frac{d[A]}{dt} \right)_b = -k_f [A] + k_b [C] = k_b [A]_0 - (k_f + k_b)[A]$$

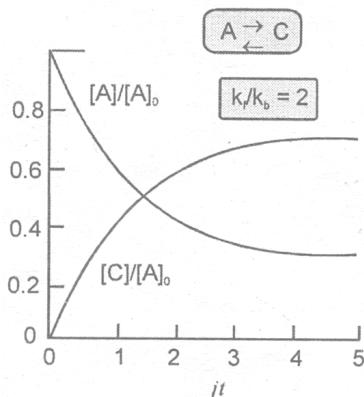
सीमा $t \rightarrow \infty$ में निकाया साम्य पर पहुँचता है प्रत्येक प्रजाति की सान्द्रता होती है तथा $\frac{d[A]}{dt} = 0$ होता है माना कि A की

साम्य सान्द्रता $[A]_{\text{साम्य}}$ है $\frac{d[A]}{dt} = 0$ और $[A] = [A]_{\text{साम्य}}$ लेने पर हम निम्न प्राप्त कर सकते हैं।

$$k_b[C]_0 + k_b[A]_0 = (k_f + k_b)[A]_{\text{साम्य}}$$

अब $\frac{d[A]}{dt} = (k_f + k_b)[A]_{\text{साम्य}} - [A]$ इस समीकरण को समाकलित कर $f(x+s)^{-1} dx = \ln(x+s)$ को प्रयुक्त करने पर हम निम्न प्रकार करते हैं।

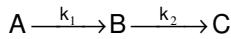
$$\frac{[A] - [A]_{\text{साम्य}}}{[A]_0 - [A]_{\text{साम्य}}} = (k_f + k_b)t \quad \text{या } [A] - [A]_{\text{साम्य}} = ([A]_0 - [A])e^{-(k_f + k_b)t}$$



$A \rightleftharpoons C$ अभिक्रिया के लिए $k_f/k_b = 2$ परिस्थिति के लिए दिये गये अग्र और पश्च वेग नियतांक k_f और k_b के साथ उत्क्रमणीय प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए सान्द्रता तथा समय के मध्य ग्राफ आरेखित किया जाता है। जैसे $t \rightarrow \infty$ होता है तो $[C]/[A] \rightarrow 2$ हो जायेगा जो कि अभिक्रिया के लिए साम्य नियतांक है।

● **क्रमागत प्रथम कोटि अभिक्रियाएँ :**

प्रायः प्रतीरूपित अभिक्रिया में एक अभिक्रिया का उत्पाद अभिकारक हो जाता है यह बहुपदिय अभिक्रिया क्रियाविधियों के लिए सत्य है। दो क्रमागत अनुक्रमणीय प्रथम कोटि अभिक्रियाओं में हम वेग नियतांक k_1 के साथ $A \rightarrow B$ तथा वेग नियतांक k_2 के साथ $B \rightarrow C$ की सामान्य परिस्थितियों के लिए अवलोकन करते हैं।



जहाँ साधारण रूप के लिए हम रससमीकरणमिती गुणांक को इकाई मानते हैं। चूंकि अभिक्रियाओं को प्रथम कोटि का माना गया है।

$$\left(\frac{d[B]}{dt} \right) = \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_1 + \left(\frac{d[B]}{dt} \right)_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

हम

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right) = -k_1[A], \quad \left(\frac{d[B]}{dt} \right) = k_1[A] - k_2[B], \quad \left(\frac{d[C]}{dt} \right) = k_2[B]$$

रखते हैं माना कि $t = 0$ पर निकाय में केवल A उपस्थिति है।

$$[A]_0 \neq 0, \quad [B]_0 = 0, \quad [C]_0 = 0$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

और हल करने पर

$$\left(\frac{d[B]}{dt} \right) = k_1[A]_0 e^{-k_1 t} - k_2[B]$$

देता है।

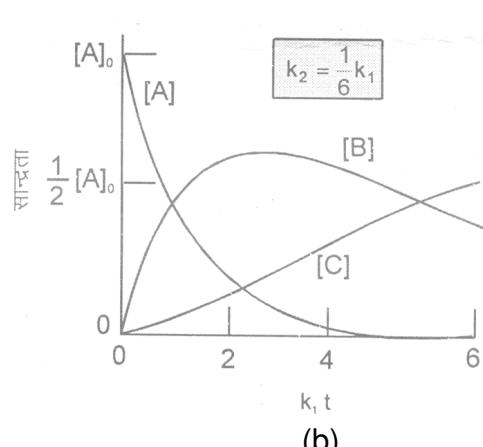
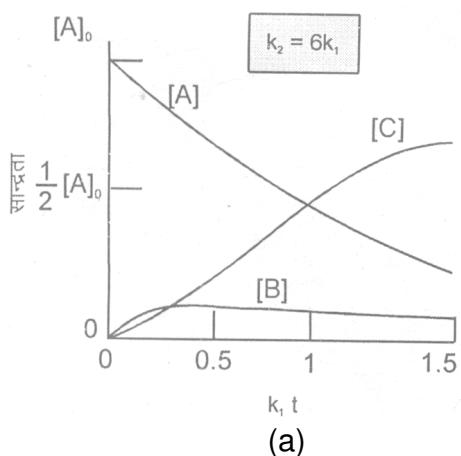
$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$[C]$ को ज्ञात करने के लिए हम पदार्थ के संरक्षण को प्रयुक्त करते हैं। मोलों की कुल उपस्थित संख्या समय के साथ नियत रहती है। इसलिए

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0.$$

$$\text{अतः } [C] = [A]_0 \left(\frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} - e^{-k_2 t} \right)$$

आकृति k_2/k_1 के दो मोलों के लिए आरेख $[A]$, $[B]$ और $[C]$ को दर्शती है मध्यवर्ती प्रजाति $[B]$ वक्र में शीर्ष पर प्राप्त होती है।



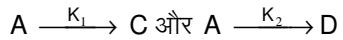
क्रमागत प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए सान्द्रता तथा समय के मध्य ग्राफ

वेग नियतांक k_1 तथा k_2 के साथ $A \rightarrow B \rightarrow C$ है।

(a) $k_2 = 6k_1$; (b) $k_2 = \frac{1}{6}k_1$

● प्रथम कोटि की प्रतियोगी अभिक्रियाएँ :

प्रायः एक प्रजाति विभिन्न प्रकार से क्रिया कर विभिन्न प्रकार के उत्पाद देती है उदाहरण के लिए टालुर्झन को आर्थी, मेटा तथा पैरा रिथितियों पर नाइट्रिकेट किया जा सकता है हम सबसे आसान परिस्थिति का अवलोकन करेंगे जो कि दो प्रतियोगी प्रथम कोटि अनुक्रमणीय अभिक्रियाएँ हैं।



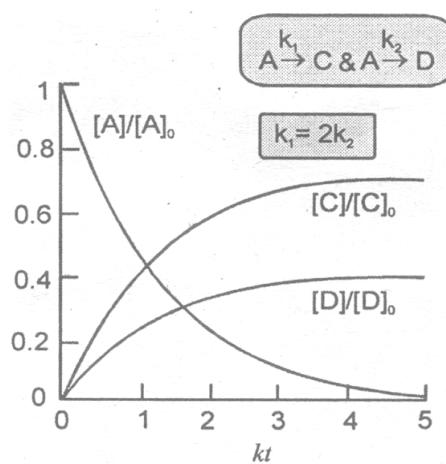
यहाँ आसानी के लिए रससमीकरणमिति गुणांक एक लिया गया है।

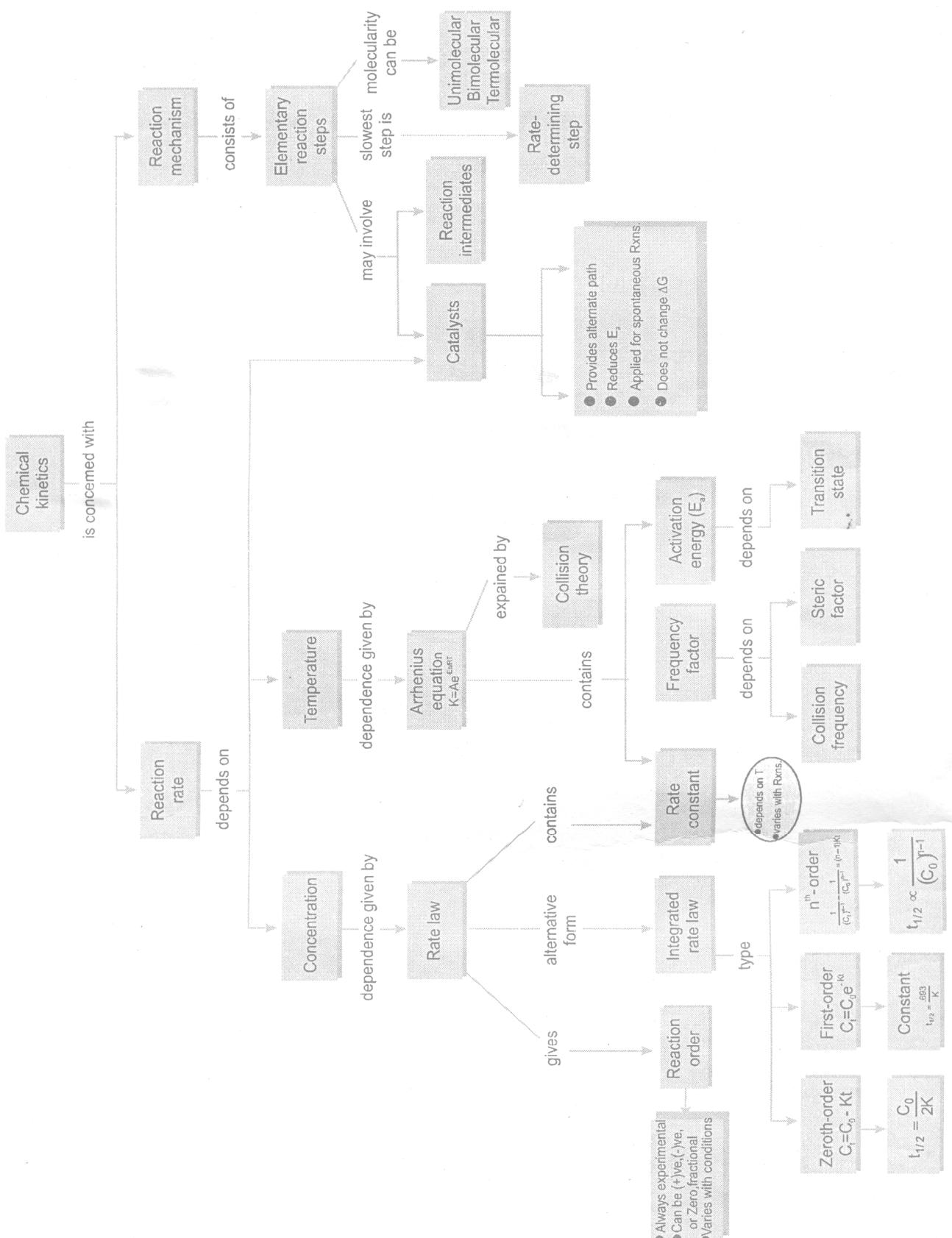
$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right) = -k_1[A] = k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

C के लिए हम $\left(\frac{d[C]}{dt} \right) k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$ है dt से गुणा कर और शून्य समय से समय t तक समाकलन करने पर

(जहाँ $[C]_0 = 0$) निम्न प्राप्त होता है $[C] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$ है। दोनों $[C]$ और $[D]$ के लिए चरघातांकी में वेग नियतांक $k_1 + k_2$ का योग प्राप्त होता है आकृति के लिए $[A]$, $[C]$, और $[D]$ तथा t के मध्य वक्र दर्शाते हैं।

$$\text{किसी समय पर हम } \frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$$



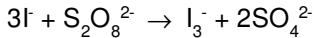


Exercise # 1

PART - II SUBJECTIVE QUESTIONS

भाग (A) : अभिक्रिया का वेग

1. आयोडाइड आयन का परओक्सी डाइसल्फेट आयन के द्वारा ऑक्सीकरण को निम्न अभिक्रिया द्वारा बताया गया है।



(a) यदि किसी निश्चित समयान्तराल के लिए $-\frac{\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = 1.5 \times 10^{-3} M \text{ सैकण्ड}^{-1}$ है तो इसी समयान्तराल पर $-\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t}$

का मान क्या होगा ?

(b) इसी समयान्तराल के दौरान SO_4^{2-} के बनने की औसत दर क्या होगी ?

2. निम्न अभिक्रिया में



O_2 के बनने की दर 36 ग्राम मिनिट $^{-1}$ है

(a) H_2O के बनने की दर क्या होगा ?

(b) H_2O_2 के विलुप्त होने की दर क्या होगी ?

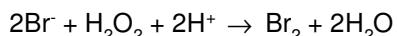
3. $25^{\circ}C$ पर वनस्थिति धी के हाइड्रोजनरीकरण में H_2 का दाब 50 मिनट में 2 वायुमण्डलीय से 1.2 वायुमण्डलीय तक कम होता है

निम्न परिवर्तन के संदर्भ में अभिक्रिया के वेग की गणना कीजिए।

(a) दाब प्रति मिनट (b) मोलरता प्रति सैकण्ड

भाग (B) : वेग नियम

4. H_2O_2 द्वारा एक अम्लीय विलयन में ब्रोमाइड आयनों का ऑक्सीकरण होता है। इसे रसमीकरणमिति अभिक्रिया से दर्शाते हैं।



चूंकि अभिक्रिया एक पद में नहीं होती है अतः अभिक्रिया का वेग इस रससमीकरणमिति अभिक्रिया के अनुसार नहीं होता है। लेकिन अभिक्रिया का वेग $= k[H_2O_2][H^+][Br]$ है।

(a) यदि H_2O_2 की सान्द्रता को तीन गुणा से बढ़ाते हैं तो Br आयन के प्रयुक्त होने की दर किस गुणा से बढ़ेगी।

(b) यदि निश्चित परिस्थितियों में Br आयन के प्रयुक्त होने की दर $7.2 \times 10^{-3} \text{ mole dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ है तो H_2O_2 के प्रयुक्त होने की दर क्या होगी तथा Br_2 के बनने की दर क्या है ?

(c) Br की सान्द्रता बढ़ाने पर अभिक्रिया वेग नियतांक k पर क्या प्रभाव होता है।

(d) यदि अभिक्रिया मिश्रण में पानी मिलाने पर कुल आयतन दुगुना हो जाता है तो Br की सान्द्रता में परिवर्तन की दर पर क्या प्रभाव पड़ेगा ? वेग नियतांक k पर क्या प्रभाव होगा।

5. $2NO_2^- + 4H^+ 2I^- \longrightarrow I_2 + 2NO + 2H_2O$

अभिक्रिया के लिए प्रायौगिक रूप से वेग नियम

$$\text{वेग} = k[NO_2^-][H^+]^2[I^-]$$

उपरोक्त है। किस प्रकार से अभिक्रिया की दर परिवर्तित होती है यदि

(a) $[H^+]$ और $[I^-]$ को स्थिर रखकर लेकिन $[NO_2^-]$ को दुगुना किया गया।

(b) $[I^-]$ और $[NO_2^-]$ को स्थिर रखकर लेकिन $[H^+]$ को दुगुना किया गया।

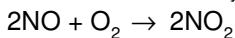
(c) $[I^-]$ और $[NO_2^-]$ को स्थिर रखकर और pH में इकाई की वृद्धि की गई

(d) सभी की सान्द्रता दुगुनी की गई

6. क्षारीय माध्यम में, अभिक्रिया $3BrO^- \rightarrow BrO_3^- + 2Br^-$ के लिए $80^{\circ}C$ पर $-\Delta[BrO^-]/\Delta t$ के वेग नियम में वेग नियतांक का मान $0.057 \text{ लीटर मोल}^{-1} \text{ सैकण्ड}^{-1}$ प्राप्त हुआ। वेग नियतांक क्या होगा। जब वेग नियम (a) $-\Delta[BrO_3^-]/\Delta t$ (b) $[Br]/\Delta t$ के रूप में लिखा जाता है।

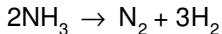
7. I, II और III कोटि की अभिक्रिया के लिए, वेग नियतांकों के मान $k_1 = k_2 = k_3$ हैं जब सान्द्रता को मोल लीटर $^{-1}$ के रूप में प्रदर्शित किया जाता है। k_1, k_2, k_3 के मान में क्या संबंध होगा, यदि सान्द्रता को मोल मिली में प्रदर्शित किया जाता है।

8. एक रसायनिक अभिक्रिया के लिए वेग नियम निम्न प्रकार दिया गया है।



वेग = $k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ दिया जाता है। यदि अभिक्रिया पात्र का आयतन मूल आयतन से $1/4^{\text{th}}$ तक एकदम से कम कर दिया जाए तो अभिक्रिया की दर में क्या परिवर्तन होगा?

9. प्लेटिनम की सतह पर अमोनिया विघटन निम्न परिवर्तन का अनुसरण करता है—



- (a) $\frac{-d[\text{NH}_3]}{dt}$ किसको इंगित करता है?
- (b) $\frac{d[\text{N}_2]}{dt}$ और $\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$ किसको इंगित करते हैं?
- (c) यदि विघटन शून्य कोटि का है तब यदि $k = 2.5 \times 10^{-4}$ मोल सकण्ड $^{-1}$ हो तो N_2 और N_2 के बनने की दर क्या होगी?
- (d) यदि अभिक्रिया की दर $-\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = \frac{K_1[\text{NH}_3]}{1+K_2[\text{NH}_3]}$ का पालन करती है तो NH_3 के विघटन के लिए अभिक्रिया की कोटि क्या होगी यदि (i) $[\text{NH}_3]$ बहुत—बहुत कम है और (ii) $[\text{NH}_3]$ बहुत—बहुत उच्च हो। k_1 और k_2 नियतांक हैं।

भाग (C) : समाकलित वेग नियम

10. पदार्थ A $k = 5 \times 10^{-5}$ सैकण्ड $^{-1}$ के साथ प्रथम कोटि दर नियम के अनुसार क्रिया करता है।

- (a) यदि A की प्रारम्भिक सान्द्रता 1.0 M , है तो प्रारम्भिक दर क्या होगी।
 (b) 1.0 घण्टे पश्चात् अभिक्रिया का वेग क्या होगा।

11. 508°C पर जब HI वियोजन करके H_2 और I_2 बनाता है यदि $P_{\text{HI}} = 0.1$ वायुमण्डलीय (प्रारम्भिक) पर इसका अर्द्धआयुकाल 135 मिनट है, तथा प्रारम्भिक दाब 1 वायुमण्डलीय तो इसका मान $1/10^{\text{th}}$ कम हो जाता है तो अभिक्रिया वेग नियतांक की गणना कीजिए।

12. दो परिस्थितियों में प्रथम कोटि की बलगतिकी के साथ्जा यौगिक A और B एक ही अभिकर्मक से क्रिया करते हैं। यदि $1\%B$ की क्रिया होने से पूर्व ही 99% A की क्रिया हो चुकी होती है। इन अभिक्रियाओं वेग नियतांकों के लिए न्यूनतम अनुपात क्या है? ($n = 100$ 4.605, $n = 99 = 4.595$)

13. अभिक्रिया $A \rightarrow B$ के लिए वेग नियम को $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{1/2}$ के रूप में प्रदर्शित किया जाता है। यदि A की प्रारम्भिक सान्द्रता A_0 है तो गणना कीजिए—

- (a) वेग नियम के समाकलित (intergrated) रूप से प्रदर्शित कीजिए।
 (b) $[A]^{1/2}$ और समय के मध्य आरेख प्रकृति
 (c) अर्द्ध आयु काल

भाग (D) : दर नियत ज्ञात करने की विधियाँ

14. अभिक्रिया $A + 2B \rightarrow C + 2D$ तीन बार होती है। द्वितीय बार में A की प्रारम्भिक सान्द्रता प्रथम बार की तुलना में दुगुनी है। प्रथम बार की तलनाम् अभिक्रिया का प्रारम्भिक वेग दुगुना हो जाता है। तृतीय बार में सभी अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता, प्रथम बार की तुलना में दुगुनी है तथा प्रारम्भिक वेग, प्रथम बार दुगुना है। प्रत्येक अभिकारक के सन्दर्भ में अभिक्रिया की कोटि क्या है?

15. अभिक्रिया $A + B \rightarrow$ उत्पादों के लिए, निम्न आंकड़े दिए गए हैं :

सान्द्रता A (M)	सान्द्रता B (M)	प्रारम्भिक दर (मोल लीटर $^{-1}$ सैकण्ड $^{-1}$)
0.1	0.1	4.0×10^{-4}
0.2	0.2	1.6×10^{-3}
0.5	0.1	2.0×10^{-3}
0.5	0.5	1.0×10^{-2}

- (i) अभिक्रिया के लिए A और B के संदर्भ में कोटि क्या होगी ?

- (ii) दर नियतांक की गणना कीजिए ?

- (iii) जब A और B की सान्द्रताएं क्रमशः 0.2 M और 0.35 M हैं तो अभिक्रिया का वेग ज्ञात कीजिए।

16. निम्न आंकड़ों को मानकर एक काल्पनिक अभिक्रिया जिसमें अभिकारक (A) तथा (B) के मध्य क्रिया द्वारा निम्न उत्पाद प्राप्त होता है।



	[A] [मोल लीटर ⁻¹]	[B] [मोल लीटर ⁻¹]	Rate r [मोल लीटर ⁻¹ सैण्ड ⁻¹]
1.	6.1×10^{-3}	1.0×10^{-3}	0.012
2.	6.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}	0.024
3.	2.0×10^{-3}	1.4×10^{-3}	0.0020
4.	4.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	0.0080

यदि अभिक्रिया कर $r = [A]^a [B]^b$ दी जाये जो,

- (i) A के संदर्भ में अभिक्रिया की कोटि क्या है ?
- (ii) B के संदर्भ में अभिक्रिया की कोटि क्या है ?
- (iii) अभिक्रिया की कोटि क्या है ?
- (iv) अभिक्रिया वेग नियम लिखिए।
- (v) वेग नियतांक की गणना कीजिए।

17. हाइड्रोजन के साथ नाइट्रिक ऑक्साइड के अपचयन में एक बलगतिकी अध्ययन में प्रारम्भिक दाब 340 mm है, 102 सैकण्ड में गैसों के सममोलर मिश्रण का आधा भाग अपचयित हो जाता है। अन्य प्रयोग में प्रारम्भिक दाब 228 mm पर समान परस्थितियों में 140 सैकण्ड में आधा भाग अपचयित हो जाता है तो अभिक्रिया की कोटि ज्ञात करो।

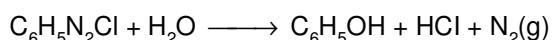
18. PH_3 के तापीय अपघटन के लिए तीन भिन्न दाबों पर अर्द्ध आयुकाल निम्न प्रकार से दिये गए हैं।

प्रारम्भिक दाब (mm Hg)	707	79	37.5
अर्द्ध आयुकाल (seconds)	84	84	83

अभिक्रिया की कोटि क्या होगी ?

भाग (E) : अभिक्रिया की प्रगति प्रेक्षित करने की विधियाँ

19. एक संभागी गैसीय अवस्था अभिक्रिया $2A \rightarrow 3B + C$ में, प्रारम्भिक दाब P_0 और 't' समय पश्चात् दाब P है अभिक्रिया को प्रथम कोटि की मानकर '2t' समय पश्चात् दाब ज्ञात कीजिए।
20. बेन्जीनडाईऐजोनियम क्लोराईड का जलअपघटन करने पर निम्न आकड़े प्राप्त होते हैं।



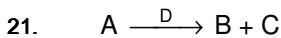
समय (मिनट में)	0	2	8	16	30	50	∞
दाब (P) N_2 का							

स्थिर आयतन पर 0 1.6 6.2 11.2 15.5 24.4 34.0

परिवर्तनशील इकाईयाँ (arbitrary units)

प्रथम कोटि बलगतिकी मानकर अभिक्रिया वेग नियतांक की गणना कीजिए ?

$$[\ln \frac{34}{32.4} = 0.0482, \ln \frac{34}{27.8} = 0.2013, \ln \frac{34}{22.8} = 0.3996, \ln \frac{34}{18.5} = 0.6086, \ln \frac{34}{9.6} = 1.2646]$$



समय	0	t	∞
अभिकर्मक का आयतन	V_1	V_2	V_3

अभिकर्मक केवल B, C तथा D के साथ क्रिया करता है K का मान ज्ञात कीजिए ?

22. गैसीय अवस्था में 400 K पर Cl_2O_7 का विघटन Cl_2 और O_2 गैस में होता है तथा यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। 400 K ताप पर 55 सैकण्ड पश्चात् अभिक्रिया मिश्रण का दाब 0.62 से 1.88 वायुमण्डलीय बढ़ जाता है। अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक परिकलित कीजिए, तथा 100 सैकण्ड पश्चात् अभिक्रिया मिश्रण का दाब परिकलित कीजिए।

$$[\ln \frac{31}{13} = 0.869, e^{1.58} = 4.858]$$

23. 25°C पर तनु HCl के आधिक्य में मिथाईल ऐसीटेट के जल-अपघटन की बलगतिकी में (i) समय अन्तराल पश्चात् अभिक्रिया मिश्रण का 2 mL लिया जाता है तथा 50 mL जल मिलाकर बेराइटा जल के साथ अनुमापित किया जाता है। जल अपघटन का वेग-नियतांक ज्ञात कीजिए।

t(मिनट में)	0	75	119	259	∞
अनुमापित मान (mL में)	19.24	24.20	26.60	32.23	42.03

$$[\ln \frac{22.79}{17.83} = 0.2454, \ln \frac{22.79}{15.43} = 0.39, \ln \frac{22.79}{9.8} = 0.8439]$$

भाग (F) : ताप का प्रभाव

24. A और B के मध्य अभिक्रिया के लिए निम्न ऑकड़े दिए गए हैं।

	[A] (mole dm ⁻³)	[B] (mole dm ⁻³)	प्रारम्भिक दर (mol dm ⁻³ min ⁻¹)	
			300 K	320 K
(i)	2.5×10^{-4}	3.0×10^{-5}	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}
(ii)	5.0×10^{-4}	6.0×10^{-5}	4.0×10^{-3}	
(iii)	1.0×10^{-3}	6.0×10^{-5}	1.6×10^{-2}	

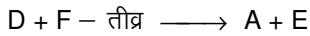
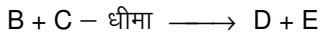
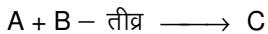
निम्न की गणना कीजिए।

- (i) A और B के संदर्भ में अभिक्रिया की कोटि (ii) 300 K पर वेग नियतांक
(iii) सक्रियण ऊर्जा (iv) पूर्व चार घातांकी गुणांक

25. 325K ताप पर अभिकारक अणुओं की प्रतिशतता ज्ञात करो जो कि सक्रियण ऊर्जा अवरोध (energy barrier) को पार कर जाते हैं। दिया गया है $\Delta H_{325} = 0.12 \text{ kcal}$, $E_{a(b)} = +0.02 \text{ kcal}$.

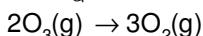
भाग (G) : अभिक्रिया की क्रियाविधि

26. एक रासायनिक अभिक्रिया की क्रियाविधि को निम्न पदों में दिया गया है।

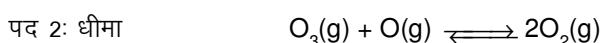
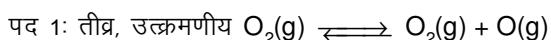


- (a) दी गई अभिक्रिया लिए रससमीकरणमिति की समीकरण क्या होगी ?
(b) इस अभिक्रिया में कोई प्रजाति (species) उत्प्रेरक है तो कौनसी है ?
(c) यदि कोई प्रजाति (species) इस अभिक्रिया में मध्यवर्ती है तो बताइये।
(d) वेग निर्धारक पद के लिए वेग नियम लिखिए।
(e) किसी समय पर [C], [A] के सीधे समानुपाती होता है। इस अभिक्रिया के लिए दर नियम लिखिए जिसमें अभिकारक और उत्पाद को लिया जाता है, मध्यवर्ती का नहीं लिया जाता है।
(f) अभिक्रिया की कुल कोटि क्या है ?

27. पृथ्वी के ऊपरी वातावरण में O_3 की परत पृथ्वी पर अत्यंत हानिकारक पराबैंगनी विकिरणों को आने से रोकती है। यह ओजोन निम्न अभिक्रिया द्वारा विघटित होती है।

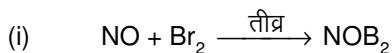


अभिक्रिया की क्रियाविधि के अनुसार पहला पद तीव्र व उत्क्रमणीय व दूसरा पद धीमा होता है।

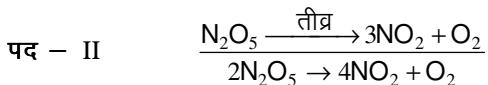
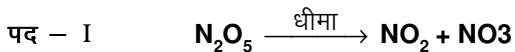


- (a) कौनसा पद वेग को निर्धारित करने वाला पद है।
(b) वेग निर्धारक पद के लिए दर व्यंजक लिखिए।
(c) प्रत्येक पद की अणुसंख्यकता क्या है।

28. $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ अभिक्रिया की क्रियाविधि निम्न प्रकार मानी जाती है।



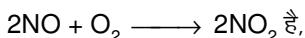
29. N_2O_5 का तापीय वियोजन निम्न पदों में पूर्ण होता है।



पूर्ण अभिक्रिया

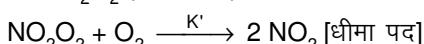
वेग व्यंजक बताइये।

30. नाइट्रिक ऑक्साइड-ऑक्सीजन अभिक्रिया के लिए अग्र अभिक्रिया का वेग



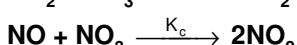
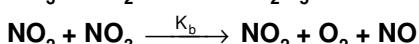
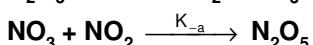
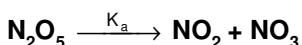
वेग = $K[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ है

माना क्रिया विधि निम्न है।



वेग नियम की व्याख्या की जा सकती है, जहाँ $K = Kk'$

31. निम्न क्रियाविधि की सहायता से अभिक्रिया $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \longrightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ के लिए सही अभिक्रिया का वेग प्रदर्शित कीजिए।

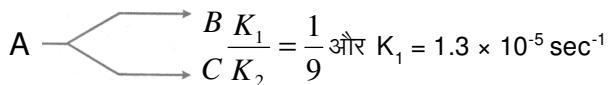


भाग (H) : प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं में जटिलताएं

32. कमरे के ताप पर अभिक्रिया $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ के लिए प्रायोगिक रूप से साम्य नियतांक 2.8 है और अग्र अभिक्रिया केलिए वेग नियतांक 0.002 है। जब उत्प्रेरक डाला जाता है तो वेग नियतांक 0.0045 तक बढ़ जाता है तो पश्च अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक क्या होग ?

33. एक प्रथम कोटि उत्क्रमणीय अभिक्रिया $A \xrightleftharpoons[K_b]{K_f} B$ के लिए A और B की प्रारम्भिक सान्द्रता क्रमशः $[A]_0$ और शून्य है यदि साम्य पर सान्द्रता $[A]_{\text{साम्य}}$ और $[B]_{\text{साम्य}}$ है। $[B]_{\text{साम्य}}/2$ के बराबर सान्द्रता प्राप्त करने के लिए B द्वारा लिये गये समय का व्यंजक व्युत्पन्न कीजिए।

34. एक कार्बनिक यौगिक A का विघटन दो समान्तर प्रथम कोटि की क्रियाविधि द्वारा सम्पन्न होता है।



यदि प्रयोग को प्रारम्भ में केवल A के साथ एक घण्टे के लिए किया जाता हो तो C तथा A का सान्द्रता अनुपात परिकलित कीजिए।

35. निम्न साम्य को 25°C पर दोनों दिशाओं के लिए बलगतिकीय रूप से क्रिया कराबर निम्न साम्य तक पहुंचाया जाता है। $\text{pTCl}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3] + \text{Cl}^-$ यह ज्ञात होता है।

$$-\frac{\Delta}{\Delta t} [\text{PtCl}_4^{2-}] = [3.9 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ PtCl}_4^{2-}] - [2.1 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}] \times [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3] [\text{Cl}^-]$$

Pt(II) द्वारा चतुर्थ Cl^- के संकुल के साम्य नियतांक के लिए मान क्या है।

36. Fe^{2+} का वलय कारक अभिकर्मक, डाइपिरिडिल (संक्षिप्त में dipy) द्वारा संकल बनने की क्रिया का रासायनिक गतिकीय रूप से अग्र तथा पश्चत् दिशा में अध्ययन किया जाता है।

संकुलन की अभिक्रिया $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{dipy} \rightarrow \text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}$; $K_s = \text{स्थायीत्व स्थिरांक}$

25°C पर संकुलन के निर्माण की दर को निम्न प्रकार दिया जाता है।

$$\text{वेग} = (1.5 \times 10^3 \text{ लीटर}^3 \text{ सैकण्ड}^{-1}) [\text{Fe}^{2+}] [\text{dipy}]^3$$

और उपरोक्त अभिक्रिया का उल्टा करने पर संकुल के विलुप्त होने की दर $(1.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) [\text{Fe}(\text{dipy})_3^{2+}]$ है। तो संकुल का स्थायीत्व स्थिरांक K_s क्या होगा।

PART - II : OBJECTIVE QUESTIONS

भाग (A) : अभिक्रिया का वेग

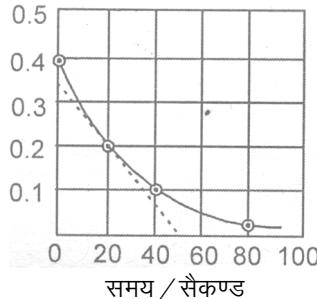
- xA + yB → zC. यदि $-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = 1.5 \frac{d[C]}{dt}$ है तो x, y और z होंगे :
 (A) 1,1,1 (B) 3,2,3 (C) 3,3,2 (D) 2,2,3
- निम्न अभिक्रिया में $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$, SO_3 के बनने की दर 100 ग्राम मिनट⁻¹ है अतः O_2 के विलुप्त होने की दर क्या होगी :
 (A) 50 g min⁻¹ (B) 40 g min⁻¹ (C) 200 g min⁻¹ (D) 20 g min⁻¹

- निम्न अभिक्रिया के लिए : xA → yB

$$\log \left[-\frac{d[A]}{dt} \right] = \log \left[\frac{d[B]}{dt} \right] + 0.3$$

यहाँ पर ऋणात्क चिन्ह अभिकारक की विलुप्त होने की दर को प्रदर्शित करता है अतः x : y है :

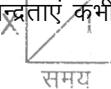
- (A) 1 : 2 (B) 2 : 1 (C) 3 : 1 (D) 3 : 10
- एक अभिक्रिया के लिए दी गई सांदर्भता (M) व समय के मध्य ग्राफ निम्न प्रकार से प्राप्त होता है, 20 सैकण्ड पर अभिक्रिया की दर क्या होगी।

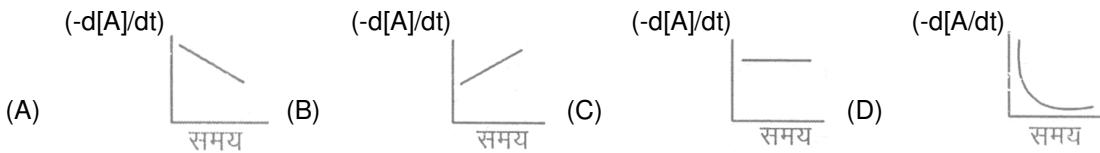


- (A) $4 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$ (B) $8 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$ (C) $2 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$ (D) $7 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$
- अभिक्रिया की दर को विभिन्न प्रकार से निम्न रूप से प्रदर्शित किया जा सकता है :
 $+1/2 (d[C]/dt) = -1/3 (d[D]/dt) = +1/4 (d[A]/dt) = -(d[B]/dt)$ है, तो अभिक्रिया है :
 (A) $4 \text{ A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C} + 3\text{D}$ (B) $\text{B} + 3\text{D} \rightarrow 4\text{A} + 2\text{C}$
 (C) $4\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C} + 3\text{D}$ (D) $\text{B} + (1/2)\text{D} \rightarrow 4\text{A} + 3\text{C}$
- अभिक्रिया $\text{A} + 2 \text{ B} \rightarrow 3 \text{ C} + \text{D}$ में कौन सा व्यंजक विभिन्न घटकों की सान्द्रता में समय के साथ परिवर्तन को वर्णित नहीं करता है
 (A) $\{d[\text{C}]/dt\} = -\{3d[\text{A}]/dt\}$ (B) $\{3d[\text{D}]/dt\} = \{d[\text{C}]/dt\}$
 (C) $\{3d[\text{B}]/dt\} = \{-2d[\text{C}]/dt\}$ (D) $\{2d[\text{B}]/dt\} = \{d[\text{A}]/dt\}$

भाग (B) : वेग नियम

- अभिक्रिया $2 \text{ NO(g)} + 2 \text{ H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{N}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ के लिए अभिक्रिया के दर व्यंजक को निम्न प्रकार से लिखा जा सकता है
 $\{dt[\text{N}_2]\}/dt = k_1 [\text{NO}][\text{H}_2]$; $\{dt[\text{H}_2\text{O}]\}/dt = k[\text{NO}][\text{H}_2]$; $\{-dt[\text{NO}]\}/dt = k'_1 [\text{NO}][\text{H}_2]$;
 $\{-dt[\text{H}_2]\}/dt = k_1 [\text{NO}][\text{H}_2]$
 अतः k, k_1, k'_1 और k''_1 के मध्य संबंध है :
 (A) $k = k_1 = k'_1 = k''_1$ (B) $k = 2k_1 = k'_1 = k''_1$ (C) $k = 2k'_1 = k_1 = k''_1$ (D) $k = k_1 = k'_1 = 2k''_1$

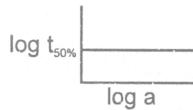
8. अस्लीय माध्यम में (BrO_3^-) और Br आयन के मध्य अभिक्रिया के वेग को निम्न प्रकार $-d(BrO_3^-)/dt = K[BrO_3^-][Br]$ $[H^+]^2$ से प्रदर्शित किया जाता है जिसका अर्थ है :
- (A) सम्पूर्ण अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक 4 sec⁻¹ है।
 (B) अभिक्रिया की दर अस्ल की सान्द्रता से स्वतंत्र है।
 (C) विलयन की pH में परिवर्तन अभिक्रिया की दर को प्रभावित नहीं करता है।
 (D) H⁺ आयनों की सान्द्रता दुगुनी करने पर अभिक्रिया का वेग चार गुना बढ़ जाता है।
9. यदि अभिकारक की सान्द्रता 'm' से बढ़ा दी जाए तो k होगा :
- (A) e^{k/m} (B) k (C) k/m (D) mk
10. एक अभिक्रिया $pA + bB \rightarrow$ उत्पाद, के लिए अभिक्रिया के दर नियम को $r = k[A]^1[B]^m$ व्यंजक द्वारा प्रदर्शित किया जाता है :
- (A) $(p+1) < (1+m)$ (B) $(p+q) > (1+m)$
 (C) $(p+q), (1+m)$ के बराबर हो सकता है या नहीं हो सकता है। (D) $(p+q) = (1+m)$
11. अभिक्रिया $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2 HBr$ के लिए पूर्ण अभिक्रिया की कोटि 3/2 पाई गयी है तो अभिक्रिया के वेग को प्रदर्शित किया जा सकता है
- (A) $[H_2][Br_2]^{1/2}$ (B) $[H_2]^{1/2}[Br_2]$ (C) $[H_2]^{3/2}[Br_2]^0$ (D) उपरोक्त सभी
12. एक असाम्य प्रक्रिया $A + B \longrightarrow$ उत्पादों के लिए अभिक्रिया की कोटि A के सापेक्ष प्रथम कोटि की अभिक्रिया है और B के सापेक्ष द्वितीय कोटि की है, यदि A और B प्रत्येक के 1.0 मोल 1.0 लीटर की नलिका में डाले जाते हैं और प्रारम्भिक दर $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ थी। जब आधे अभिकारक उत्पाद में परिवर्तित जो जाते हैं तो वेग क्या होगा
- (A) $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (B) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 (C) $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (D) $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- भाग (C) : समाकलित वेग नियम**
13. अभिक्रिया $2 A + B \rightarrow C$ के लिए अभिक्रिया वेग नियतांक का मान $10 \text{ सैकण्ड पश्चात } 2.57 \times 10^{-5} \text{ Lt. mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ और $20 \text{ सैकण्ड पश्चात } 2.65 \times 10^{-5} \text{ Lt. mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ तथा $30 \text{ सैकण्ड पश्चात } 2.55 \times 10^{-5} \text{ Lt. mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ है तो अभिक्रिया की कोटि क्या होगी:
- (A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3
14. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 't' का $\log C$ के विरुद्ध ग्राम एक सीधी रेखा के रूप में प्राप्त होता है तो ग्राम का ढाल निम्न के बराबर होगा।
- (A) $(k / 2.303)$ (B) $(-k/2.303)$ (C) $(\ln k / 2.303)$ (D) $-k$.
15. किसी भी अभिक्रिया में एक घण्टे में अभिकारक का 10% दो घण्टे में 20% तथा तीन घण्टे में 30% वियोजन होता है तथा इस प्रकार इसी दिशा में वियोजन चलता रहता है तो अभिक्रिया वेग स्थिरांक की विमा क्या होगी :
- (A) घण्टे⁻¹ (B) मोल लीटर⁻¹ सैकण्ड⁻¹
 (C) लीटर⁻¹ मोल⁻¹ सैकण्ड⁻¹ (D) मोल सैकण्ड⁻¹
16. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में अभिकारक पदार्थ का अर्द्ध आयुकाल दस मिनट है एक घण्टे तक अभिक्रिया होने के बाद अभिकारक का कितना भाग शेष रह जाता है ?
- (A) प्रारम्भिक सान्द्रता का $1/6$ भाग (B) प्रारम्भिक सान्द्रता का $1/16$ भाग
 (C) प्रारम्भिक सान्द्रता का $1/12$ भाग (D) प्रारम्भिक सान्द्रता का $1/32$ भाग
17. एक अभिक्रिया में $A \rightarrow$ उत्पादों में समय अंतराल 0, t, 2t के पश्चात अभिकारक की सान्द्रताएं $C_0, aC_0, a^2C_0, a^3C_0$ है जहाँ 'a' एक स्थिरांक है तो
- (A) अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है और $k = (1/t) \ln a$ है। (B) अभिक्रिया द्वितीय कोटि की है और $k = 1/(C_0)(1-a)/a$ है।
 (C) अभिक्रिया प्रथम कोटि की है और $k = (1/t) \ln a$ है। (D) अभिक्रिया शून्य कोटि की है और $k = \{(1-a)C_0\}/t$ है।
18. दो पदार्थी A ($t_{1/2} = 5$ मिनट) और B ($t_{1/2} = 15$ मिनट) को प्रारम्भ में $[A] = 4[B]$ में लिया जाता है वह समय बताइये जिसके पश्चात् दोनों की सान्द्रताएं समान हो जाती है (अभिक्रियाओं को प्रथम कोटि की मानते हुए):
- (A) 5 मिनट (B) 15 मिनट
 (C) 20 मिनट (D) सान्द्रताएं कभी समान नहीं हो सकती है।
19. अभिक्रिया $A \rightarrow B$ में उत्पादों की सान्द्रताओं और समय के मध्य ग्राफ निम्न प्रकार  से प्राप्त होता है अतः - $[A]/dt$ और समय के मध्य ग्राफ किस प्रकार को होगा :



20. अभिक्रिया $A \longrightarrow B$ के लिए अभिक्रिया वेग नियंतांक का मान $2 \times 10^{-4} \text{ Lt. mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ है A की वह सान्द्रता ज्ञात करो। जिस पर अभिक्रिया का वेग मान $(1/12) \times 10^{-5} \text{ सैकण्ड}^{-1}$ है :

(A) 0.25 M (B) $(1/20) \sqrt{5/3}$ M (C) 0.5 M (D) इनमें से कोई नहीं

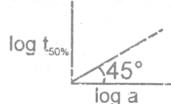
21. $\log t_{50\%}$ और \log सान्द्रता के मध्य ग्राफ खिचने पर एक सीधी रेखा प्राप्त होती है तो ग्राफ से आप क्या निष्कर्ष निकालते हैं



(A) $n = 1 ; t_{1/2} \propto a$ (B) $n = 2, t_{1/2} \propto 1/a$
(C) $n = 1, t_{1/2} = (0.693/k)$ (D) इनमें से कोई नहीं

22. रासायनिक परिवर्तन में $\log t$ और \log सान्द्रता के मध्य ग्राफ (A) प्राप्त होता है तो अभिक्रिया कोटि और अभिक्रिया वेग नियंतांक होगा :

अअअ



(A) 0, 1/2 (B) 1, 1 (C) 2, 2 (D) 3, 1

23. विलयन की एक बूँद (आयतन 0.05 mL) में 3.0×10^{-6} मोल H^+ आयन है। यदि H^+ आयन के विलुप्त होने के लिए वेग नियंतांक $1.0 \times 10^7 \text{ mole litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ है तो बूँद में से H^+ के विलुप्त होने में कितना समय लगेगा।

(A) $6 \times 10^{-8} \text{ sec}$ (B) $6 \times 10^{-7} \text{ sec}$ (C) $6 \times 10^{-9} \text{ sec}$ (D) $6 \times 10^{-10} \text{ sec}$

24. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में समय अंतराल t_1 और t_2 पर अभिक्रिया क्रमशः 60% और 20% पूर्ण हो जाती है तो $t_1 : t_2$ का अनुपात होगा ?

(A) 6.32 (B) 5.58 (C) 4.11 (D) 8.33

भाग (D) : दर नियत ज्ञात करने की विधियाँ

25. $A + B \rightarrow C$ अभिक्रिया के लिए निम्न आंकड़े दिए गए हैं

प्रयोग	$[A]_0$	$[B]_0$	प्रारम्भिक दर
1	0.012	0.035	0.10
2	0.024	0.035	0.80
3	0.012	0.070	0.10
4	0.024	0.070	0.80

(A) $r = k [B]^3$ (B) $r = k [A]^3$ (C) $r = k [A] [B]^4$ (D) $r = k [A]^2 [B]^2$

26. $A + B \longrightarrow$ उत्पाद, यदि $\left(\frac{dx}{dt} \right) = k$ है तो अभिक्रिया की कोटि है :

(A) 4 (B) 2 (C) 1 (D) 0

27. अभिक्रिया $2A + 3B \longrightarrow$ उत्पाद में A आधिक्य में है तथा B की सान्द्रता 0.1 M से 0.4 M तक परिवर्तित करते हैं जिसमें अभिक्रिया की दर दुगुनी हो जाती है तो वेग नियम है :

(A) $\frac{dx}{dt} = k[A]^2[B]^2$ (B) $\frac{dx}{dt} = k[A][B]$ (C) $\frac{dx}{dt} = k[A]^0[B]^2$ (D) $\frac{dx}{dt} = k[B]^{1/2}$

28. अभिक्रिया $A \longrightarrow$ उत्पादों में $-\frac{d[A]}{dt} = k$ तथा विभिन्न समयांतरालों पर [A] का मान है:

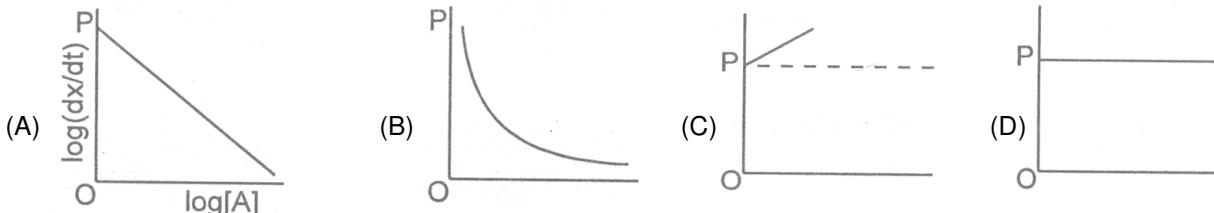
समय	0	5 मिनट	10 मिनट	15 मिनट
-----	---	--------	---------	---------

[A]	20 मोल	18 मोल	16 मोल	14 मोल
-----	--------	--------	--------	--------

20 मिनट पर अभिक्रिया का वेग होगा:

- (A) 12 मोल /मिनट (B) 10 मोल /मिनट (C) 8 मोल /मिनट (D) 0.4 मोल /मिनट

29. अभिक्रिया $A \rightarrow$ उत्पाद, और $\left(\frac{dx}{dt}\right) = k[A]^2$ है। यदि $\log\left(\frac{dx}{dt}\right)$ को $\log [A]$ के विरुद्ध ग्राफ आरेखित किया जाए तो ग्राफ का प्रकार होगा ?



30. $aA + bB \rightarrow$ उत्पाद, अभिक्रिया में $\frac{dx}{dt} \rightarrow k[A]^a [B]^b$ है। यदि A की सान्द्रता को दुगुनी कर दी जाए तो अभिक्रिया की दर चार गुना हो जाती है और यदि B की सान्द्रता को चार गुनी कर दी जाए तो अभिक्रिया की दर दुगुनी हो जाती है तो A व B के विलुप्त होने की दरों के मध्य क्या संबंध होगा ?

- (A) $\{-d [A] / dt\} = \{- d[B] / dt\}$ (B) $\{-d [A] / dt\} = -4 \{d [B] / dt\}$
 (C) $-4 \{d [A] / dt\} = \{-d [B]/dt\}$ (D) उपरोक्त में से कोई नहीं

भाग (E) : अभिक्रिया की प्रकृति प्रेक्षित करने की विधियाँ

31. माना कि अभिक्रिया $2A(g) \leftrightarrow 3B(g) + C(g)$ को प्रारम्भ में शुद्ध A से प्रारम्भ किया जाता है, 3 घण्टे में कुल दाब दुगुना हो जाता है तो अभिक्रिया की कोटि हो सकती है

- (A) शून्य कोटि (B) प्रथम कोटि
 (C) द्वितीय कोटि (D) दिए गए आंकड़ों के आधार पर ज्ञात नहीं किया जा सकता

32. एक गैसी अवस्था अभिक्रिया $A_2(g) \rightarrow B(g) + (1/2)C(g)$ में पाँच मिनट में दाब 100 mm से 120 mm बढ़ता है तो A_2 के विलुप्त होने की वेग $mm\ min^{-1}$ में है:

- (A) 4 (B) 8 (C) 16 (D) 2

33. अभिक्रिया $NH_4NO_2(aq) \rightarrow N_2(g) + 2 H_2O(l)$ में N_2 का आयतन 20 min बाद और काफी लम्बे समय बाद आयतन क्रमशः 40 ml और 70 ml है तो अभिक्रिया के वेग नियतांक का मान होगा।

- (A) $(1/20) \ln(7/4) \min^{-1}$ (B) $(2.303/1200) \log(7/3) \sec^{-1}$
 (C) $(1/20) \log(7/3) \min^{-1}$ (D) $(2.303/20) \log(11/7) \min^{-1}$

34. अभिक्रिया $\text{C}_6H_5-\text{N}_2\text{Cl} \xrightarrow{\Delta/\text{Cu}} \text{C}_6H_5-\text{Cl} + \text{N}_2$ का अर्द्धआयुकाल अभिकारक की सान्द्रता पर निर्भर नहीं (स्वतंत्र) करता

है 10 मिनट पश्चात N_2 गैस का आयतन 10 L और अभिक्रिया समाप्त होने पर यह 50 L हो जाता है अतः अभिक्रिया का वेग नियतांक (स्थिरांक) होगा।

- (A) $(2.303/10) \log 5 \min^{-1}$ (B) $(2.303/10) \log 1.25 \min^{-1}$
 (C) $(2.303/10) \log 2 \min^{-1}$ (D) $(2.303/10) \log 4 \min^{-1}$

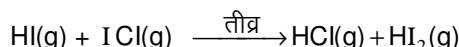
35. एक गैस पदार्थ (A) के विघटन से गैसीय उत्पाद (B) तथा (C) की उत्पत्ति होती है तथा यह प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। प्रथम में केवल (A) उपस्थित है तथा 10 मिनट बाद अभिक्रिया शुरू होने पर (A) का दाब 200 mm Hg तथा कुल मिश्रण का दाब 300 mm Hg है, तो $2A \rightarrow B + 3C$ के लिये वेग नियतांक होगा।

- (A) $(1/600) \ln 1.25 \sec^{-1}$ (B) $(2.303/10) \log 1.5 \min^{-1}$
 (C) $(1/10) \ln 1.25 \sec^{-1}$ (D) इनमें से कोई नहीं

46. हाइड्रोजन और आयोडीन मोनो क्लोराइड के मध्य क्रिया को निम्न अभिक्रिया द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।



यह अभिक्रिया $\text{H}_2(\text{g})$ के लिए प्रथम कोटि और $\text{ICl}(\text{g})$ के लिए भी प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। निम्न में से कौनसी क्रियाविधि उपरोक्त तथ्य के आधार पर दी जा सकती है।



(A) केवल I

(B) केवल II

(C) I और II दोनों ही

(D) न तो I और ना ही III

- 47.

त्रिआणिक अभिक्रिया असामान्य है क्योंकि

(A) अचानक तीन अणुओं के टकराने की प्रायिकता कम होती है।

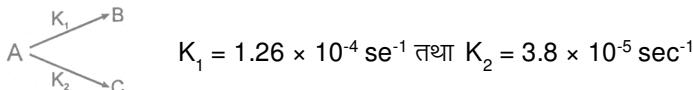
(B) अचानक तीन अणुओं के टकराने की प्रायिकता उच्च होती है।

(C) अचानक तीन अणुओं के टकराने की प्रायिकता लगभग शून्य होती है।

(D) अचानक अधिक अणुओं के टकराने की प्रायिकता उच्च होती है।

भाग (H): प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं में जटिलताएं

48. एक पदार्थ प्रथम कोटि की वियोजन अभिक्रिया देता है। यह वियोजन दो समान्तर प्रथम कोटि की अभिक्रिया द्वारा होता है।



B और C की प्रतिशतता होगी

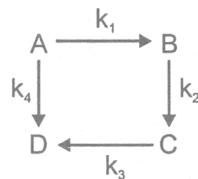
(A) 80% B और 20% C

(B) 76.83% B और 23.17% C

(C) 90% B और 10% C

(D) 60% B और 40% C

49. चित्र में प्रारम्भिक अभिक्रिया क्रम किया गया है निम्न में से कौनसा व्यंजक सही है।



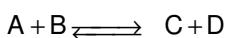
$$(A) \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_4[D]$$

$$(B) \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] - k_3[C]$$

$$(C) \frac{d[C]}{dt} = k_4[D] + k_3[D]$$

(D) उपरोक्त प्रश्न में अभिक्रिया की कोटि के बारे में कुछ नहीं कहा जा सकता है।

50. एक दिए गए तापमान पर निम्न अभिक्रिया के लिए $k_1 = k_2$ है।



यदि $\left[\frac{dx}{dt} \right] = k_1[A][B] - k_2[C][D]$ है। निम्न में कौन सा युग्म के लिए अभिक्रिया रूकी हुयी है।

[A]	[B]	[C]	[D]
0.1 M	0.2 M	0.3 M	0.4 M
0.2 M	0.2 M	0.3 M	0.2 M

[A]	[B]	[C]	[D]
0.4 M	0.25 M	0.2 M	0.5 M
0.2 M	0.2 M	0.4 M	0.2 M

51. दो समान्तर अभिक्रियों के लिए वेग नियतांक $1.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ एवम् $3.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ है। यदि इन समानान्तर अभिक्रियाओं के संगत सक्रियण ऊर्जाएं क्रमशः 60.0 kJ mol^{-1} एवम् 70.0 kJ mol^{-1} है, तो सक्रियण की स्पष्ट कुल ऊर्जा क्या है?

(A) $130.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

(B) 67.5 kJ mol^{-1}

(C) $100.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

(D) 65.0 kJ mol^{-1}

Exercise # 2

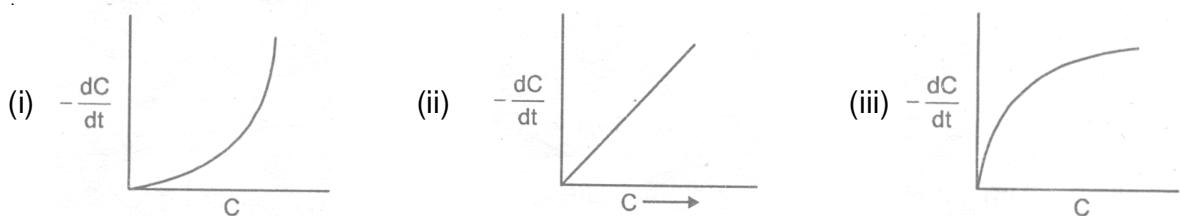
PART - I SUBJECTIVE QUESTIONS

- निश्चित धातुओं के ऑक्सीकरण पर पाया गया है कि वह समीकरण $\tau^2 = \alpha t + \beta$ का पालन करती है। जहाँ τ, t समय पर ऑक्साइड फिल्म की मोटाई है α और β स्थिरांक है। इस अभिक्रिया की कोटि क्या होगी।
- सतही उत्प्रेरित अभिक्रिया जो उत्पाद बनाती जाती है। वह वेग समीकरण कुल परिस्थितियों में $\frac{dx}{dt} = \frac{K(a-x)}{1+bx}$ का अनुसरण समान परिस्थितियों में करती है। यहाँ a क्रियाकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता है K तथा b स्थिरांक है। इस समीरण को समाकलित (Integrate) कर $t_{1/2}$ के लिए व्यंजक (expression) बताइये। x किसी समय t पर उत्पादों की सान्द्रता है और अभिक्रिया A \longrightarrow B है।
- 30°C पर एक कार्बनिक यौगिक 'A' का अम्ल उत्प्रेरित जलअपघटन अभिक्रिया जब बफर विलयन में होती है तो अद्व परिवर्तन का समय $pH = 5$ पर 100 मिनट है तथा जब $pH = 4$ पर है तो अद्वपरिवर्तन 10 मिन में होता है तथा दोनों अद्व परिवर्तनों का समय A की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर नहीं करता है। यदि वेग स्थिरांक K को निम्न प्रकार $\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^a[H^+]^b$ से प्रदर्शित किया जाये तो a तथा b का मान क्या होगा ?
- उच्च ताप पर ड्राइक्लोरोमिथाइल क्लोरोफार्मेट (डाइफॉर्स्जीन) $CICOOCCl_3$ प्रथम कोटि की अभिक्रिया द्वारा विघटित होकर $2COCl_2$ बनाता है। 280°C पर डाइफॉर्स्जीन की कुछ मात्रा तीव्रता से अभिक्रिया नलिका में मिलाई जाती है। 751 सैकण्ड के पश्चात दाब 20.33mm तथा काफी लम्बे समय बाद दाब 30.06 mm हो जाता है। डाइफॉर्स्जीन के वियोजन (decomposes) के लिए सक्रियण ऊर्जा का मान ज्ञात करो। $[\ln \frac{150.3}{9.73} = 0.4348, \ln \frac{13.33}{5.37} = 0.9092, \ln \frac{28.4}{5.79} = 1.59]$
- H_2O_2 का विघटन का प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। H_2O_2 के एक विलयन जिस पर '20 आयतन अंकित है। को खुला छोड़ जाता है। इसके कारण कुछ H_2O_2 का विघटन हो जाता है। 6 घण्टे पश्चात नये आयतन सामर्थ्य को ज्ञात करने के लिए इस विलयन को 10 mL को 100 mL तक तनु किया जाता है। इस तनु विलयन के 10mL को अम्लीय परिस्थितियों के अंतर्गत 0.025M $KMnO_4$ विलयन के 25 mL के विरुद्ध अनुमापित किया जाता है। H_2O_2 के विघटन के लिये दर नियतांक परिकलित कीजिए। $[\ln \frac{20}{17.5} = 0.1335]$
- 37°C पर एक बैक्टीरिया संर्वधन माध्यम का 1mL नमूना लिया जाता है और इसे 10 लीटर तक तनु किया जाता है। तो 1 mL का तनु संर्वधन का नमूना संर्वधन प्लेट पर फैलाया जाता है 10 मिनट पश्चात अन्य 1mL का नमूना वास्तवित तनु संर्वधन माध्यम से लिया जाता है और इसे इसी तरह से फैलाया जाता है दोनों प्लेटों को 24 घण्टे के लिए उष्णायन में रखा जाता है तो पहले नमूने में बैक्टीरिया की 48 कॉलोनी बन जाती है तथा द्वितीय में 72 कॉलोनी बन जाती है यदि ऐसा माना जाए कि प्रत्येक कॉलोनी एक एकल बैक्टीरिया द्वारा उत्पन्न हात है तो पीढ़ी दर की गणना करो (जनसंख्या दुगुनी होने में कितना समय लगेगा)
- 610 K पर प्रथम कोटि की अभिक्रिया की माध्य आयु 127 घण्टे है। 600 K पर 42 घण्टे में प्रारम्भिक सान्द्रता का मितना भाग विघटित होगा सक्रियण ऊर्जा 30 K. cal. mol⁻¹ दी गयी है।
- एक अभिक्रिया A \rightarrow उत्पादों के जब तापमान बढ़कार 300 K से 310 K किया जाता है तो वेग नियतांक का मान दुगुना हो जाता है। अभिक्रिया B \rightarrow उत्पादों के लिए समान तापमान की परास में वेग नियतांक तिगुना हो जाता है यदि A \rightarrow उत्पदों के लिए सक्रियण ऊर्जा 20 kJ/mole है तो B \rightarrow उत्पादों के लिए सक्रियण ऊर्जा ज्ञात कीजिए।
- दो अभिक्रियाएँ (i)A \rightarrow उत्पादों (ii)B \rightarrow उत्पादों प्रथम कोटि बलगतिकी का अनुसारण करती है। अभिक्रिया की दर (i) जब तापमान 300 K से 310 K बढ़ाया जाता है। तो दुगुनी हो जाती है तथा इस अभिक्रिया के लिए 310 K पर अद्वआयुकाल 3C मिनट है। समान ताप 310 K पर B का वियोजन A की तुलना में दुगुनी तेजी से होता है। यदि अभिक्रिया (ii) के लिए सक्रियण ऊर्जा का मान अभिक्रिया (i) की तुलना में आधा हो तो अधिक्रिया (ii) के लिए 300 K पर दर नियतांक की गणना करो।

10. $A \rightarrow B$ एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया है जिसे लिए आवश्यक सक्रियण ऊर्जा का मान 70 kJ mol^{-1} है। जब A के 20% विलयन को 25°C पर 20 मिनट तक रखा जाता है तो 25% वियोजन हो जाता है। 40°C पर 30% विलयन को बनाये रखने के लिए समान में प्रतिशत वियोजन क्या होगा। यह मानकर कि तापमान परास में सक्रियण ऊर्जा समान रहती है।
11. एक कार्बनिक यौगिक n समान्तर प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं द्वारा स्वतः विघटित होता है और n विभिन्न उत्पाद $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ बनाता है इसका वेग नियतांक $k, 2k, 3k, \dots, nk$ है और सक्रियण ऊर्जा क्रमशः $E, 2E, 3E, \dots, nE$ है यौगिक P की कुल सक्रियण ऊर्जा की गणना कीजिए ?
12. एक उत्क्रमणीय प्रथम कोटि की अभिक्रिया $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ के लिए $k_1 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ और $[B]_{\text{साम्य}}/[A]_{\text{साम्य}} = 4$ है। यदि $[A]_0 = 0.01 \text{ mole L}^{-1}$ और $[B]_0 = 0$ है तो 30 सैकण्ड पश्चात् B सान्द्रता क्या होगी ?
13. एक समावीकरण अभिक्रिया $A \xrightleftharpoons[\text{उत्प्रेरक}]{K_1} B$ के लिए, गैसीय अवस्था में 60°C पर साम्य नियतांक 3.60 है। अग्र और पश्चत् अभिक्रिया दोनों ही प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ हैं। प्रारम्भ में A का प्रारम्भिक दाब P वायुमण्डलीय है तथा 40 मिनट में यह दाब $0.25P$ वायुमण्डलीय हो जाता है। अग्र अभिक्रिया और पश्च अभिक्रिया के लिए पृथक-पृथक (individual) दर नियतांक का मान ज्ञात कीजिए।
14. जब में d-पोटेशियल क्रोमो-ऑक्सीलेट का निर्माण इसके ℓ -रूप से उत्क्रमणीय अभिक्रिया द्वारा देता है। यह अभिक्रिया दोनों दिशाओं में प्रथम कोटि की अभिक्रिया है तथा साम्य उत्पाद रेसीमेट बनता है 22°C पर पोलेमीटर उपकरण 506 सैकण्ड पश्चात् यह प्रदर्शित करता है कि 12 mole % ℓ -समावयवी d-रूप में परिवर्तित हो गया है अग्र और प्रतीप अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक का मान ज्ञात कीजिए ?
15. निम्न क्रमागत कोटि अभिक्रिया $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} C$ के लिए K_1 तथा K_2 का मान क्रमशः 45 सैकण्ड $^{-1}$ तथा 15 सैकण्ड $^{-1}$ तथा 15 सैकण्ड $^{-1}$ है। यदि 1.0 mol dm^{-3} की सान्द्रता पर शुद्ध A के साथ अभिक्रिया को लिया जाता है।
(a) B की सान्द्रता को अधिकतम होने के लिए कितने समय लगेगा ?
(b) B की अधिकतम सान्द्रता क्या होगी ?
(c) 10 मिनट के समयान्तराल के पश्चात् निकाय का संगचन क्या होगा ?

PART - II : OBJECTIVE QUESTIONS

1. किसी n कोटि की अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया के वेग का समाकलित रूप $k = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right]$ दिया गया है। यहाँ क्रिया कारक की प्रारम्भिक सान्द्रता C_0 तथा t समय पश्चात् क्रियाकारक की सान्द्रता C है। तो $t_{3/4}$ व $t_{1/2}$ के मध्य क्या संबंध होता। यहाँ $t_{3/4}$ वह समय है जो C को $1/4 C_0$ होने में लगता है :
(A) $t_{3/4} = t_{1/2} [2^{n-1} + 1]$ (B) $t_{3/4} = t_{1/2} [2^{n-1} - 1]$ (C) $t_{3/4} = t_{1/2} [2^{n+1} - 1]$ (D) $t_{3/4} = t_{1/2} [2^{n+1} + 1]$
2. प्रत्येक स्थिति में एक अभिकारक प्रयुक्त कर तीन अलग-अलग अभिक्रियाएँ होती हैं। ग्राफ में अभिक्रिया की दर को y -अक्ष पर तथा अभिकारक की अलग-अलग सान्द्रताओं को x -अक्ष पर लिया जाता है तो तीन निम्न प्रकार अलग-अलग वक्र प्राप्त होते हैं ?



अभिक्रिया (i), (ii), (iii) के लिए संभावित कोटि क्या होगी ?

- (A) 1,2,3 (B) 2,1,1/2 (C) 0,1,2 (D) 0,1,1/2

3. एक अभिक्रियाओं में एक एकल अभिकारक भाग लेता है इस अभिक्रिया में प्रयुक्त हुए अभिकारक के प्रभाज्य (fraction) को

$$f = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)$$
 के रूप में प्रदर्शित किया जाता है। यहाँ C_0 अभिकारक की प्रारम्भिक की प्रारम्भिक सान्द्रता और t समय

पश्चात की अभिकारक की सान्द्रता C है तो प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए :

$$(A) \frac{df}{dt} = k(1-f) \quad (B) -\frac{df}{dt} = kf \quad (C) -\frac{df}{dt} = (1-f) \quad (D) \frac{df}{dt} = kf$$

4. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया को 33% से 67% तक पूर्ण होने में लगा समय 300 मिनट है तो इस अभिक्रिया को 25% पूर्ण होने में कितना समय लगेगा ?

$$(A) 150.5 \text{ मिनट} \quad (B) 125 \text{ मिनट} \quad (C) 180.5 \text{ मिनट} \quad (D) 165.5 \text{ मिनट}$$

5. $2A + B \xrightarrow{K} C + D$ अभिक्रिया में A के संदर्भ में प्रथम कोटि और B के संदर्भ में द्वितीय कोटि की अभिक्रियाएं हैं। ($t = 0$) पर A की प्रारम्भिक सान्द्रता C_0 है जबकि B की प्रारम्भिक सान्द्रता $2C_0$ है। यदि C की सान्द्रता को $C_0/4$ होने में 300 मिनट लगते हैं तो $t = 30$ मिन पर अभिक्रिया का वेग व्यंजक होगा—

$$(A) R = 7 C_0^3 k/16 \quad (B) R = 27 C_0^3 k/32 \quad (C) R = 247 C_0^3 k/64 \quad (D) R = 49 C_0^3 / 32$$

6. किसी अभिक्रिया में $\{[C_0 - C]/[C]\}$ को समय t के विरुद्ध आलेखित करने पर एक सीधी रेखा प्राप्त होती है। यहाँ C_0 अभिकारक की प्रारम्भिक सान्द्रता तथा t समय पश्चात् अभिकारक की सान्द्रता C हो जाती है तो अभिक्रिया की कोटि क्या होगी ?

$$(A) 3 \quad (B) \text{शून्य} \quad (C) 1 \quad (D) 2$$

7. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया $A \longrightarrow$ उत्पाद है इसमें अभिकारक की सान्द्रता को अपनी प्रारम्भिक सान्द्रता से 6.25 % घटाने में 80 मिनट लगते हैं। (i) अभिक्रिया वेग नियतांक और (ii) यदि अभिक्रिया प्रारम्भ होने पर उसकी सान्द्रता 0.2 मोल/लीटर प्रयुक्त की गयी है तो अभिक्रिया शुरू होने के 100 मिनट पश्चात् अभिक्रिया का वेग क्या होगा।

$$(A) 2.17 \times 10^{-2} \text{ मिनट}^{-1}, 3.47 \times 10^{-4} \text{ मोल लीटर}^{-1} \text{ मिनट}^{-1}$$

$$(B) 3.465 \times 10^{-2} \text{ मिनट}^{-1}, 2.166 \times 10^{-1} \text{ मोल लीटर}^{-1} \text{ मिनट}^{-1}$$

$$(C) 3.465 \times 10^{-3} \text{ मिनट}^{-1}, 2.17 \times 10^{-3} \text{ मोल / लीटर}^{-1} \text{ मिनट}^{-1}$$

$$(D) 2.166 \times 10^{-3} \text{ मिनट}^{-1}, 2.667 \times 10^{-4} \text{ मोल लीटर}^{-1} \text{ मिनट}^{-1}$$

8. 373 K बताप पर एक गैसीय अभिक्रिया $A \rightarrow 2B + C$ प्रथम कोटि की पायी गयी। जब अभिक्रिया शुरू A से प्रारम्भ की गयी थी। तो कुल दाब 10 मिनट के बाद 176 mm पाया गया था और एक लम्बे समय पश्चात् जब A पूर्णरूप से वियोजित हो जाता है तो दाब 270 mm हो गया था। 10 मिनट के बाद A का दाब क्या होगा।

$$(A) 94 \text{ mm} \quad (B) 47 \text{ mm} \quad (C) 43 \text{ mm} \quad (D) 90 \text{ mm}$$

9. $A(s) \rightarrow 2B(g) + C(g)$ अभिक्रिया प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। 20 मिनट बाद और काफी लम्बे समय पश्चात् दाब क्रमशः 150 m Hg और 225 mm Hg है अतः 40 मिनट के बाद अभिक्रिया का वेग नियतांक और दाब होंगे ?

$$(A) 0.05 \ln 1.5 \text{ min}^{-1}, 200 \text{ m} \quad (B) 0.5 \ln 2 \text{ min}^{-1}, 300 \text{ mm}$$

$$(C) 0.05 \ln 3 \text{ min}^{-1}, 300 \text{ mm} \quad (D) 0.05 \ln 3 \text{ min}^{-1}, 200 \text{ mm}$$

10. अभिक्रिया $[Co(NH_3)_5 Br]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5(H_2O)^{3+} + Br^-]$ में लिवयन के गुणों को मापने पर विलयन का प्रकाशिक घनत्व ज्ञात होता है जो कि अभिकारक की सान्द्रता से रेखीय रूप से संबंधित है। प्रथम कोटि की अभिक्रिया शुरू के 20 मिनट 40 मिनट और अनन्त समय पर प्रकाशिक घनत्व का मान क्रमशः 0.80 ए 0.35 और 0.20 है अतः अभिक्रिया वेग नियतांक की गणना कीजिए ?

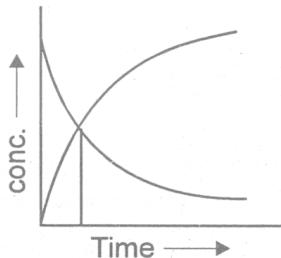
$$(A) 6.93 \times 10^{-3} \text{ मिनट}^{-1} \quad (B) 3.51 \times 10^{-2} \text{ मिनट}^{-1}$$

$$(C) 6.93 \times 10^{-2} \text{ मिनट}^{-1} \quad (D) 3.51 \times 10^{-3} \text{ मिनट}^{-1}$$

11. गन्ने की शर्करा का प्रतीलोमन (inversion) शर्करा की किसी भी सन्दर्भ के लिए $pH = 5$ पर अर्द्ध आयुकाल 50 मिनट है। $pH = 6$ पर अर्द्धआयुकाल 500 मिनट है तो शर्करा के प्रतीलोमन को निम्न वेग नियम के द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

$$(A) r = k [शर्करा]^2 [H^+]^0 \quad (B) r = k [शर्करा]^1 [H^+]^0 \quad (C) r = k [शर्करा]^1 [H^+]^1 \quad (D) r = k [शर्करा]^0 [H^+]^0.$$

12. अभिक्रिया $A \longrightarrow B$ के लिए प्रजातियों A तथा B की सान्द्रता में परिवर्तन का निम्न आकृति पता लगाती है, समय के फलन के रूप में दो वक्र के प्रति छेदन का बिन्दु निम्न प्रदर्शित करता है।

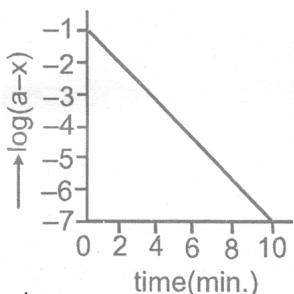


- (A) $t_{1/2}$ (B) $t_{3/4}$ (C) $t_{2/3}$ (D) पता लगाने के आँकड़े अप्रर्याप्त हैं।

13. अभिक्रिया $A \xrightarrow{k}$ उत्पदों; अभिक्रिया शून्य कोटि की है, जबकि $B \xrightarrow{k}$ उत्पदों में अभिक्रिया प्रथम कोटि की है। जब दोनों अभिक्रियाओं के लिए अर्द्धआयुकाल समान है तो A की प्रारम्भिक सान्द्रता क्या होगी ?

- (A) 2 M (B) $\ln 2$ M (C) $2 \log 2$ M (D) $2 \ln 2$ M
14. अभिक्रिया $3A \rightarrow$ उत्पदों के लिए k का मान $1 \times 10^{-3} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{min})$ है जब $[A] = 2 \text{ M}$ है तो $-d[A]/dt$ का मान $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{sec})$ में क्या होगा ?

- (A) 6.67×10^{-3} (B) 1.2×10^{-2} (C) 2×10^{-4} (D) 4×10^{-3}
15. प्रथम कोटि बल गतिकी के अनुसार वाइनिल एलिल ईथर (vinyl allyl ether) का पेन्ड्र-4-ईनॉल में परिवर्तन किया जाता है। इस प्रकार की अभिक्रिया के लिए निम्न आरेख प्राप्त होती है।



अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक है :

- (A) $4.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (B) $1.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (C) $2.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (D) $8.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

16. एक पदार्थ 'A' प्रथम कोटि की गतिकी के अनुसार विलयन में वियोजित होता है। फ्लास्क I में A के 1M विलयन का 1L तथा फ्लास्क II में 0.6 M विलयन का 100 ml है। 8 घण्टे के पश्चात् फ्लास्क I में A की सान्द्रता 0.25 M है। फ्लास्क II में A की सान्द्रता 0.3 M होने में कितना समय लगेगा :

- (A) 0.4 hr (B) 2.4 hr
(C) 4.0 hr (D) अनुमान नहीं लगा सकते क्योंकि दर नियतांक नहीं दिया है।

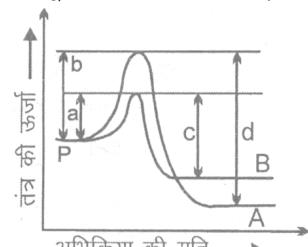
17. एकल आण्विक अभिक्रिया की लीण्डमान सिद्धान्त में अभिक्रिया वेग नियतांक को $k_{app} = \frac{k_1 C}{1 + \alpha C}$ के रूप में प्रदर्शित किया जाता है जहाँ C अभिकारक की सान्द्रता है तथा k_1 और α स्थिरांक है। C के मान की गणना कीजिए जिसके लिए k_{app} का मान इसकी सीमाकारी मान का 90% हो जिस पर C का मान अनन्त रूप से बढ़ा हो। (दिया है $\alpha = 9 \times 10^5$)

- (A) $10^{-6} \text{ mole/litre}$ (B) $10^{-4} \text{ mol/litre}$ (C) $10^{-5} \text{ mole/litre}$ (D) $5 \times 10^{-5} \text{ mol/litre}$
18. दो समान्तर प्रथम कोटि की अभिक्रिया में P के क्षय से A और B बनता है इसे निम्न चित्र द्वारा प्रदर्शित जाता है। दिया गया है।

अभिक्रिया	ΔH	वेग नियतांक	सक्रियण ऊर्जा
$P \rightarrow A$	ΔH_A	k_A	E_A
$P \rightarrow B$	ΔH_B	k_B	E_B

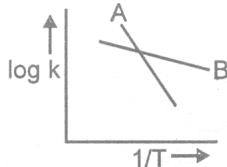
निम्न में से कौन-सा/कौनसे सत्य है ?

- (A) $a = E_B$ (B) $b = E_A$ (C) $\Delta H_A = b - d$ (D) $\Delta H_B = c - a$



अभिक्रिया की गति

19. दो विभिन्न अभिक्रियाओं के लिए आरेनियस संबंध को नीचे दिखाया गया है। कौन सी अभिक्रिया निम्न ताप पर तीव्रता से होती है। और कौन-सी अभिक्रिया ताप में परिवर्तन पर अत्यधिक संवेदनशील (sensitive) होती है।



- (A) B तेजी से, A अत्यधिक संवेदनशील
 (B) दोनों अवस्था में B
 (C) दोनों अवस्था में A
 (D) A तेजी से, B अत्यधिक संवेदनशील
20. जब एक ग्राफ $\log K$ और $1/T$ के मध्य आरेखित किया जाता है तो एक सीधी रेखा प्राप्त होती है वह संबंधित ताप क्या होगें जहाँ पर ग्राफ x-अक्ष की रेखा व y-अक्ष की रेखा को काटे।
 (A) $0, E_a / 2.303 R \log A$
 (B) $\infty, E_a / (R \ln A)$
 (C) $0, \log A$
 (D) उपरोक्त में से कोई नहीं
21. $A \rightarrow B \quad k_A = 10^{15} e^{-2000/T};$
 $C \rightarrow D \quad k_C = 10^{14} e^{-1000/T}$
 किस ताप T K पर ($k_A = k_C$) के बराबर होगा ?
 (A) 1000K
 (B) 2000K
 (C) $(2000/2.303) K$
 (D) $(1000 / 2.303) K$.
22. $A + 2B \rightarrow$ उत्पाद, अभिक्रिया के लिए (सांद्रताएँ रससमीकरणमितीय समानुपात में लेकर प्रारंभ करने पर), प्रायोगिक रूप से निर्धारित वेग नियम है—

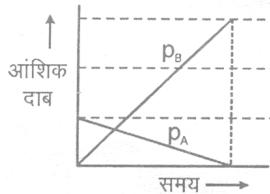
$$-\frac{d[A]}{dt} = k \sqrt{[A]} \sqrt{[B]}$$

अभिक्रिया का अद्व समय होगा—

- (A) $\frac{0.693}{k}$
 (B) $\frac{0.693}{1/k}$
 (C) $\frac{0.693}{\sqrt{2k}}$
 (D) अपरिभाषित

23. $2A + B \rightarrow$ उत्पाद, अभिक्रिया के लिए वेग नियम $-\frac{d[A]}{dt} - k[A]$ है। एक समय पर जब $t = \frac{1}{k}$ है तो अभिकारक की सान्द्रता होगी। (C_0 = प्रारम्भिक सान्द्रता)
 (A) $\frac{C_0}{e}$
 (B) $C_0 e$
 (C) $\frac{C_0}{e^2}$
 (D) $\frac{1}{C_0}$

24. प्रथम कोटि की अभिक्रिया में अभिकारक की सान्द्रता $\frac{1}{e^2}$ कितने समय पश्चात् घटेगी ?
 (A) एक सामान्य आयुकाल
 (B) दो सामान्य आयुकाल
 (C) तीन सामान्य आयुकाल
 (D) चार सामान्य आयुकाल
 25. यदि नियत V व T पर, किसी अभिक्रिया A(g) को B(g) में परिवर्तित किया जाता है, परिणामस्वरूप निम्न आरेख प्राप्त होता है।



- (A) तो अभिक्रिया $A(g) \rightarrow 3B(g)$ होनी चाहिए तथा प्रथम कोटि की अभिक्रिया होगी।
 (B) तो अभिक्रिया $A(g) \rightarrow 3B(g)$ होनी चाहिए तथा द्वितीय कोटि की अभिक्रिया होगी।
 (C) तो अभिक्रिया $A(g) \rightarrow 3B(g)$ होनी चाहिए तथा शून्य कोटि की अभिक्रिया होगी।
 (D) तो अभिक्रिया $A(g) \rightarrow 3B(g)$ होनी चाहिए तथा प्रथम कोटि की अभिक्रिया होगी।
26. निम्न अभिक्रिया में MnO_4^- के विलुप्त होने का तात्कालिक (instantaneous) वेग निम्न है।
 $4.56 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1} 2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$
 I_2 के प्रकट होने का वेग निम्न है।
 (A) $1.14 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$
 (B) $5.7 \times 10^{-3} \text{ Ms}^{-1}$
 (C) $4.56 \times 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}$
 (D) $1.14 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$



संकेत एवम् R = दूसरे आधार पर अणु (other substrates)

उत्पाद के निर्माण का वेग $v = k'_2 = [X][R]$ द्वारा दिया जाता है। X के निष्केपित होने का वेग निम्न द्वारा दिया जायेगा।

$$(A) \frac{d[C]}{dt} = k[C][S] \quad (B) \frac{d[R]}{dt} = k'[X][R] \quad (C) \frac{d[X]}{dt} = 0 \quad (D) \frac{d[X]}{dt} \geq 1$$

28. 300 K पर निम्न अभिक्रियाओं का अवलोकन कीजिए।

$A \rightarrow B$ (अनउत्प्रेरकीय अभिक्रिया)

$A \xrightarrow{\text{उत्प्रेरक}} B$ (उत्प्रेरकीय अभिक्रिया)

उत्प्रेरकीय अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा $8.314 \text{ KJ mol}^{-1}$ से कम की जाती है। अनउत्प्रेरकीय अभिक्रिया के लिए अभिक्रिया की दर उत्प्रेरकीय अभिक्रिया अभिक्रिया से कितने गुना होगी।

$$(A) 15 \text{ गुना} \quad (B) 38 \text{ गुना} \quad (C) 22 \text{ गुना} \quad (D) 28 \text{ गुना}$$

Exercise # 3

PART - I : MATCH THE COLUMN

1. निम्न को सुमेलित कीजिए :

स्तम्भ -I

(A) $C \propto t$ (अक्षीय) शून्य कोटि के लिए

(B) $\log C \propto t$ (अक्षीय) प्रथम कोटि के लिए

(C) $\left(\frac{-dc}{dt} \right) \propto c$ शून्य कोटि के लिए

(D) $\ln \left(\frac{-dc}{dt} \right) \propto \ln c$ प्रथम कोटि के लिए

स्तम्भ -II

(p) इकाई

(q) शून्य

(r) - k

(s) $- \frac{k}{2.303}$

2. निम्न को सुमेलित कीजिए :

स्तम्भ -I

(A) $A + \xrightarrow{} C + B$
 $r = k_1 [A][B]$

(B) $A + B \xrightarrow{} C + D$
 $r = k_2 [A][B]^0$

(C) $A + B \xrightarrow{} C + D$
 $r = k_3 [A]^0 [B]^0$

(D) $2A + B \xrightarrow{} 2C + 3D$
 $r = k_3 [A]^0 [B]^0$

स्तम्भ -II

(p) दर नियतांक की ईकाई, सान्द्रता ईकाई रखती है।

(q) अभिक्रिया के लिए दोनों अभिकारों को तथा दर नियाक बराबर होता है।

(r) कम से कम एक अभिकारक की प्रयुक्ति होने की दर, कम से कम एक उत्पाद के बनने की दर के बराबर होती है।

(s) यदि दोनों अभिकारकों को रससमीकरणमिती अनुपात में लिया जाता है तो दोनों अभिकारकों के लिए अर्द्धआयुकाल बराबर होता है।

3. निम्न को सुमेलित कीजिए :

स्तम्भ -I

(A) $2N_2O_5(g) \xrightarrow{\text{प्रथम कोटि}} 4NO_2(g) + O_2(g)$

(B) $2H_2O_2(aq) \xrightarrow{\text{प्रथम कोटि}} 2H_2O(aq) + O_2(g)$

(C) $2NH_3(g) \xrightarrow{\text{शून्य कोटि}} N_2(g) + 3H_2(g)$

(D) $2Cl_2O_7(g) \xrightarrow{\text{शून्य कोटि}} 4 ClO_2(g) + 3O_2(g)$

स्तम्भ -II

(p) सभी गैसीय उत्पाद अनुचुम्बकीय प्रकृति के होते हैं।

(q) अभिकारक के संकरण में केवल s तथा p कक्षक भाग लेते हैं।

(r) जैसे-जैसे अभिक्रिया होती है। अभिकारक का अर्द्धआयुकाल समय के साथ परिवर्तित होता है।

(s) उत्पादों की सान्द्रता में वृद्धि के साथ गैसों के उत्पादन की दर घटती है।

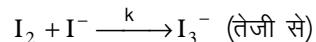
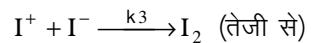
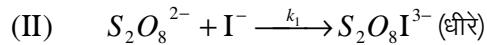
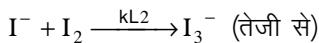
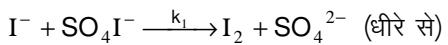
PART - II : COMPREHENSION

अनुच्छेद # 1

निम्न अनुच्छेद को ध्यान में पढ़िए और प्रश्नों के उत्तर दीजिए-

अभिक्रिया $S_2O_6^{2-} + 3I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$ परसल्फेट तथा आयोडाइड आयन के संदर्भ में प्रथम कोटि की है। प्रारंभिक सान्द्रता को क्रमशः 'a' तथा 'b' लेते हुए तथा समय t पर ड्राइआयोडाइड की सान्द्रता x लेते हुए एक अवकलित दर समीकरण लिखी जा सकती है।

अभिक्रिया के लिए बतायी गयी हो क्रिया विधि निम्न है।



1. उपरोक्त अभिक्रिया के लिए सामान्य अवकलित समीकरण निम्न है—

$$(A) \frac{dx}{dt} = k[a-x][b-3x] \quad (k > 0)$$

$$(B) \frac{dx}{dt} = -k[a-x][b-3x] \quad (k > 0)$$

$$(C) \frac{dx}{dt} = k[a-x][b-x] \quad (k > 0)$$

$$(D) \frac{dx}{dt} = -k[a-x][b-x] \quad (k < 0)$$

2. इस अभिक्रिया की सबसे अच्छी प्रगति कैसे बतायी जा सकती है।

(A) अभिक्रिया मिश्रण के रंग को देखकर

(B) हाइपो के साथ I_3^- को अनुमापित कर

(C) Ag^+ के साथ I^- अवक्षेपित कर

(D) दाब में परिवर्तन को देखकर

3. अभिक्रिया दर समीकरण के बारे में दिये गये तथ्य के साथ कौनसी क्रियाविधि अविरोधी है ?

(A) क्रियाविधि (I)

(B) क्रियाविधि (II)

(C) (I) तथा (II) दोनों

(D) न तो (I) और न हो (II)

4. अभिक्रिया के लिए $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

$$(i) -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt}$$

$$(ii) -\frac{d[I_2]}{dt} = -2 \frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt}$$

$$(iii) -\frac{d[I_2]}{dt} = -2 \frac{d[I_2]}{dt} \times \frac{d[S_2O_3^{2-}]}{dt}$$

$$(iv) \frac{d[S_2O_6^{2-}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt}$$

सही उत्तर है :

(A) केवल (i)

(B) (i) तथा (iv)

(C) (ii) तथा (iv)

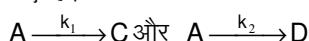
(D) केवल (iii)

अनुच्छेद # 2

निम्न अनुच्छेद को ध्यान से पढ़िए और प्रश्नों के उत्तर दीजिए :

प्रथम कोटि की प्रतियोगी अभिक्रियाएँ :

प्रायः एक प्रजाति विभिन्न प्रकार से क्रिया कर विभिन्न प्रकार के उत्पाद देती है उदाहरण केए टालुइन को आर्थो, मेटा तथा पैरा स्थितियों पर निकृत किया जा सकता है हम सबसे आसान परिस्थिति का अवलोकन करेंगे जो कि दो प्रतियोगी प्रथम कोटि अनुक्रमणीय अभिक्रियाएँ हैं।



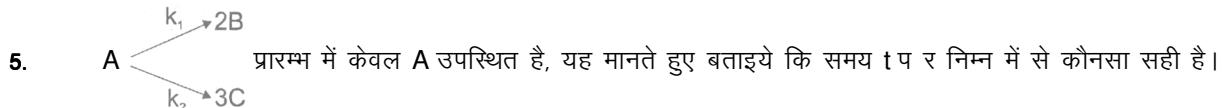
$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right) = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

C के लिए हम $\left(\frac{d[C]}{dt} \right) = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$ है dt से गुणा कर और शून्य समय से समय t तक समाकलन करने पर (जहाँ $[C]_0 = 0$) निम्न प्राप्त होता है $[C] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$

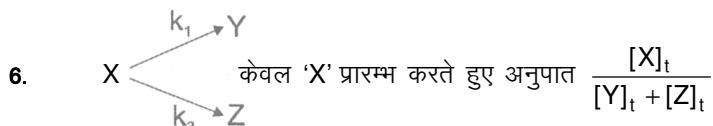
इसी प्रकार $\left(\frac{d[D]}{dt} \right)$ का समाकलन करने पर $[D] = \frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$ देता है।

दोनों [C] और [D] के लिए चरघतांकी में वेग नियतांक $k_1 + k_2$ का योग प्राप्त होता है आकृति के लिए [A], [C] और [D] तथा t के मध्य वक्र दर्शाते हैं।

$$\text{किसी समय पर हम } \frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$$

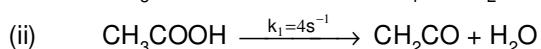


- (A) $[A]_0 - [A]_t + [B]_t + [C]_t$ (B) $[A]_0 - [A]_t + 2[B]_t + 3[C]_t$
 (C) $[A]_0 - [A]_t + \frac{[B]_t}{2} + \frac{[C]_t}{3}$ (D) $[A]_0 = \frac{2}{3} + [A]_t + [B]_t + [C]_t$



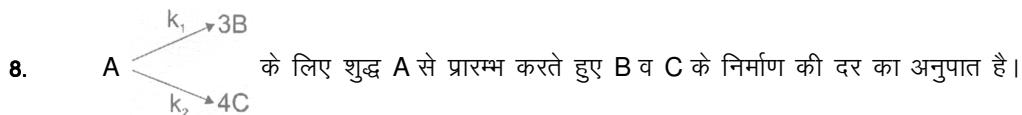
- (A) समय पर निर्भर नहीं है। (B) $\frac{1}{(e^{kt} - 1)}$
 (C) X की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर (D) $[A]_0(e^{kt} - 1)$

7. उच्च ताप एसीटिक अम्ल का CO_2 & CH_4 में वियोजन होता है और साथ ही CH_2CO (कीटीन) और H_2O में वियोजित होती है।



अभिक्रिया (i) के अनुसार एसीटिक अम्ल का कितना भाग अभिकृत होता है।

- (A) $\frac{3}{4}$ (B) $\frac{3}{7}$ (C) $\frac{4}{7}$ (D) इनमें से कोई नहीं



- (A) समय पर निर्भर नहीं है (B) ताप पर निर्भर नहीं है
 (C) A की प्रारम्भिक सान्द्रता पर निर्भर (D) अभिक्रिया की क्रिया विधि पर निर्भर नहीं है।

PART - III : ASSERTION / REASON

1. **कथन-1 :** सामान्यतः ठोस सतह पर अभिक्रिया शून्य कोटि की होती है।
कथन-2 : $N_2O(g) \xrightarrow{Au} N_2(g) + 1/2O_2$; दर = $k[N_2O]^0 = k =$ शून्य कोटि अभिक्रिया नियतांक
 (A) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण है।
 (B) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।
 (C) कथन-1 सत्य है, कथन-2 असत्य है।
 (D) कथन-1 असत्य है, कथन-2 सत्य है।
2. **कथन-1 :** इस अभिक्रिया में $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$ थायोसल्फेट आयन के विलुप्त होने की दर I_2 के विलुप्त होने की दर दुगुनी है।
कथन-2 : I_2 के विलुप्त होने की दर $S_2O_3^{2-}$ आयन के विलुप्त होने की दर की आधी है।
 (A) कथन-1 तथा कथन-2 सत्य है।
 (B) कथन-1 गलत तथा कथन-2 सत्य है।
 (C) कथन-2 गलत तथा कथन-1 सत्य है।
 (D) कथन-1 & 2 गलत है।
3. **कथन-1 :** एक निश्चित रेडियो सक्रिय तत्व की अद्वायु 100 दिन है। 200 दिन पश्चात् शेष बचा अविघटित प्रभाज 25% होगा।
कथन-2 : $\frac{N}{N_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^n$ जहाँ प्रतीक 'मानक अर्थ रखता है।
 (A) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण है।
 (B) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।
 (C) कथन-1 सत्य है, कथन-2 असत्य है।
 (D) कथन-1 असत्य है, कथन-2 सत्य है।
4. **कथन-1 :** यदि अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा शून्य हो तब तापमान रासायनिक अभिक्रिया के वेग दर को प्रभावित नहीं करता है।
कथन-2 : सक्रियण ऊर्जा कम होने पर अभिक्रिया तीव्रता से चलती है।
 (A) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण है।
 (B) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।
 (C) कथन-1 सत्य है, कथन-2 असत्य है।
 (D) कथन-1 असत्य है, कथन-2 सत्य है।
5. **कथन-1 :** $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$
 यदि A का अद्वायु काल B की तुलना में बहुत कम हो तब परिणामी अभिक्रिया $A \rightarrow C$ का वेग नियतांक ($k_1 \times k_2$) के साथ होता है।
कथन-2 : धीमा पद वेग निर्धारण पद है। इस प्रकार $B \rightarrow C$ वेग निर्धारण पद है।
 (A) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण है।
 (B) कथन-1 सत्य है, कथन-2 सत्य है ; कथन-2, कथन-1 का सही स्पष्टीकरण नहीं है।
 (C) कथन-1 सत्य है, कथन-2 असत्य है।
 (D) कथन-1 असत्य है, कथन-2 सत्य है।

PART - IV : TRUE / FALSE

1. अभिक्रिया $A \rightarrow B$ अभिक्रिया दर नियम $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$ रखती है जब समय के सापेक्ष सान्द्रता को आरेखित किया जाता है तो आरेख में अधिकतम आता है।
2. एक प्रथम-कोटि अभिक्रिया के लिए अभिकारक की सांद्रता को नियम भिन्न द्वारा एक के बाद एक कम करने में लगने वाला समय सदैव समान होता है।
3. चूंकि प्रथम कोटि की अभिक्रिया स्थिर ताप पर सम्पन्न होती है, अतः दर स्थिर रहती है।
4. एक रासायनिक अभिक्रिया में उत्प्रेरक अग्र अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा कम करता है तथा पश्चत् अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा बढ़ता है।
5. $A + B \rightarrow C$ $r = k[A][B]$
 सतुरित अभिक्रिया में यदि आर्थिक कोटि सबधित स्थिरांक के बराबर होती है तो अभिक्रिया प्रारम्भिक होनी चाहिए।

6. शून्य कोटि की अभिक्रिया की दर एक समान होती है तथा शून्य कोटि की अभिक्रिया एक संकुल अभिक्रिया होनी चाहिए।
7. अभिक्रिया की औसत तथा तात्क्षणिक दर को क्रमशः सूक्ष्म तथा वृहतदर्शी समय अंतराल के लिए परिभाषित किया जाता है।

Passage : (Q. 8 to Q. 11)

क्रमागत प्रथम कोटि अभिक्रिया जो कि अनुक्रमणीय है तथा



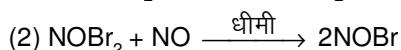
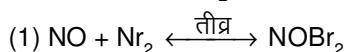
रूप में है माना कि अभिक्रिया केवल A से प्रारम्भ होती है।

8. $t = 0$ समेत सभी समय पर $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$
9. $t = 0$ को छोड़कर सभी समय के लिए $[B] > [C]$
10. अनन्त समय पर सभी सान्दर्ताएं $[B]$ तथा $[C]$ बहुत छोटे मान की ओर प्रवृत्त होती है।
11. एकदिष्ट समय के साथ A तथा B दोनों की सान्दर्ताएं कम होती है।

PART - V : FILL IN THE BLANKS

निम्न सूचनाओं के आधार पर रिक्त स्थानों को पूर्ति कीजिये।

अभिक्रिया $2\text{NO} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NOBr}$ निम्न क्रिया विधि की पालना करती है।



1. NO के सापेक्ष अभिक्रिया की कोटि _____ है।
2. चरण (1) तथा (2) के प्रत्येक की _____ दो है।
3. सम्पूर्ण अभिक्रिया की _____ है।
4. एक उत्प्रेरक अभिक्रिया के अंत पर रासायनिक रूप से _____ होता है।
5. एक _____ प्रक्रम, एक _____ अभिक्रिया को लेने के कारण नहीं होते हैं।
6. अभिक्रिया की कोटि दर समीकरण में सभी सान्दर्ता पदों के _____ का _____ होती है।
7. सभी अन्य अभिकारक की _____ को नियत रखते हुए एक अभिकारक के संदर्भ में एक अभिक्रिया की कोटि अभिक्रिया की दर के लघुगुणक के परिवर्तन तथा निश्चित अभिकारक की सान्दर्ता के लघुगुणक के परिवर्तन का _____ होता है।

Exercise # 4

PART - I : JEE PROBLEMS

IIT-JEE - 1997

1. (a) आरेनियस अभिकरण $K = A \exp(-E/RT)$, में A को पर दर स्थिरांक माना जा सकता है।
(b) किसी अभिक्रिया के प्रथम कोटि वियोजन के लिए इर स्थिरांक को निम्न समीकरण से प्रदर्शित है-

$$\log K (\text{s}^{-1}) = 14.34 - \frac{1.25 \times 10^4 K}{T}$$

(i) इस अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा क्या होगी ?

(ii) 500 K पर दर स्थिरांक।

(iii) किस ताप पर इसका अर्द्धआयु काल 256 मिनट होगा ?

- (c) 298 K पर एक प्रथम कोटि अभिक्रिया के 10% पूर्ण होने के लिए आवश्यक समय, इसके 308 K पर 25% पूर्ण होने के लिए आवश्यक समय के बराबर है। यदि अभिक्रिया के लिए पूर्व चरघातांकी कारक $3.56 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ है तो 318 K पर दर स्थिरांक तथा सक्रियण ऊर्जा की गणना कीजिए।

समय (मिनट)	P _x (mm of Hg) (X का आंशिक दाब)
0	800
100	400
200	200

X के संदर्भ में अभिक्रिया की कोटि ज्ञात कीजिए, अभिक्रिया का दर नियतांक 75% पूर्ण होने में लगा समय तथा जब X का आंशिक दाब P_x = 700 mm Hg है तो कुद दाब की गणना कीजिए।

IIT-JEE-2007

11. मानाकि $aG + bH \rightarrow$ उत्पाद एक अभिक्रिया है। इस अभिक्रिया में G और H दोनों अभिकारकों का सान्द्रता दुगुना करने पर अभिक्रिया का दर आठ गुना बढ़ती है। किन्तु H का सान्द्रता स्थिर रख कर सिर्फ G की सान्द्रता दुगुनी करने पर अभिक्रिया की दर दुगुनी होती है। इस अभिक्रिया की संपूर्ण कोटि है—

(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3

IIT-JEE-2008

12. एक ही अभिक्रिया परिस्थिति में एक पदार्थ की प्रारम्भिक सान्द्रता $1.386 \text{ mol dm}^{-3}$ क्रमशः तथा शून्य कोटि की अणुगतिकी अभिक्रिया के वेग स्थिरांक (k_0) का अनुपात $\left(\frac{k_1}{k_0}\right)$ है।
- (A) $0.5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ (B) 1.0 mol dm^{-3} (C) 1.5 mol dm^{-3} (D) $2.0 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$

PART - II : AIEEE PROBLEMS

AIEEE 2002

1. प्रथम और शून्य कोटि अभिक्रिया के लिए मोलरता M के पदों में दर नियतांक की इकाई क्रमशः होगी—
- (A) सैकण्ड⁻¹, मोलरता सैकण्ड⁻¹ (B) सैकण्ड⁻¹, मोलरता
- (C) मोलरता सैकण्ड⁻¹, सैकण्ड⁻¹ (D) मोलरता, सैकण्ड⁻¹

2. $A + 2B \rightarrow C$ अभिक्रिया के लिए दर नियतांक $R = [A][B]^2$ में दिया जाता है तब अभिक्रिया की कोटि होगी—
- (A) 3 (B) 6 (C) 5 (D) 7

3. $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ अभिक्रिया के लिए अवलयन दर नियम होगा—

$$(A) -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[HI]}{dt} \quad (B) \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt}$$

$$(C) \frac{1}{2} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[I_2]}{dt} = -\frac{d[HI]}{dt} \quad (D) -2 \frac{d[H_2]}{dt} = -2 \frac{d[I_2]}{dt} = \frac{d[HI]}{dt}$$

AIEEE 2003

4. दो पदार्थ A तथा B के बीच की अभिक्रिया के लिये दर नियम = $K[A]^n[B]^m$ द्वारा दिया गया है। A की सान्द्रता को दुगना करने तथा B की सान्द्रता को आधा करने पर प्राप्त हुई नई दर और पुरानी दर का अनुपात होगा।

- (A) $\frac{1}{2^{m+n}}$ (B) $(m+n)$ (C) $(n-m)$ (D) $2^{(n-m)}$

5. $2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ अभिक्रिया तन्त्र पर दाब बढ़ाया जाता है तो इसके आयतन का मान अचानक आधा हो जाता है यदि अभिक्रिया O₂ के संदर्भ में प्रथम कोटि तथा NO के संदर्भ में द्वितीय कोटि की है, तो अभिक्रिया की दर होगी।
- (A) प्रारम्भिक मान से एक चौथाई होगी। (B) प्रारम्भिक मान से 1/8 होगी।
- (C) प्रारम्भिक मान से आठ गुना बढ़ेगा। (D) प्रारम्भिक मान से चार गुना बढ़ेगा।

6. रासायनिक बलगतिकी में समीकरण $k = Ae^{-E_a/RT}$ के संदर्भ में निम्न में से कौनसा कथन सत्य है ?
 (A) k साम्यावस्था नियतांक है। (B) A अधिशोषण कारक है।
 (C) E_a सक्रियण ऊर्जा है। (D) R रिडर्बर्ग नियतांक है।

AIEEE 2004

7. एक प्रथम कोटि अभिक्रिया में, क्रियाकारक की सान्द्रता 15 मिन में 8.0 M से 0.4 M रह जाती है। सान्द्रता को 0.1 M से 0.025 M में परिवर्तन होने में लगा समय होगा—
 (A) 30 मिनट (B) 15 मिनट (C) 7.5 मिनट (D) 60 मिनट
8. $2A + B \rightarrow C$ अभिक्रिया की दर समीकरण $k[A][B]$ की पाई गई इस अभिक्रिया से संबंधित सही कथन है—
 (A) k की इकाई s^{-1} होनी चाहिये। (B) $t_{1/2}$ नियत है।
 (C) C के निर्माण की दर A के विलुप्त होने की दर की दुगुनी है। (D) k का मान A और B की प्रारम्भिक सान्द्रता से स्वतंत्र होता है।
9. एक रेडियोसमस्थानिक की अर्द्धआयुकाल चार घण्टे है। यदि समस्थानिक का प्रारम्भिक द्रव्यमान 200 g है तो 24 घण्टे बाद अवियोजित (undecayed) द्रव्यमान होगा
 (A) 1.042 g (B) 2.084 g (C) 3.125 g (D) 4.167 g

AIEEE 2005

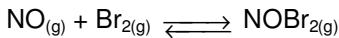
10. माना कोई ऊषाशोषी अभिक्रिया $X \rightarrow Y$ है इसकी पश्चत तथा अग्र अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जाएँ क्रमशः E_b तथा E_f हैं साधारणतः
 (A) $E_B < E_f$ (B) $\Delta H = \Delta U$ (C) $\Delta H < \Delta U$ (D) $\Delta H > \Delta U$
11. एक अभिक्रिया जिसके दो विभिन्न अभिकारक भाग लेते हैं नहीं हो सकती—
 (A) एक-आण्विक अभिक्रिया (B) प्रथम कोटि अभिक्रिया
 (C) द्वितीय कोटि अभिक्रिया (D) द्वि-आण्विक अभिक्रिया

AIEEE 2006

12. कार्बन मोनोऑक्साइड की सान्द्रता के सापेक्ष एक अभिक्रिया द्वितीय कोटि की पायी गयी। यदि अन्य सभी को नियत रखा जाए और कार्बन मोनोऑक्साइड की सान्द्रता दुगुनी कर दी जाए तो, अभिक्रिया की दर:
 (A) अपरिवर्तित रहती है। (B) तिगुनी हो जाती है (C) चार गुना बढ़ जाती है (D) दुगुनी हो जाती है

AIEEE 2007

13. $NO_{(g)}$ की Br_2 के साथ $NOBr$ की अभिक्रिया निम्न दी गई है।



यदि द्वितीय पद अभिक्रिया निर्धारण पद है $NO_{(g)}$ के संदर्भ में अभिक्रिया किस कोटि की होगी—

- (A) 1 (B) 0 (C) 3 (D) 2

14. एक अभिक्रिया $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ के लिए अग्र व विपरीत अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा क्रमशः 180 किलो जूल/मोल तथा 200 किलो जूल/मोल है। एक उत्प्रेरक की उपस्थिति दोनों (अग्र व विपरीत) अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा को 100 किलोजूल/मोल कम कर देती है। उत्प्रेरक की उपस्थिति में अभिक्रिया ($A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$) की ऐन्थैल्पी परिवर्तन होगी (किलोजूल/मोल में)
 (A) 280 (B) 20 (C) 300 (D) 120
15. एक रेडियोधर्मी पदार्थ कमरे के फर्श पर फैल गया, इसकी अर्द्ध-आयु काल 30 दिन है। यदि इसकी प्रारम्भिक सक्रियता सुरक्षित मान की दस गुनी है तो कितने दिन बाद कमरे में जाना सुरक्षित होगा ?
 (A) 10 दिन (B) 100 दिन (C) 1000 दिन (D) 300 दिन

AIEEE 2008

16. अभिक्रिया $\frac{1}{2}A \rightarrow 2B$, के लिए 'A' के विलोपन की दर का 'B' के प्रकट होने की दर से संबंधि को निम्न में से किस व्यंजक द्वारा व्यक्त किया जाता है ?
 (A) $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[B]}{dt}$ (B) $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$ (C) $-\frac{d[A]}{dt} = 4 \frac{d[B]}{dt}$ (D) $-\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$

Answers

EXERCISE # 1

PART - I

1. (a) $4.5 \times 10^{-3} \text{ M sec}^{-1}$ (b) $3.0 \times 10^{-3} \text{ M sec}^{-1}$
2. (a) 40.5 ग्राम मिनिट $^{-1}$ (b) 76.5 मिनिट $^{-1}$
3. (a) 1.6×10^{-2} वायुमण्डलीय मिनिट $^{-1}$; (b) 1.09×10^{-5} लीटर $^{-1}$ सैकण्ड $^{-1}$
4. (a) 3 (b) दोनों वेग 3.6×10^{-3} mole dm $^{-3}$ s $^{-1}$ है (c) कोई प्रभाव नहीं (d) 8 क गुणज से घट जाता है कोई प्रभाव नहीं
5. (a) अभिक्रिया का वेग दुगुना हो जाता है (b) अभिक्रिया का वेग चार गुना हो जाता है।
(c) अभिक्रिया का वेग प्रारम्भिक वेग का $\frac{1}{100}$ गुना हो जाता है (d) अभिक्रिया का वेग प्रारम्भिक वेग का 16 गुना हो जाता है।
6. (a) $0.019 \text{ मोल}^{-1} \text{ सैकण्ड}^{-1}$, (b) $0.038 \text{ मोल}^{-1} \text{ सैकण्ड}^{-1}$
7. k_1 का मान = k_2 का मान $\times 10^{-3}$ = k_3 का मान $\times 10^{-6}$
8. 64
9. (a) NH_3 के वियोजन का वेग (b) N_2 और H_2 के संश्लेषण का वेग
(c) 2.5×10^{-4} मोल सैकण्ड $^{-1}$, 7.5×10^{-4} मोल सैकण्ड $^{-1}$ (d) (i) 1, (ii) 0
10. (a) $5 \times 10^{-5} \text{ M/s}$ (b) $4.2 \times 10^{-5} \text{ M/s}$
11. $0.074 \text{ atm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
12. 460.5
13. (a) $\sqrt{A_t} = \left(\sqrt{A_0} - \frac{k}{2}t \right)$ (b) $\frac{k}{2}$ ढाल के साथ सीधी रेखा प्राप्त होती है। (c) $\frac{\sqrt{2}(\sqrt{2}-1)}{K} \sqrt{[A]_0}$
14. A के सदर्भ में कोटि = 1 तथा B के सदर्भ में कोटि = 0
15. (i) वेग = $[A][B]$ (ii) $K = 4 \times 10^{-2} \text{ मोल}^{-2} \text{ सैकण्ड}^{-1}$ (iii) वेग = $2.8 \times 10^{-3} \text{ मोल सैकण्ड}^{-1}$
15. (i) वेग = $[A][B]$ (ii) $K = 4 \times 10^{-2} \text{ मोल}^{-1} \text{ सैकण्ड}^{-1}$ (iii) वेग = $2.8 \times 10^{-3} \text{ मोल सैकण्ड}^{-1}$
16. (i) द्वितीय कोटि, (ii) प्रथम कोटि, (iii) तृतीय कोटि, (iv) $r = K[A]^2[B]$ (v) $K = 3.33 \times 10^5 \text{ मोल}^{-2} \text{ लीटर}^{+2} \text{ सैकण्ड}^{-1}$
17. ≈ 3
18. प्रथम कोटि
19. $2P_0 - \frac{(2P_0 - P)^2}{P_0}$
20. $2.498 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
21. $\frac{1}{t} \ln \frac{(V_3 - V_1)}{(V_3 - V_2)}$
22. $1.58 \times 10^{-2}, 2.33 \text{ वायुमण्डीय}$
23. $3.27 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
24. (i) 2, 1 (ii) $2.67 \times 10^8 \text{ मोल}^{-2} \text{ लीटर}^2 \text{ सैकण्ड}^{-1}$ (iii) $55.32 \text{ kJ मोल}^{-1}$ (iv) $1.147 \times 10^{18} \text{ मोल}^{-2} \text{ लीटर}^2 \text{ सैकण्ड}^{-1}$
25. 80.65%
26. (a) $2\text{B} + \text{F} \rightarrow 2\text{E}$; (b) A; (c) C,D; (d) वेग = $k[B][C]$; (e) वेग = $k'[A][B]$ (f) सैकण्ड
27. (a) पद 2, (b) $\frac{d}{dt} [O_3] = k [O_3][O]$, (c) पद 1: अणुसंख्या = 1, पद 2; अणुसंख्या = 2
28. वेग = $k[\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$
29. $K[\text{N}_2\text{O}_5]$
31. अभिक्रिया दर = $\frac{k_a \times k_b}{k_{-a} + 2k_b} [\text{N}_2\text{O}_5]$
32. 0.001607
33. $t = \frac{0.693}{K_f + K_b}$
34. 0.537
35. 53.84
36. $K_s = 1.43 \times 10^{17}$

PART - II

1	C	2	D	3	B	4	D	5	B	6	D	7	B
8	D	9	B	10	C	11	D	12	A	13	C	14	B
15	B	16	B	17	C	18	B	19	C	20	C	21	C
22	A	23	C	24	C	25	B	26	D	27	D	28	D
29	C	30	B	31	A	32	B	33	B	34	B	35	A
36	A	37	B	38	A	39	B	40	B	41	A	42	C
43	C	44	A	45	D	46	B	47	A	48	B	49	B
50	B	51	B										

EXERCISE # 2

PART - I

1. $(dt/dt) = a/2t, -1$ कोटि 2. $t_{1/2} = \frac{\log 2 + ab(\log 2 - 0.5)}{K}$ 3. $a = 1, b = 1$
4. 169.04 किलो जूल / मोल 5. 0.022 hr^{-1} 6. 17 min.
7. 0.198 8. 31.71 kJ/mole 9. $k = 0.0327 \text{ min}^{-1}$
10. % वियोजन = 67.21% 11. $E_{\text{कुल}} = \frac{E(2n+1)}{3}$ 12. $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$
13. $k_f = 3.466 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, k_b = 9.628 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
14. $2.71 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ both ways
15. (a) 132 sec, (b) 0.58 mol dm^{-3} , (c) $[A] = 0, [B] = 0.12 \text{ mol dm}^{-3}, [C] = 0.88 \text{ mol dm}^{-3}$.

PART - II

1	A	2	B	3	A	4	B	5	D	6	D	7	B
8	B	9	D	10	C	11	C	12	A	13	D	14	C
15	C	16	C	17	C	18	ABC	19	A	20	B	21	D
22	C	23	A	24	B	25	C	26	D	27	C	28	D

EXERCISE # 3

PART - I

1. (A) r ; (B) s ; (C) q ; (D) p 2. (A) p, q, r, s ; (B) q, r, s ; (C) p, q, r, s ; (D) r, s
3. (A) p, q, s ; (B) p, q, s ; (C) q, r ; (D) p, q, r

PART - II

1.	A	2.	B	3.	B	4.	B	5.	C	6.	B	7.	B
8.	A												

PART - III

1.	B	2.	A	3.	A	4.	B	5.	D
8.									

PART - IV

1.	T	2.	T	3.	F	4.	F	5.	F	6.	T	7.	F
8.	T	9.	F	10.	F	11.	F						

PART - V

- प्रारूप**

 1. दो
 2. अणुसंख्यकता
 3. कोटि, तीन
 4. अपरिवर्तित
 5. अस्वतः ($\Delta G > 0$), उत्प्रेरक
 6. चर घातांक, योग
 7. सान्द्रता, अनुपात

EXERCISE # 4

PART - I

1. (a) $K \rightarrow A$; (b) 669 K; (c) $K_{318} = 9.22 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; $E_a = 18.33 \text{ kcal mol}^{-1}$

2. (a) A, D; (b) $A = 5.42 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$, $E_a = 2.2 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$

3. (a) A,B,D; (b) $3.43 \times 10^{-3} \text{ M/min.}$

4. $E_A = 100 \text{ KJ/mol}$

5. $K = .0693$, First.

6. 0.0287 min^{-1} ; 24.14 min.

7. B

8. A

9. (a) $R_0 = k[A_0]$; (b) 0.5 sec^{-1} .

10. 950 mm of Hg

11. D

12. A

PART - II

MQB

PART - I : OBJECTIVE QUESTIONS

एक विकल्प सही है—

1. संकुल अभिक्रिया के लिए $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = 2 \times 10^7 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 - 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

अतः अग्र तथा पश्च अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक का अनुपात है।

- (A) $2 \times 10^7 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ (B) $2 \times 10^9 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ (C) $1 \times 10^{-2} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ (D) $0.5 \times 10^{-9} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$

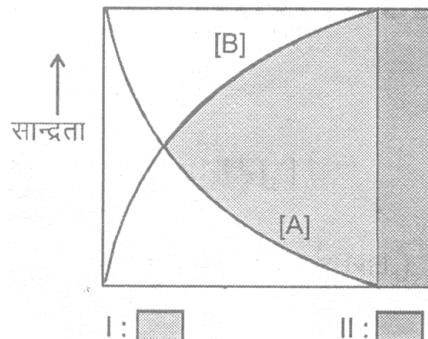
2. अभिक्रिया में $\text{N}_2 + 3\text{H}_3 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

$$\left(\frac{dx}{dt} \right) = 1 \times 10^2 [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3 - 1 \times 10^{-3} [\text{NH}_3]^2 \quad \text{तथा किसी क्षण पर यदि } \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = 10^{-5} \text{ M}^2$$

तो इसी क्षण पर $\left(\frac{dx}{dt} \right)$ का मान है।

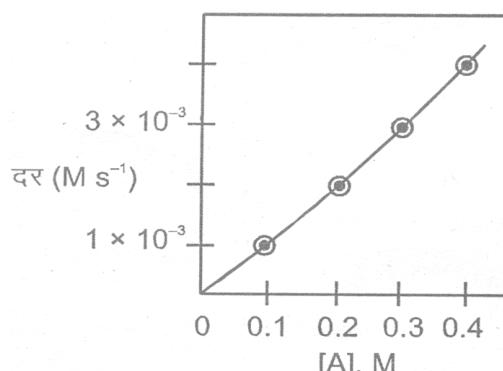
- (A) 0 (B) 1×10^5 (C) 1×10^{-5} (D) 1×10^{-3}

3. अभिक्रिया A → B के लिए निम्न ग्राफीय प्रदर्शय है। यह पर दो प्रकार के क्षेत्र है।



- (A) I तथा II दोनों विभिन्न अन्तराल पर गतिकी क्षेत्र को प्रदर्शित करते हैं।
(B) I तथा II दोनों विभिन्न समय अन्तराल पर साम्य क्षेत्र को प्रदर्शित करते हैं।
(C) I गतिकी क्षेत्र को प्रदर्शित करता है जबकि II साम्य क्षेत्र को प्रदर्शित करता है।
(D) I साम्य को प्रदर्शित करता है जबकि II गतिकी क्षेत्र को प्रदर्शित करता है।

4. अभिक्रिया A → उत्पाद के लिए दर नियम है, दर = k[A] इसे ग्राफीय रूप से निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है।



अतः दर नियतांक है।

- (A) $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (B) $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (C) $3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (D) $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

5. एक दी गई अभिक्रिया $A \rightarrow$ उत्पाद के लिए दर $1 \times 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}$ है जब $[A] = 0.01 \text{ M}$ तथा दर $1.41 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ $[A] = 0.02 \text{ M}$ अतः दर नियम है।

$$(A) -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (B) -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (C) -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k}{4}[A] \quad (D) -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{1/2}$$

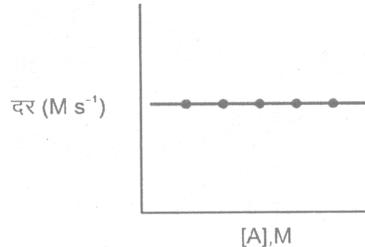
6. निम्न अभिक्रिया $A \frac{k_1}{k_2} B$ दोनों दिशाओं में होती है अग्र अभिक्रिया तथा पश्चत अभिक्रिया के लए

[B]	दर
0.01 M	$1 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$
0.02 M	$2 \times 10^{-2} \text{ Ms}^{-1}$

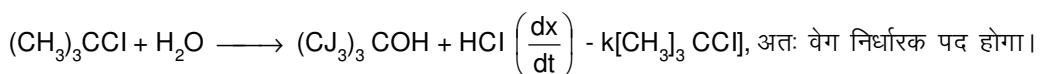
अतः B की परिणामी अभिक्रिया है।

$$(A) = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (B) = k_1 - k_2 [B]$$

$$(C) = k_1 [A] - k_2 \quad (D) = k_1 - k_2$$



7. निम्न अभिक्रिया के लिए



$$(A) (\text{CH}_3)_3\text{CCl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^- \quad (B) (\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HCl}$$

$$(C) (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}^+ \quad (D) \text{H}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{CHI}$$

8. $A + B \rightarrow$ उत्पादों असाम्य क्रिया के लिए A के सापेक्ष दर प्रथम कोटि की है तथा B के सापेक्ष द्वितीय कोटि की है। यदि A तथा B प्रत्येक के $1.0 \text{ मोल } 1.0 \text{ L}$ की नलिका में डाले जाते हैं तथा प्रारम्भिक वेग $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ है जब आधा अभिक्रिया उत्पाद में परिवर्तित हो जाता है तो वेग होगा।

$$(A) 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (B) 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$(C) 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (D) 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

9. शून्य कोटि की अभिक्रिया के लिए I, II तथा III में से सही वक्तव्य का चयन कीजिए।

I : उत्पाद के बनने की मात्रा समय के सीधे समानुपाती होती है।

II : अभिक्रिया की प्रारम्भिक सान्द्रता अधिकतम होने पर अर्द्धआयु काल अधिक होता है।

III : 100 मिनट में 50% अभिक्रिया होती है तथा 150 मिनट में 75% अभिक्रिया होती है।

$$(A) \text{केवल I} \quad (B) \text{केवल I तथा II} \quad (C) \text{केवल II तथा II} \quad (D) I, II तथा III$$

10. किसी शून्य कोटि की अभिक्रिया A के विलुप्त होने के लिए $k = 0.025 \text{ M s}^{-1}$ है यदि प्रारम्भिक सान्द्रता 0.50 M है तो 15 सैकण्ड पश्चात् A की सान्द्रता क्या होगी।

$$(A) 0.50 \text{ M} \quad (B) 0.375 \text{ M} \quad (C) 0.125 \text{ M} \quad (D) 0.060 \text{ M}$$

11. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया 90 मिनट में 90% पूर्ण होती है अतः यह 50% लगभग कितने समय में पूर्ण होगी।

$$(A) 50 \text{ मिनट} \quad (B) 54 \text{ मिनट} \quad (C) 27 \text{ मिनट} \quad (D) 62 \text{ मिनट}$$

12. प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए T_{50} (अर्द्धआयुकाल) 10 मिनट है यदि यह 10 ml L^{-1} के साथ प्रारम्भ होती है तो 20 मिनट पश्चात् दर है।

$$(A) 0.0693 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (B) 0.0693 \times 2.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$(C) 0.0693 \times \text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (D) 0.0693 \times 10 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

13. प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए T_{av} (औसत आयु) T_{50} तथा T_{75} का बढ़ता हुआ क्रम है।

$$(A) T_{50} < T_{av} < T_{75} \quad (B) T_{50} < T_{75} < T_{av}$$

$$(C) T_{av} < T_{50} < T_{75} \quad (D) T_{av} = T_{50} < T_{75}$$

14. एक द्वितीय कोटि की अभिक्रिया के लिए कौनसा सत्य नहीं है।

$$(A) \text{इसका दर नियतांक } 1 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ होता है।}$$

$$(B) \text{इसकी अर्द्धआयु इसकी प्रारम्भिक सान्द्रता के व्युत्क्रमानुपाती होती है।}$$

$$(C) 75\% \text{ अभिक्रिया को पूर्ण करने के लिए समय अर्द्धआयु का दुगुना होता है।}$$

$$(D) T_{50} = \frac{1}{ka}$$

15. एस्टर का अम्ल उत्प्रेरित जलअपघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है ताकि वेग नियतांक निम्न प्रकार से दिया जाता है।

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0}$$

जहाँ V_0 , V_t तथा V_∞ दिये गये समय पर उपस्थित अम्ल को उदासीन करने के लिए मानक विलयन NaOH का आवश्यक आयतन है यदि एस्टर 50% जल अपघटित होता है तो

- (A) $V_\infty = V_t$ (B) $V = (V_t - V_0)$ (C) $V_\infty = 2V_t - V_0$ (D) $V_\infty = 2V_t + V_0$

16. यदि एस्टर के अम्लीय जल अपघटन में (उपरोक्त प्रश्न में) यदि कोई उत्प्रेरक (H^+) उपस्थित नहीं है तो दर नियतांक K होगा।

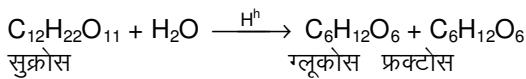
$$(A) \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{(V_t - V_\infty)}$$

$$(B) \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{(V_\infty - V_t)}$$

$$(C) \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{V_t}$$

$$(D) \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty}{(V_t - V_\infty)}$$

17. सुक्रोस ($C_{12}H_{22}O_{11}$) का प्रतीपन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है तथा विभिन्न समय पर इसके मापन का अध्ययन घूर्णन के कोणों द्वारा किया जाता है।

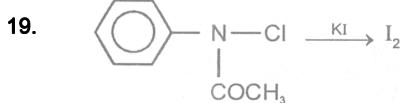


यदि $(r_\infty - r_0) = a$ तथा $(r_\infty - r_t) = (a - x)$ (जहाँ r_0 , r_t तथा t_∞ क्रमशः प्रारम्भ में समय t पर तथा अभिक्रिया के अंत में घूर्णन का कोण है तो यहाँ पर 50% प्रतिलोमन होता है।

- (A) $r_0 = 2r_t - r_\infty$ (B) $r_0 = r_t - r_\infty$ (C) $r_0 = r_t - 2r_\infty$ (D) $r_0 = r_t + r_\infty$

18. उपरोक्त प्रश्न में जब विलयन प्रकाशिक निष्क्रिय है तो

- (A) $r_t = a$ (B) $r_t = 0$ (C) $r_t = x$ (D) $r_t = (a+x)$



गतिकी का अध्ययन किसको अनुमापन में प्रयुक्त किया जा सकता है।

- (A) $Na_2S_2O_3$ (B) $KMnO_4$ (C) $H_2C_2O_4$ (D)

20. $\frac{M}{Z} A(g) \xrightarrow{Z-4} \frac{M-B}{Z-4} B(g) + (\alpha \text{ कण})$ (α – कण हीलियम परमाणु का नाभिक है इसलिए यह इलैक्ट्रॉन को ग्रहण करके हीलियम गैस का निर्माण करता है।)

27°C पर एक लीटर बंद फ्लास्क में एक मोल के साथ प्रारम्भ की गई रेडियो सक्रिय विघटन प्रथम कोटि की बलगतिकी का पालन करता है। तो दो अर्द्ध आयु के होने के पश्चात् निर्धारित किया गया वह लगभग दाब होगा।

- (A) 25 वायुमण्डलीय (B) 12 वायुमण्डलीय (C) 61.5 वायुमण्डलीय (D) 40 वायुमण्डलीय

21. एक गाईगर काउंटर को एक प्रथम कोटि की रेडियो सक्रिय विधि में प्रयुक्त किया जाता है रेडियो सक्रिय पदार्थ A की अनुपस्थिति में यह तीन विघटन प्रति सैकण्ड (d.p.s.) बताता है जब A को गाईगर काउंटर में रखा जाता है तो प्रारम्भ में यह 23 dps तथा 10 मिनट पश्चात् 13 dps रिकोर्ड करता है यह अगले 10 मिनट पश्चात् x dps रिकोर्ड करता है तथा A का अर्द्ध आयुकाल y मिनट है x तथा y है।

- (A) 8 dps, 10 min (B) 5 dps, 10 ,min (C) 5 dps, 20 min (D) 5 dps, 5 min

22. NaOH (NaOH द्वारा एथील एसीटेट का साबुनीकरण द्वितीय कोटि की अभिक्रिया है) द्वारा एथील एसीटेट ($CH_3COOC_2H_5$) के साबुनीकरण का अध्ययन अभिक्रिया मिश्रण का अध्ययन अनुमापन द्वारा किया जाता है प्रारम्भ में अभिकारक 1 : 1 मोलर अनुपात में है यदि 1 N HCl के 10 mL को प्रारम्भ में विलयन के 5 mL आवश्यक है तथा 1 N HCl के 8 mL को 10 मिनट पश्चात् अन्य विलयन के 5 mL आवश्यक हो तो इसका दर नियतांक है।

$$(A) k = \frac{2.303}{10} \log \frac{10}{8}$$

$$(B) k = \frac{2.303}{10} \log \frac{10}{2}$$

$$(C) k = \frac{1}{10} \left[\frac{1}{8} - \frac{1}{10} \right]$$

$$(D) k = \frac{1}{10} \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{10} \right]$$

23. $A(g) + 2B(g) \longrightarrow C(g) + D(g)$ अभिक्रिया के लिए $\frac{dx}{dt} = k[A][B]^2$ है।

A तथा B का प्रारम्भिक दाब क्रमशः 0.60 वायुमण्डलीय तथा 0.80 वायुमण्डलीय है एक समय पर C का दाब 0.20 वायुमण्डलीय है तो अभिक्रिया की दर प्रारम्भिक मान की तुलना में है।

(A) $\frac{1}{6}$ (B) $\frac{1}{48}$ (C) $\frac{1}{4}$ (D) $\frac{1}{24}$

24. यदि $\left(\frac{dx}{dt}\right) = k[H^+]^n$ जब pH में परिवर्तन 2 से 1 होता है तथा दर 100 गुना है तो कोटि होगी।

(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 0

25. निम्न अभिक्रिया को मानकर



नियत pH पर अद्व्य आयुकाल Zn की सान्द्रता से स्वतंत्र होता है pH = 2 पर Zn की नियत सान्द्रता पर अद्व्य आयुकाल 10 मिनट है तथा pH = 3 पर अद्व्य आयुकाल 100 मिनट है अतः दर नियम है।

(A) $k[Zn][H^+]$ (B) $k[Zn][H^+]^2$ (C) $k[Zn]^0[H^+]$ (D) $k[Zn]^0[H^+]^2$

26. तीन अभिक्रियाएँ समान ताप पर होती हैं जिनके लिए E_a तथा ΔH का मान निम्न है।

I : $E_a = 20 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H = -60 \text{ kJ mol}^{-1}$

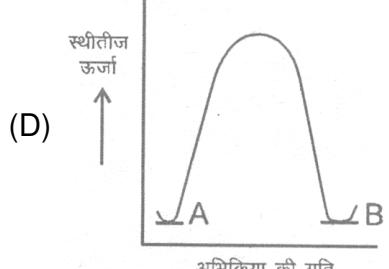
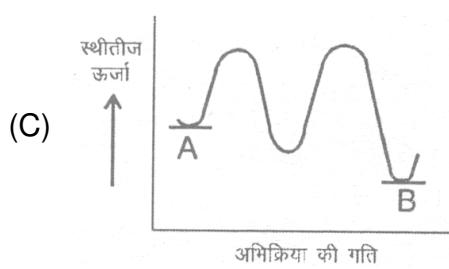
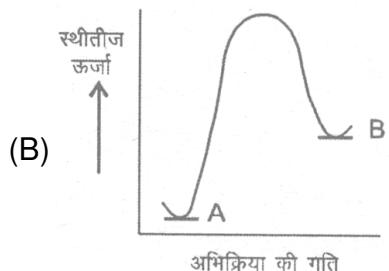
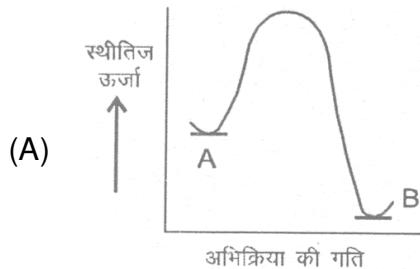
II : $E_a = 100 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$

III : $E_a = 40 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H = +15 \text{ kJ mol}^{-1}$

यदि सभी तीनों अभिक्रियाएँ समान आवृत्ति कारक रखती हैं तो तीव्र तथा धीमी अभिक्रियाएँ होगी।

तीव्र	धीमी
(A) I	II
(B) II	III
(C) I	III
(D) ज्ञात नहीं किया जा सकता है।	

27. अभिक्रिया $A \longrightarrow B$ के लिए $E_a = 10 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta H = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ इस प्रकार इस अभिक्रिया के लिए स्थितिज ऊर्जा आरेख है।



28. 40°C ताप पर दुग्ध 0°C ताप कि तुलना में, तीन गुना तेजी से खट्टा हो जाता है। इस प्रकार दुग्ध के खट्टा होने कि $E_{a,cal}$ में है।

(A) $\frac{2.303 \times 2 \times 313 \times 273}{40} \log 3$

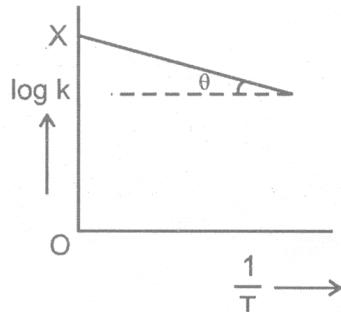
(B) $\frac{2.303 \times 2 \times 313 \times 273}{40} \log\left(\frac{1}{3}\right)$

(C) $\frac{2.303 \times 2 \times 40}{273 \times 313} \log 3$

(D) उपरोक्त में से कोई नहीं

29. $\log K$ तथा $\frac{1}{T}$ के मध्य आरेख सीधी रेखा में प्राप्त होता है।

(k , इर नियतांक है s^{-1} तथा K में T तापमान है) यदि $OX = 5$ तथा रेखा का ढाल $= -\frac{1}{2.303}$ है तब E_a है।



- (A) $2.303 \times 2 \text{ cal}$ (B) $\frac{2}{2.303} \text{ cal}$ (C) 2 cal (D) इनमें से कोई नहीं
30. एक एन्जामी विलयन में यदि शर्करा का किणवन में सान्द्रता 10 घण्टे में 0.12 M से घटकर 0.06 M होती है तथा 20 घण्टे में 0.03 M हो जाती है, तो अभिक्रिया की कोटि क्या होगी ?
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 0
31. एक अभिक्रिया H^+ आयन द्वारा उत्प्रेरिक की जाती है तथा इसमें वे नियम H^+ आयन की सान्द्रता के सापेक्ष प्रथम कोटि की अभिक्रिया है। HA की उपस्थिति में दर नियतांक $2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ है तथा HB की उपस्थिति में दर नियतांक $1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ है तब HA तथा HB (दोनों प्रबल अस्त हैं) आपेक्षिक सामर्थ्य है:
 (A) 0.5 (B) 0.02 (C) 0.001 (D) 2
32. प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए ($C = C_0 e^{-k_1 t}$) तथा $T_{av} = k_1^{-1}$ दो औसत काल के पश्चात् अभिकारक की सान्द्रता कितने प्रतिशत तक कम हो जाती है :
 (A) 25% (B) 75% (C) $\frac{100}{e}\%$ (D) $\frac{100}{e^2}\%$
33. प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए 99.9% तक अभिक्रिया के पूर्ण होने के लिए आवश्यक प्राकृतिक आयकाल (T_{av}) की संख्या है
 (A) 2.3 (B) 6.9 (C) 9.2 (D) 0.105
34. $\text{NO}_2(g)$ तथा $\text{O}_3(g)$ में $\text{NO}_2(g)$ तथा $\text{O}_3(g)$ अभिक्रिया प्रथम कोटि की है

$$2 \text{NO}_2(g) + \text{O}_3(g) \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_5(g) + \text{O}_2(g)$$
 अभिक्रिया निम्न क्रिया विधि द्वारा होती है :
 I : $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{\text{धीमा}} \text{NO}_3 + \text{O}_2$

$$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{तीव्र}} \text{N}_2\text{O}_5$$

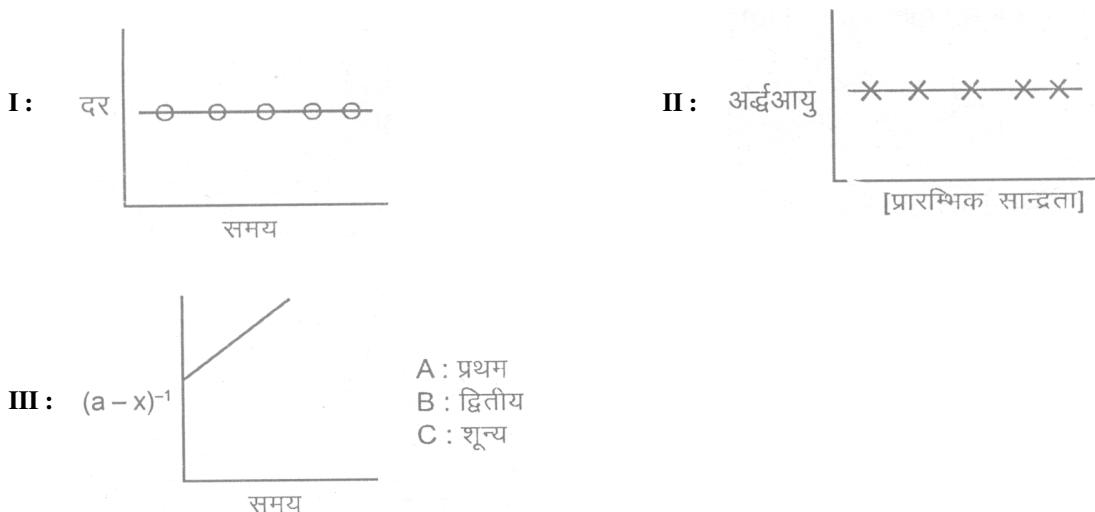
 II : $\text{O}_3 \xrightleftharpoons[K_b]{K_a} [\text{O}_2] + \text{O}$

$$\text{NO}_2 + \text{O} \xrightarrow{\text{धीमा}} \text{NO}_3$$

$$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{तीव्र}} \text{N}_2\text{O}_5$$

 सही क्रियाविधि चुनिये
- (A) केवल I (B) केवल II (C) I व II दोनों (D) I व II में से कोई नहीं

35. ग्राफीय अध्ययन को अभिक्रिया की कोटि के साथ सुमेलित कीजिए-

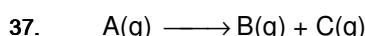


36. अम्लीय विलयन में एसीटोन के ब्रोमीनीकरण को निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जाता है।
 CH_3COCH_3 (जलीय) + Br_2 (जलीय) $\longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ (जलीय) + HBr (जलीय) दिया गया है—

प्रारम्भिक सान्द्रता			Br_2 के विलुप्त होने की प्रारम्भिक दर Ms^{-1}
Br^2	$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$	$\text{M}[\text{H}^+]$	
0.050	0.30	0.050	5.7×10^{-5}
0.10	0.30	0.50	5.7×10^{-5}
0.10	0.30	0.10	3.1×10^{-4}
0.050	0.40	0.20	3.1×10^{-4}

उपरोक्त आंकड़ों के आधार पर दर नियम है।

- (A) $\left(\frac{dx}{dt}\right) = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{Br}_2][\text{H}^+]$ (B) $\left(\frac{dx}{dt}\right) = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$
 (C) $\left(\frac{dx}{dt}\right) = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{Br}_2]$ (D) $\left(\frac{dx}{dt}\right) = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{Br}_2][\text{H}^+]^2$



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

प्रारम्भ में दाब 100 mm है तथा 10 min पश्चात् दाब 120 mm है अतः वेग नियतांक (मिनट^{-1}) है।

- (A) $\frac{2.303}{10} \log \frac{120}{100}$ (B) $\frac{2.303}{10} \log \frac{100}{20}$ (C) $\frac{2.303}{10} \log \frac{100}{80}$ (D) $\frac{2.303}{10} \log \frac{100}{120}$

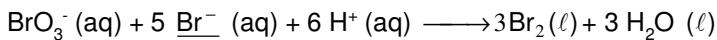
38. NO_2 के द्विलक्षीकरण के लिए वेग नियम है

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$$

निम्न में से कौनसा परिवर्तन विशिष्ट दर नियतांक k के मान को परिवर्तित कर सकता है ?

- (A) तंत्र पर कुल दाब दुगुना करने पर (B) ताप को दुगुना करने पर
 (C) (A) तथा (B) दोनों ही (D) उपरोक्त में से कोई नहीं

39. निम्न अभिक्रिया में रेखांकित उत्पाद के बनने की दर रेखांकित अभिकारक के विलुप्त होने की दर से किस प्रकार संबंधित है।



$$(A) \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{5}{3} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

$$(B) \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

$$(C) \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{5}{3} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

$$(D) \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -\frac{3}{5} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

40. $3 \text{A} \longrightarrow \text{B} + \text{C}$

यह शून्य कोटि की अभिक्रिया होगी तब —

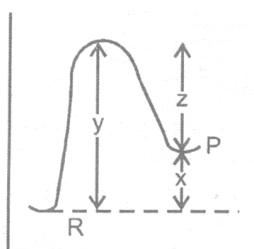
(A) अभिक्रिया की दर A की सांद्रता के वर्ग के समानुपाती होती है।

(B) A की किसी भी सांद्रता पर अभिक्रिया की दर नियत रहती है।

(C) B तथा C की किसी भी सांद्रता पर अभिक्रिया की दर अपरिवर्तित होती है।

(D) यदि B की सांद्रता को दुगुना कर दिया जाए तो अभिक्रिया की दर दुगुनी हो जायेगी।

41. अभिक्रिया $\text{R} \longrightarrow \text{P}$ के लिए विभव ऊर्जा आरेख निम्न प्रकार से दिया गया है :



अभिक्रिया का ΔH° ऊर्जा से संबंधित होगा—

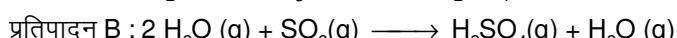
(A) x

(B) y

(C) z

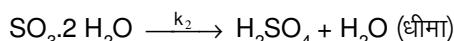
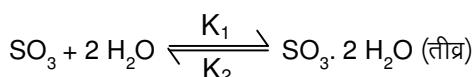
(D) (x+y)

42. H_2SO_4 के निर्माण के लिए निम्न औद्योगिक विधि को पढ़ियसे तथा अन्त में दिये गये प्रश्नों के उत्तर दीजिये लिना मास्कुसेट इन्स्टीट्यूट ऑफ टेक्नोलॉजी के प्रोफेसर मोलिना ने 1995 में वातावरणीय रासायन या इनके कार्य के लिए रासायन में नोबल पुनरुस्कार जीता था। एक अभिक्रिया का विस्तृत रूप से अध्ययन किया जो कि अम्लीय वर्षा अभिक्रिया जो कि वातावरण में H_2SO_4 उत्पादित करती है। उन्होंने दो सम्भावित रससमिकरणमिती अभिक्रिया प्रतिपादित की।



संघटन सिद्धान्त के नमूने का उपयोग करते हुए B के उत्पादन के लिए अभिक्रिया का क्रम क्या होगा ?

B प्रतिपादन निम्न दो पदों में होता है :



$(\text{SO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ एक संकुल है जो कि हाइड्रोजन बंध द्वारा स्थापित होता है तथा $k_2 \ll k_1$ या k_{-1} ।

(A) $k [\text{H}_2\text{O}] [\text{SO}_3]$ (B) $k [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{SO}_3]$ (C) $k [\text{SO}_3]$ (D) $k [\text{H}_2\text{O}]$

43. दो अभिक्रिया $\text{A} \longrightarrow$ उत्पाद तथा $\text{B} \longrightarrow$ उत्पाद के लिए ताप T पर दर नियतांक K_a तथा K_b है तथा संक्रियण ऊर्जाएँ क्रमशः E_a तथा E_b हैं यदि $K_a > K_b$ तथा $E_a < E_b$ है तथा यह मानकर कि दोनों अभिक्रियाओं के लिए A समान है तब

(A) उच्च ताप पर K_a, K_b की तुलना में अधिक होगा।

(B) निम्न ताप पर K_a तथा K_b अधिक अलग होंगे तथा $K_a > K_b$

(C) K तथा K_b के ताप में वृद्धि होती है तो इनके परिणाम एक-दूसरे के समीप होते हैं।

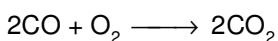
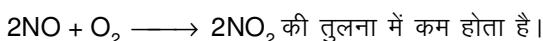
(D) उपरोक्त सभी।

44. कमरे के ताप पर NO तथा O₂ के मध्य अभिक्रिया कराने पर तीव्र NO₂ प्राप्त होता है। जबकि CO तथा O₂ के मध्य धीमी होती है। यह इस कारण होता है

(A) CO का NO की तुलना में आकार छोटा होता है।

(B) CO जहरीली है।

(C) इस अभिक्रिया के लिए संक्रियण ऊर्जा



(D) उपरोक्त में से कोई नहीं

45. पदार्थ A तथा B के मध्य अभिक्रिया के लिए दर नियम दर = K[A]ⁿ [B]^m दिया गया है। A की सांद्रता दुगुनी तथा B की सांद्रता आधी करने पर अभिक्रिया के लिए नयी दर तथा पहले की दर का अनुपात होगा।

(A) 1/2^{m+n}

(B) (m + n)

(C) (n - m)

(D) 2^(n-m)

46. एक गैसीय अभिक्रिया में ऊपरी वातावरण का H₂O तथा O द्विआण्विक रूप से क्रिया कर दो OH मूलक बनाते हैं। 500 K पर अभिक्रिया के लिए ΔH 72 kJ है तथा E_a, 77 kJ mol⁻¹ है। दो OH मूलकों के द्विआण्विक पूर्ण संयोजन से H₂O तथा O बनता है तो इसके लिए E_a होगा।

(A) 3 kJ mol⁻¹

(B) 4 kJ mol⁻¹

(C) 5 kJ mol⁻¹

(D) 7 kJ mol⁻¹

47. एक अभिक्रिया तीन पदों में होती है जिसके लिए दर नियतांक क्रमशः K₁, K₂, K₃ है तथा कुल दर नियतांक K = $\frac{K_1 K_3}{K_2}$ है तीनों पदों के लिए सक्रियण ऊर्जा क्रमशः 40, 30, 20 kJ है तो कुल सक्रियण ऊर्जा होगी।

(A) 10

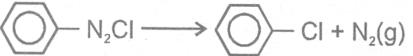
(B) 15

(C) 30

(D) 60

बहुविकल्पीय प्रश्न:

48. सारणी I (अभिक्रिया) तथा सारणी II (विधि) को सुमेलित कीजिए

सारणी I (अभिक्रिया)		सारणी II (विधि)	
P :	A(g) \longrightarrow B(g) + C(g)	X:	अनुमापन विधि
Q:	RCOOR' + H ₂ O $\xrightarrow{\text{H}^+}$ RCOOH + R; OH	Y:	दाब निर्धारण
R:		Z:	आयतन निर्धारण

सही मिलान है :

(A) P X Q Y R Z
(C) P Z Q X R Y

(B) P Y Q X R Z
(D) P Z Q Y R X

49. निम्न में से कौनसा कथन अर्द्ध आयुकाल के लिए सही है-

(A) शून्य कोटि के लिए यह प्रारम्भिक सांद्रता के समानुपाती है।

(B) औसत आयु = 1.44 (प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए अर्द्ध आयुकाल)

(C) द्वितीय कोटि की अभिक्रिया में 75% अभिक्रिया पूर्ण होने में तीन अर्द्ध आयु (प्रारम्भिक अर्द्धआयु) काल लगते हैं।

(D) 99.9% अभिक्रिया 100 मिनट में पूर्ण हो जाती है तो इस परिस्थिति में जब दर नियतांक 0.0693 min⁻¹ है।

50. Zb + 2 H⁺ \longrightarrow Zn²⁺ + H₂

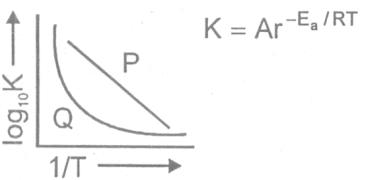
नियम pH पर अर्द्धआयुकाल जिंक की सांद्रता से स्वतंत्र होता है Zn की नियत सांद्रता पर दर 100 गुना होती है तब pH 3 से 2 तब घटती है अतः

$$(A) \frac{dx}{dt} = k[\text{Zn}]^0 [\text{H}^+]^2$$

$$(B) \left(\frac{dx}{dt} \right) = k[\text{Zn}][\text{H}^+]^2$$

(C) यदि जिंक की सांद्रता चार गुनी कर दी जाए तथा H⁺ आयन आधे कर दिए जाए तो दर प्रभावित नहीं होती है।

(D) जिंक की निश्चित सांद्रता पर यदि H⁺ आयन की सांद्रता दुगुनी कर दी जाए तब अभिक्रिया की दर चार गुना हो जाती है।

51. $\log k(\text{min}^{-1}) = 5 - \frac{2000}{T(K)}$ समीकरण द्वारा दर नियतांक k ताप के साथ परिवर्तित होता है तो हम निष्कर्ष निकाल सकते हैं
 (A) A का पूर्व-चार घातांक गुणांक 5 है।
 (B) E_a 2000 kcal है।
 (C) A का पूर्व-चारघातांकी गुणांक 10^5 है।
 (D) E_a , 9.212 kcal है।
52. रासायनिक अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा का निर्धारण किया जा सकता है
 (A) मानक तापमान पर दर नियतांक की गणना द्वारा
 (B) दो भिन्न तापमानों पर अभिक्रिया की गति की गणना द्वारा
 (C) दो भिन्न तापमानों पर दर नियतांकों की गणना द्वारा
 (D) अभिकारक की सांद्रता को परिवर्तित कर
53. निम्न में से कौनसा कथन सही है
 (A) एक पदीय अभिक्रियाओं के लिए दर नियम तथा सक्रिय द्रव्यमान के नियम का व्यंजक समान होता है।
 (B) संकुल अभिक्रियाओं की प्रारूपिक धीमी अभिक्रिया की कोटि संकुल अभिक्रिया की कोटि, होती है।
 (C) सामान्यतः कोटि तथा अणुसंख्याकता का अधिकतम मान 3 है।
 (D) संकुल अभिक्रिया $A + 2B \longrightarrow C$ की अणुसंख्याकता 3 है।
54. दिये चित्र में प्रदर्शित $\log K$ तथा $1/T$ के मध्य आरेख कक्षे संदर्भ में निम्न में से कौनसे कथन सत्य है ?
- 
- $$K = Ar^{-E_a/RT}$$
- (A) आरेख P दर्शाता है कि सक्रियण ऊर्जा ताप से स्वतंत्र होती है।
 (B) आरेख Q सक्रियण ऊर्जा की ताप पर निर्भरता की व्याख्या है।
 (C) P द्वारा आरहेनियम व्यवहार की व्याख्या की जाती है।
 (D) वक्र P का ढाल $-\frac{E_a}{R}$ मान देता है।
55. यदि अभिक्रिया :
 $2\text{SO}_2(g) + \text{O}_2(g) \xrightarrow{\text{Pt}} 2\text{SO}_3(g)$ के लिए अभिक्रिया की दर निम्न व्यंजक द्वारा दी जाती है:

$$\text{दर} = \frac{K[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_3]^{1/2}}$$

 कौन से कथन सही है ?
 (A) अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि $-1/2$ है।
 (B) अभिक्रिया की सम्पूर्ण कोटि $+1/2$ है।
 (C) उत्पाद SO_3 क बनने के साथ ही अभिक्रिया धीमी हो जाती है।
 (D) अभिक्रिया की दर, बनने वाले SO_3 की सांद्रता पर निर्भर नहीं करती है।
56. निम्न दो, प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं के बारे में कौनसे कथन सही है, यदि यह अभिक्रियाएं समान प्रारम्भिक सांद्रताओं के साथ है ?
- M \longrightarrow उत्पाद
 N \longrightarrow उत्पाद
- (A) M के लिए $t_{1/2}$ के $t_{1/2}$ से अधिक है।
 (B) M के लिए $t_{1/2}$ के $t_{1/2}$ के कम है।
 (C) M के लिए नियतांक N के लिए दर नियतांक की तुलना में अधिक है।
 (D) M के लिए दर नियतांक N के लिए दर नियतांक की तुलना में कम है।

57. द्वितीय कोटि की अभिक्रिया के लिए $\frac{1}{[A]}$ vs समय के आरेख बनाये गये, अभिक्रिया $2A \longrightarrow$ उत्तद, सही कथनों को छाटियें
(A) ढाल K के साथ आरेख सीधी रेखा में प्राप्त होता है।
(B) अंतः खण्ड $[A]_0$ के साथ आरेख सीधी रेखा में प्राप्त होता है।
(C) ढाल $[A]_0$ के साथ आरेख सीधी रेखा में प्राप्त होता है।
(D) अंत खण्ड $\frac{1}{[A]_0}$ के साथ आरेख सीधी रेखा में प्राप्त होता है।
58. सह कथनों का चुनाव कीजिये ?
(A) एक प्रारूपिक अभिक्रिया की अणु संख्यकता दर्शाती है कि अभिक्रिया पद में कितनी क्रियाकारक स्पीशीज भाग लेती है।
(B) एक प्रारूपिक अभिक्रिया का दर नियम, अभिक्रिया की रससमीकरणमिति को देखने मात्र से बताया जा सकता है।
(C) अभिक्रिया प्रगति के क्रमबद्ध पदों में सबसे धीमे पद में उत्पाद के बनने की सम्पूर्ण दर होती है।
(D) प्रस्तुत की गई क्रिया विधि द्वारा स्थिर अवस्था स्थिति लगाकर अथवा मानाकि यह पूर्ण साम्यवस्था में है। दर नियम को व्युत्पन्न किया जा सकता है।
59. तीन अभिक्रियाएँ क्रमशः प्रथम द्वितीय और तृतीय कोटि की अभिक्रियाओं के लिए अभिक्रिया वेग नियतांक का गणितीय मान समान है तो निम्न में से कौन-सा सही है:
(A) यदि $[A] = 1$ तो $r_1 = r_2 = r_3$ (B) यदि $[A] < 1$ तो $r_1 > r_2 > r_3$
(C) यदि $[A] > 1$ तो $r_3 > r_2 > r_1$ (D) उपरोक्त सभी
60. HCl की उपस्थिति में सुक्रोस जल अपघटित होकर ग्लूकोस और फ्रक्टोस देता है। एक घण्टे में पाया गया कि सुक्रोस की सान्द्रता 0.4 M से 0.2 M कम हो जाती है तथा 2 घण्टे में कुल सान्द्रता 0.1 M हो जाती है तो अभिक्रिया की कोटी होगी।
(A) शून्य (B) प्रथम (C) द्वितीय (D) इनमें से कोई नहीं
61. निम्न प्रथम कोटि की अभिक्रियाओं में
(A) $\xrightarrow{K_1}$ उत्पाद (B) $\xrightarrow{K_2}$ उत्पाद है, तो K_1/K_2 का अनुपात होगा यदि A का 90% “t” समय में क्रिया करता है जबकि B का $99\% 2t$ समय में क्रिया करता है:
(A) 1 (B) 2 (C) 1/2 (D) इनमें से कोई नहीं
62. NO_2 तथा F_2 से NO_2F का बनना निम्न अभिक्रिया के द्वारा $2\text{NO}_2(g) + \text{F}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}(g)$ है, यह एक द्वितीय कोटि अभिक्रिया है। NO_2 के सापेक्ष प्रथम कोटि तथा F_2 के सापेक्ष प्रथम कोटि अभिक्रिया है। यदि NO_2 तथा F_2 एक बन्द जार में नियत ताप पर प्रारम्भिक कुल दाब 3 वायुमण्डल के साथ $2 : 1$ अनुपात में उपस्थित होते हैं तो अभिक्रिया पूर्ण होने के बाद पात्र के अंदर कुल दाब क्या होगा।
(A) 1 वायुमण्डलीय (B) 2 वायुमण्डलीय (C) 2.5 वायुमण्डलीय (D) 3 वायुमण्डलीय
63. अभिक्रिया $A \rightarrow$ उत्पादों में, एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया में 80°C पर प्रारम्भिक सान्द्रता 0.1 M के 15% वियोजन के लिए लगा समय 25 मिनट है तो प्रारम्भिक सान्द्रता 0.4 M के 353 K ताप पर 0.06 M वियोजन के लिए आवश्यक समय होगा ?
(A) 5 मिनट (B) 25 मिनट (C) 2 मिनट (D) इनमें से कोई नहीं
64. 25°C ताप पर अभिक्रिया 0°C ताप पर उपस्थित अभिक्रिया से कितनी अधिक तेजी से होगी यदि सक्रियण ऊर्जा का मान 65 kJ है ?
(A) 2 गुना (B) 5 गुना (C) 11 गुना (D) 16 गुना
65. गैसीय आर्गन की उपस्थिति में N_2O का वियोजन N_2 और O_2 में द्वितीय कोटि की गतिकी के साथ $k = (5.0 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) e^{\frac{-41570\text{K}}{T}}$ (K जहाँ कैल्वीन ईकाई है) है। अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा होगी।
(A) $5.0 \times 10^{11} \text{ J}$ (B) 41570 J (C) 5000 J (D) 345613 J
66. अभिक्रिया $A \rightarrow C$ को निम्न क्रियाविधि द्वारा प्रदर्शित किया जाता है। (i) $A \rightarrow B$ (तीव्र) (ii) $A + B \rightarrow C$ (धीमा)। अभिक्रिया क्रिया विधि में (i) पद के लिए वेग नियतांक k_1 है और (ii) पद के लिए वेग नियतांक k_2 है। मुख्य अभिक्रिया ($A \rightarrow C$) के लिए अभिक्रिया वेग नियम को कौन प्रदर्शित करेगा ?
(A) $k_1 [A]$ (B) $k_2 [A] [B]$ (C) $k_1 k_2 [A] [B]$ (D) $k_1 k_2 [A]^2$

67. किसी n कोटि की एक अभिक्रिया कलिए अर्द्धआयुकाल $t_{1/2} = \frac{(2 - \sqrt{2})}{k} \times C_0^{1/2}$ से दिया जाता है। यहाँ k स्थिरांक और C_0 प्रारम्भिक सान्द्रता है तो अभिक्रिया की कोटि n का मान क्या होगा ?
 (A) 1 (B) 2 (C) 0 (D) 0.5
68. दो प्रथम कोटि के अभिक्रियाओं के लिए अर्द्धआयुकाल का अनुपात $3 : 2$ है। जहाँ t_1 प्रथम अभिक्रिया के 25% पूर्ण होने में लगा समय और t_2 द्वितीय अभिक्रिया के 75% पूर्ण होने में लगा समय है तो $t_1 : t_2$ समय अन्तराल अनुपात की गणना करो।
 (A) 0.311 : 1 (B) 0.42 : 1 (C) 0.273 : 1 (D) 0.199 : 1
69. जब ताप में परिवर्तन 7°C से 17°C करते हैं तो अभिक्रिया का वेग दुगुना हो जाता है अतः 17°C से 27°C ताप में परिवर्तन करने पर अभिक्रिया का वेग होगा।
 (A) 1.81 (B) 1.71 (C) 1.91 (D) 1.76
70. एक अभिक्रिया $A + 3B \rightarrow$ उत्पाद के लिए दर $= \{-d[A]/dt\} = k [A]^2 [B]$ है, तो B की सान्द्रता $\{-d[B]/dt\}$ के परिवर्तन के संदर्भ में अभिक्रिया के वेग को प्रदर्शित कीजिए :
 (A) $k[A]^2 [B]$ (B) $k [A]^2 [3B]$ (C) $3k [A^2] [B]$ (D) $(1/3) k [A^2] [B]$
71. अभिक्रिया की दर के लिए ताप गुणांक 3 है। यदि तापमान को 30 K बढ़ाया जाये तो अभिक्रिया की दर कितने गुना बढ़ जायेगी।
 (A) 3 (B) 9 (C) 27 (D) 81
72. 25°C पर एक रासायनिक अभिक्रिया कर दर नियतांक, सक्रियण ऊर्जा तथा आरेनियस पैरामीटर क्रमशः $3.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $104.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ व $6.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ है। दर नियतांक का मान $T \rightarrow \infty$ पर होगा –
 (A) $2.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (B) $6.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (C) $3.6 \times 10^{30} \text{ s}^{-1}$ (D) Infinity अनन्त
73. एक ऊष्माक्षेपी $A \rightarrow B$ अभिक्रिया में A की सक्रियण ऊर्जा 17 KJ प्रति मोल तथा अभिक्रिया की ऊष्मा - 40 KJ/mole है। तो प्रति $B \rightarrow A$ अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा होगी :
 (A) 75KJ प्रति मोल (B) 67KJ प्रति मोल (C) 57 KJ प्रति मोल (D) 17 KJ प्रति मोल

निम्न को सुमेलित कीजिये –

74. अभिक्रिया की कोटि (सूची -I में) को संबंधित दर नियतांक (सूची -II में) में सुमेलित कीजिये :
 सूची I (कोटि) सूची II (दर नियतांक)

- | | | |
|-------------|----|---|
| (A) शून्य | 1. | $k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$ |
| (B) प्रथम | 2. | $k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right]$ |
| (C) द्वितीय | 3. | $k = \frac{x}{t}$ |
| (D) तृतीय | 4. | $k = \frac{1}{t} \log_e \left(\frac{a}{a-x} \right)$ |

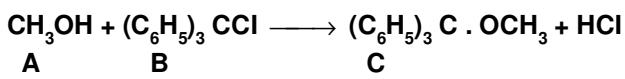
75. अभिक्रिया की कोटि (सूची -I में) को, दर नियतांक की इकाई (सूची -II में) के साथ सुमेलित कीजिये :
 सूची I (कोटि) सूची II (इकाई)

- | | | |
|-------------|----|---------------------------------------|
| (A) शून्य | 1. | $L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ |
| (B) प्रथम | 2. | $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| (C) द्वितीय | 3. | $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| (D) तृतीय | 4. | s^{-1} |

76. विभिन्न कोटि की दी गई अभिक्रियाओं (सूची I में) को गतिकीय अध्ययन की विधियों (List II में) के साथ सुमेलित कीजिये:
- | सूची I (अभिक्रिया) | सूची II (विधि) |
|--|---|
| (A) $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ | 1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ द्वारा अनुमापन |
| (B) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$ | 2. KMnO_4 द्वारा अनुमापन |
| (C) $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 3. NaOH द्वारा अनुमापन |
| (D) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | 4. अक्रिय माध्यम में मिश्रण के दाब का मापन |
| (E) $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ | 5. घूर्णन कोण का मापन |
| (F) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
(इस तथ्य का उपयोग करते हुए कि N_2O_4 , CCl_4 माध्यम में विलय है) | 6. CCl_4 माध्यम में गैस के दाब का मापन |
77. अभिक्रिया की कोट (सूची I में) को उनके गुणों (सूची II में) के साथ सुमेलित कीजिये:
- | सूची I (कोटि) | सूची II (गुण) |
|---------------|---|
| (A) शून्य | 1. अर्द्ध आयु $\propto \frac{1}{a^2}$ |
| (B) प्रथम | 2. अर्द्ध आयु $\propto \frac{1}{a}$ |
| (C) द्वितीय | 3. प्रारम्भिक सांदर्भ दुगुनी करने पर अर्द्ध आयु दुगुनी हो जाती है। |
| (D) तृतीय | 4. सांदर्भता को दुगुनी अथवा आधा कर देने पर भी अभिक्रिया की 50% पूर्णता के लिए समान समय लगता है। |

अनुच्छेद : 1

निम्न प्रयोग का अध्ययन कीजिये तथा इसके अंत में दिये गये प्रश्नों के उत्तर दीजिये—
 25°C ताप पर 0.10 M पिरीडीन रखने वाले बैंजीन विलयन में निम्न अभिक्रिया का अध्ययन किया जाता है।



आंकड़ों को निम्न समूह प्रेक्षित किये गये :

समूह	प्रारम्भिक सांदर्भता		समय अंतराल	अंतिम सांदर्भता [C]
	[A] ₀	[B] ₀		
I	0.10 M	0.05	25 min	0.0033 M
II	0.10 M	0.10 M	15 min	0.0039 M
III	0.20 M	0.10 M	7.5 min	0.0077 M

78. समूह I, II, III में दर $\frac{d[\text{C}]}{dt}$ क्रमशः है (M min^{-1} में):

	I	II	III
(A)	1.30×10^{-4}	2.6×10^{-4}	1.02×10^{-3}
(B)	0.033	0.0039	0.0077
(C)	0.02×10^{-4}	0.04×10^{-4}	0.017
(D)	उपरोक्त में से कोई नहीं		

79. उक्त प्रयोग का दर नियम है –

$$(A) k [\text{A}] [\text{B}] \quad (B) k [\text{A}]^2 [\text{B}] \quad (C) k [\text{A}] [\text{B}]^2 \quad (D) k [\text{A}]^2 [\text{B}]^0$$

80. उक्त प्रयोग का दर नियतांक है ($\text{L}^2 \text{M}^{-2} \text{min}^{-1}$)

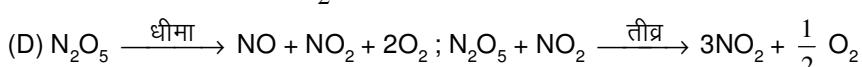
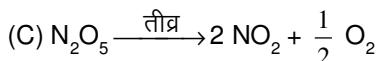
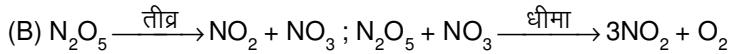
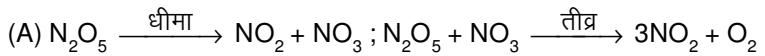
$$(A) 1.3 \times 10^{-1} \quad (B) 2.6 \times 10^{-2} \quad (C) 2.6 \times 10^{-1} \quad (D) 1.3 \times 10^{-2}$$

अनुच्छेद : 2

N_2O_5 का तापीय विघटन निम्न प्रकार होता है : $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$

प्रायोगिक अध्ययन समझाता है कि यदि N_2O_5 की सान्द्रता दुगुनी कर दी जाती है तब N_2O_5 के विघटन के लिए दर NO_2 के बनने के लिए दर, तथा O_2 के बनने पर दुगुनी हो जाती है।

81. N_2O_5 के विघटन के लिए सही क्रियाविधि क्या है ?



82. यदि K_1, K_2 तथा K_3 क्रमशः N_2O_5 के विघटन के लिए दर नियतांक NO_2 के बनने के लिए दर नियतांक, तथा O_2 के बनने के लिए नियतांक हैं तब—

(A) $K_1 = K_2 = K_3$ (B) $2K_1 = K_2 = 4K_3$ (C) $K_1 = 2K_2 = K_3$ (D) $K_1 = K_2 = 2K_3$

83. यदि O_2 के निर्माण की दर 16 g/hr है तब N_2O_5 के विघटन की दर तथा NO_2 के बनने की दर क्रमशः है—

(A) दर नियतांक ज्ञात किये बिना गणना नहीं की जा सकती है।

(B) 108 g/hr, 92 h/hr (C) 32 g/hr, 64 g/hr (D) 54 g/hr, 46 g/hr

84. एक 2 लीटर का पात्र N_2O_5 के 4 मोल रखता है ? $100^\circ C$ ताप पर गर्म करने पर N_2O_5, NO_2 तथा O_2 में पूर्णतः विघटित हो जाता है। सहि उत्तर का चुनाव कीजिये, यदि N_2O_5 के विघटन का दर नियतांक $6.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

1. विघटन के पूर्व तथा पश्चात् मोल अनुपात $4 : 2$ है।

2. N_2O_5 की अर्द्धआयु 1117 sec. है तथा यह ताप से स्वतंत्र है।

3. 40% अभिक्रिया को पूर्ण होने के लिए 824 sec का समय आवश्यक है।

4. यदि पात्र का आयतन दुगना कर दिया जाए तब, विघटन की दर, प्रारम्भिक दर की आधी हो जाती है।

(A) 1, 3, 4 (B) 1, 2, 3, 4 (C) 3, 4 (D) 2, 3, 4

अनुच्छेद : 3

एक प्रारूपिक रासायनिक अभिक्रिया: $a + bB \rightleftharpoons cC + dD$ के लिए तात्क्षणिक दर, निम्न प्रकार से दी जाती है: दर = $K_f[A]^a [B]^b - K_b [C]^c [D]^d$ जहां K_f तथा K_b उत्क्रमणीय अभिक्रिया के लिए क्रमशः अग्र तथा प्रतीप अभिक्रिया के दर नियतांक हैं। यदि अभिक्रिया अनुत्क्रमणीय है। तब दर निम्न प्रकार व्यक्त की जाती है। दर = $K[A]_a [B]_b$ जहां K दी गई अनुत्क्रमणीय अभिक्रिया कर दर नियतांक है तथा $(a + b)$ अभिक्रिया की कोटि है।

अभिक्रिया की रससमीकरणमिति के अनुसार यह भी तथ्य है कि A के विलुप्त होने की दर B के विलुप्त की दर का $\frac{a}{b}$ गुना है।

ताप के साथ दर नियतांक K में परिवर्तन को आर्हानियस समीकरण के पदों में व्यक्त कर सकते हैं।

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{जहां } \frac{K_f}{K_b} \text{ वाणट हॉफ आइसोकौर (isochore) के पदों में लिखे जाते हैं।}$$

$$\frac{K_f}{K_b} = Ae^{-\Delta H/RT} \quad \text{जहां } E_a \text{ तथा } \Delta H \text{ क्रमशः सक्रियण की ऊर्जा तथा अभिक्रिया की उष्मायें हैं।}$$

85. अभिक्रिया $aA \rightarrow bB$ के लिए :

$$\log \left[-\frac{d[A]}{dt} \right] = \log \left[\frac{d[B]}{dt} \right] + 0.3,$$

तब a तथा b का अनुपात लगभग होगा :

(A) 3 (B) 0.3 (C) 2 (D) 0.5

86. ताप के साथ K तथा $\frac{K_f}{K_b}$ का परिवर्तन निम्न प्रभाव दर्शाता है—

- (i) ऊषाशोषी अभिक्रिया के लिए K बढ़ता, $\frac{K_f}{K_b}$ भी बढ़ता है।
- (ii) ऊषाशोषी अभिक्रिया के लिए K घटता है, $\frac{K_f}{K_b}$ भी घटता है।
- (iii) ऊषाशोषी अभिक्रिया के लिए K तथा $\frac{K_f}{K_b}$ दोनों बढ़ते हैं।
- (iv) ऊषाशोषी अभिक्रिया के लिए K बढ़ता है तथा $\frac{K_f}{K_b}$ घटता है।
- (v) ऊषाशोषी अभिक्रिया के लिए K तथा $\frac{K_f}{K_b}$ दोनों घटता है।

(A) i, v (B) iii, v (C) ii, iii (D) ii, iii, v

87. गैसीय अवस्था के ऐ प्रथम कोटि की अभिक्रिया : $A(g) \longrightarrow B(g) + 2C(g)$ (दर नियतांक $K = 10^{-2}$ समय⁻¹), 27°C ताप पर 2 लीटर के पात्र में A के 5 मोल लेते हैं। निम्न में से कौनसा असत्य है।

- | | |
|---|---|
| (A) $C(g)$ के बनने की दर $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ t}^{-1}$ है। | (B) $A(g)$ के विलुप्त होने की दर $6.15 \times 10^{-3} \text{ atm t}^{-1}$ है। |
| (C) $A(g)$ के विलुप्त होने की दर $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol t}^{-1}$ है। | (D) $B(g)$ के बनने की दर $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ t}^{-1}$ है। |

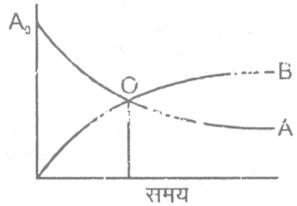
88. प्रारूपिक अभिक्रिया $aA \longrightarrow$ उत्पाद, $\log \left[\frac{-d[A]}{dt} \right]$ के साथ समय के मध्य ग्राफ खींचा जाता है। जोकि 0.6 अन्तः खण्ड के साथ तथा मूल बिन्दु से 45° के कोण एक सीधी रेखा दर्शाता है। तब—

- | | |
|---|---|
| (A) दर नियतांक = 3.98 time^{-1} तथा $a = 1$ | (B) दर नियतांक = $3.98 \text{ mol L}^{-1} \text{ t}^{-1}$ तथा $a = 1$ |
| (C) दर नियतांक = 1.99 time^{-1} तथा $a = 1$ | (D) दर नियतांक = $1.99 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^1 \text{ t}^{-1}$ तथा $a = 2$ |

PART - II : SUBJECTIVE QUESTIONS

सैद्धान्तिक प्रश्न :

1. अभिक्रिया $A \longrightarrow nB$ के लिए समय के साथ A तथा B की सान्द्रता में परिवर्तन को चित्र में दर्शाया गया है—
 आरेख के प्रतिच्छेदन बिन्दु O पर B की सान्द्रता की गणना कीजिए।



2. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+} + \text{NH}_3$ is,
 उक्त परिवर्तन के लिए अभिक्रिया की परिणामी दर

$$\frac{dx}{dt} = 2.0 \times 10^{-4} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} - 3.0 \times 10^{-5} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{2+} [\text{NH}_3]$$

गणना कीजिये—

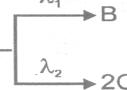
- (i) अग्र तथा प्रतीप अभिक्रिया के लिए दर व्यंजक।
- (ii) अग्र तथा प्रतीप अभिक्रिया के दर नियतांकों का अनुपात।
- (iii) अभिक्रिया कि वह दिशा, जिसमें उक्त अभिक्रिया अधिक प्रभावी होगी।

3. फॉर्मिक अम्ल का उत्प्रेरकी विघटन निम्न दो तरीको से हो सकता है।



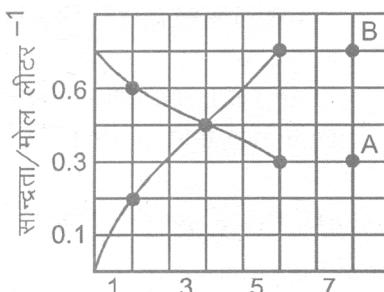
(i) 237°C ताप पर अभिक्रिया के लिए दर नियतांक तथा सक्रियण ऊर्जा का मान क्रमशः $2.79 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ तथा $12.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ है तथा अभिक्रिया (ii) के लिए यह मान क्रमशः $1.52 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ तथा $24.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ है। वह तप ज्ञात कीजिए, जिस पर H_2O , CO , CO_2 तथा H_2 की सममोलर मात्राओं का निर्माण होता है। ($R = 2 \text{ cal}$) ?

4. एक अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा 100 kJ mol^{-1} है। उत्प्रेरक कि उपस्थिति सक्रियण ऊर्जा 75% कम हो जाती है। 20°C ताप पर अभिक्रिया की दर क्या प्रभाव पड़ेगा? (जब अन्य सभी समान रहे।)

5. निम्न समान्तर पथ, प्रथम कोटि की अभिक्रियाएँ B तथा C देती हैं।
- 
- यदि A की प्रारम्भिक सान्द्रता 0.25 M है तो अभिक्रिया के लिए 5 Hrs. पश्चात C की सान्द्रता ज्ञात कीजिए। अभिक्रिया के लिए दिया गया है:
- $$\lambda_1 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}; \quad \lambda_2 = 5 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$$

6. दो अभिकारक A तथा B पृथकरूप से दो रासायनिक अभिक्रियाएँ दर्शाते हैं। तो अभिक्रियायें प्रत्येक अभिकारक की समान प्रारम्भिक सांद्रता के साथ प्रारम्भ होती है अभिकारक A प्रथम कोटि की गतिकी के अनुसार, जबकि अभिकारक B द्वितीय कोटि की गतिकी के अनुसार क्रिया करते हैं। यदि दोनों समान अर्द्ध आयु रखते हैं। तब इनकी दर की तुलना कीजिये (a) अभिक्रिया के प्रारम्भ में (b) एक अर्द्ध आयु पूर्ण होने के पश्चात।

7. समय के साथ अभिक्रिया की प्रगति चित्र में दर्शायी गयी है $A \rightleftharpoons nB$ गणना कीजिये।



- (i) n का मान
(ii) साम्यवस्था स्थिरांक K तथा
(iii) A के परिवर्तन की प्रारम्भिक दर

8. अभिक्रिया $A + OH^- \longrightarrow$ उत्पाद, दर नियम $\frac{-d[A]}{dt} = K[A][OH^0]$ का पालन करती है। यदि [A] तथा [OH⁻] की प्रारम्भिक सांद्रताएँ क्रमशः 0.002 M तथा 0.3 M है तथा 25°C ताप पर A के 1% को अभिकृत होने के लिए 30 sec लगते हैं तब अभिक्रिया के लिए दर नियतांक की गणना कीजिये ?

9. 900°C ताप पर तथा प्रारम्भिक दाब 200 mm पर गोल्ड (Au) द्वारा नाइट्रस ऑक्साइड का उत्प्रेरकी विघटन 53 मिनट में 50% तथा 100 मिनट में 73% होता है। (a) अभिक्रिया की कोटि क्या है ? (b) दर नियतांक (वेग नियतांक) की गणना कीजिये। (c) 100 मिनट में यह कितना विघटीत हो जाएगा जबकि ताप समान, लेकिन प्रारम्भिक दाब 600 mm का हो ?

10. प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए प्रदर्शित कीजिये कि अभिक्रिया के 99.0% पूर्णता के ऐ आवश्यक समय, अभिक्रिया के 90% पूर्णतः के लिए आवश्यक समय का दुगना होता है।

11. 100°C ताप पर गैसीय अभिक्रिया $A \longrightarrow B + 2C$ प्रथम कोटि की प्रेक्षित की गई। शुद्ध A के साथ प्रारम्भ करने पर 14 मिनट के पश्चात कुल दाब 264 Hg mm पाया गया। लम्बे समय पश्चात् तंत्र का (निकाय का) कुल दाब Hg स्तरम् का 450 mm पाया गया। गणना कीजिये (a) A का प्रारम्भिक दाब (b) अभिक्रिया का दर नियतांक (c) अभिक्रिया की अर्द्ध आयु।

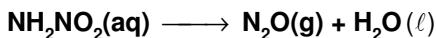
12. ट्रिस्सीनोजन (A) तथा ट्रिप्सीन (B) का परिवर्तन एक स्वतः उत्प्रेरकी अभिक्रिया है। $A \longrightarrow B$ जहां B अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है। दर समीकरण निम्न है $\frac{-dx}{dt} = K \cdot x \cdot y$ जहां x तथा y, t समय पर ट्रिस्सीनोजन की सांद्रताएँ हैं। इस समीकरण को, A तथा B के लिए प्रारम्भिक सांद्रताएँ क्रमशः x_0 तथा y_0 के लिए समाकलित करते हैं, तब प्रदर्शित कीजिये कि $Kt = \frac{2.303}{x_0 + y_0} \log \frac{y \cdot x_0}{x \cdot y_0}$

13. गैसीय अवस्था में डाई मेथिलईथर का विघटन निम्न प्रथम कोटि की अभिक्रिया के अनुसार होती है।



- अभिक्रिया 500°C ताप पर निश्चित आयतन के पात्र में होती है तथा इसकी अर्द्धआयु 14.5 मिनट है। प्रारम्भ में 0.40 वायुमण्डलीय दाब पर केवल डाई मेथिलईथर उपस्थित है। 12 मिनट पश्चात् तंत्र का कुल दाब क्या होगा ? (आदर्श व्यवहार मानते हुए)

14. 15°C पर नाइट्रोमाइड का विघटन 2.1 घण्टे अद्भुतायु काल में प्रथम कोटि की अभिक्रिया के द्वारा होता है।



यदि विघटन में 6.2 g NH_2NO_2 विघटन में प्रयुक्त होता है तो (i) NH_2NO_2 का 99% वियोजन पूर्ण होने में लगा समय (ii) STP पर इसी बिन्दु पर शुष्क N_2O का कितना आयतन उत्पन्न होगा ? गणना कीजिए।

15. $\text{CH}_3\text{COF} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HF}$

अभिक्रिया का अध्ययन निम्न प्रारम्भिक अवस्थाओं में किया जाता है :

परिस्थिति- I

परिस्थिति -II

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.00 \text{ M}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.02 \text{ M}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COF}}^0 = 0.01 \text{ M}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COF}}^0 = 0.80 \text{ M}$$

सान्द्रता को समय के फलन के रूप में प्रेक्षित किया जाता है जिसे निम्न प्रकार से दिया गया है:

परिस्थिति- I

परिस्थिति- II

t/min	$C_{\text{CH}_3\text{COF}}^0 / \text{M}$	t/min	$C_{\text{H}_2\text{O}} / \text{M}$
0	0.01000	0	0.0200
10	0.00857	10	0.0176
20	0.00735	20	0.0156
40	0.00540	40	0.0122

अभिक्रिया का कोटि तथा वेग नियतांक की गणना कीजिए।

16. एक विलयन में एक निश्चित अभिक्रिया B^{n+} को $\text{B}^{(n+4)+}$ में परिवर्तित करती है। इस अभिक्रिया के लिए दर नियतांक का मापन इस विलयन के आयतन का एक अपचायक अभिकर्मक के साथ अनुमापन द्वारा गिया जाता है, जो कि केवल B^{n+} तथा $\text{B}^{(n+4)+}$ के साथ अभिकृत होता है। इस प्रक्रम में यह B^{n+} को $\text{B}^{(n+2)+}$ में तथा $\text{B}^{(n+4)+}$ को $\text{B}^{(n+1)+}$ में परिवर्तित करता है। $t = 0$ समय पर अभिकर्मक का 25 mL आयतन प्रयुक्त होता है तथा $t = 10$ मिनट पर प्रयुक्त आयतन 32 mL है। B^{n+} का $\text{B}^{(n+4)+}$ में परिवर्तन के लिए दर नियतांक की गणना कीजिये ? मानाकि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है।

17. जलीय क्षार द्वारा 2-नाइट्रोप्रोपेन के उदासीनीकरण की द्वितीय कोटि की अभिक्रिया के लिए दर नियतांक निम्न समीकरण की पालना करता है।

$$\log_{10} K = \frac{3163}{T} + 12$$

T ताप (कैल्विन में) है।

समय तथा सांद्रता क्रमशः मिनट तथा मोल प्रति लीटर में 43.3°C ताप पर तथा प्रत्येक अभिकारक के लिए प्रारम्भिक सांद्रता 0.001 मोल प्रतिलीटर के लिए अद्भुत आयु की गणना कीजिये ?

18. 300 K ताप पर H_2O_2 के विघटन में सक्रियण ऊर्जा 18 kcal/mol पायी गई। जकि सक्रियण ऊर्जा में 6 kcal/mol से कमी हो जाती है तब विघटन उत्प्रेरक की उपस्थिति में कराया जाता है। अनुत्प्रेरकी (उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में) अभिक्रिया की तुलना में उत्प्रेरकी अभिक्रिया की तुलना में उत्प्रेरकी अभिक्रिया कितने गुना तेजी से होती है।

19. समान ताप पर पदार्थ की सांद्रता में 1.5 गुना वृद्धि के लिए, पदार्थ के विघटन की दर 2.25 गुना बढ़ जाती है तब अभिक्रिया की कोटि ज्ञात कीजिये ?

20. एक समांगी गैसीय अभिक्रिया $A \longrightarrow B + C + D$ के लिए प्रारम्भिक दाब P_0 जबकि t समय पश्चात् दाब P है। P_0 तथा t के पदों में दर नियतांक K का व्यंजक व्युत्पन्न कीजिये।

21. द्वितीय कोटि की अभिक्रिया के लिए जब दोनों अभिकारकों की सांद्रता समान है, अभिक्रिया 500 sec में 20% पूर्ण हो जाती है। अभिक्रिया के 60% पूर्णता के लिए कितना समय आवश्यक है।

22. टंगस्टन तार पर NH_3 के विघटन के लिए अद्भुत आयुकाल के आंकड़े नीचे दिये गये हैं :

प्रारम्भिक दाब	50	100	200
$T_{1/2}$	3.52	1.82	0.93

अभिक्रिया की कोटि की गणना कीजिये।

23. एक पदार्थ A पदार्थ B तथा C की समान मात्राओं की साथ मलाया जाता है। 1000 सैकण्ड के पश्चात् A की आधी मात्रा अभिकृत हो जाती है। 2000 सैकण्ड के पश्चात् A का कितना भाग (प्रभाज = Fraction) अनअभिकृत शेष रहेगा ? यदि अभिक्रिया (a) A के संदर्भ में शून्य कोटि के है ? (b) A के संदर्भ में द्वितीय कोटि की है ?

24. एसीटोन को 600°C ताप पर गर्म करने पर CO तथा अन्य हाइड्रोकार्बन देता है अभिक्रिया एसीटोन सांद्रता के संदर्भ में प्रथम कोटि की गतिकी की अनुपालना करती है। अद्वा आयु काल 81 sec है। उस समय की गणना कीजिये ? जिसमें 600° ताप पर लिया गया एसीटोन के दाब को 0.5 atm से 0.4 atm तक कम करता है।
25. N_2O_5 के विघटन का विशिष्ट दर नियतांक 0.008 min^{-1} है। 20 मिनट के पश्चात् एकत्रित किया गया O_2 का आयतन 16 mL है। अभिक्रिया के अंत में एकत्रित किया गया आयतन ज्ञात कीजिये? (बनने वाली NO_2, Cl_4 में विलेय होती है)
26. एक अभिक्रिया के लिए दर नियतांक निम्न प्रकार दिया जाता है $\log_{10} K = 5.3192 - \frac{314}{T} + 2.37 \log_{10} T.100K$ ताप पर सक्रियण ऊर्ला की गणना कीजिये।
27. 25°C ताप पर 22.4 litre का पात्र ओजोन के 0.76 mm रखता है। गणना कीजिये
(i) ऑक्सीजन परमाणु की आवश्यक सांद्रता जिसमें कि अभिक्रिया $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$, अभिक्रिया दर $1.5 \times 10^7 \text{ litre mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ के साथ दर नियतांक $0.15 \text{ mol litre}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ उत्पन्न कर सके।
(ii) इन परिस्थितियों में ऑक्सीजन के निर्माण की दर?
28. एक पात्र 0.4 mm दाब पर, डाई मेथिलईथर रखता है। डाई मेथिलईथर निम्न प्रकार विघटित होता है। इस विघटन का दर नियतांक $\text{CH}_3\text{OCH(g)} \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ की विसरण की प्रारम्भिक दर तथा विघटन प्रारम्भ होने के $4.78 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ है। विसरण की प्रारम्भिक दर तथा विघटन प्रारम्भ होने के 4.5 घंटे पश्चात् विसरण की दर के अनुपात की गणना कीजिये ? मानाकि गैस का संघटन उपरित है तथा गैस मसान रूप से विसरीत होती है ?
29. अभिक्रिया
 $2\text{X(g)} \longrightarrow 3\text{Y(g)} + 2\text{Z(g)}$ के लिए
- | समय मिनट में | 0 | 100 | 200 |
|--|-----|-----|-----|
| X का आंशिक दाब Hg के mm में है। | 800 | 400 | 200 |
- आदर्श गैस प्रकृति मानते हुए, गणना कीजिये
(a) अभिक्रिया की कोटि
(b) दर नियतांक
(c) अभिक्रिया के 75% पूर्णतः के लिए, लिया गया समय (आवश्यक समय)
(d) जब $P_x = 700 \text{ mm}$ हो, तब कुल दाब
30. एक अभिक्रिया $\text{A} + \text{B} \longrightarrow$ उत्पाद प्रत्येक अभिकारक के संदर्भ में $k = -5.0 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ के साथ प्रथमकोटि की है। 100 सैकण्ड के पश्चात् शेष रही A की सांद्रता की गणना कीजिए।
31. एक पात्र यौगिक A तथा B का मिश्रण रखता है। दोनों यौगिक प्रथम कोटि की गतिकी द्वारा विघटीत होते हैं। A के लिए अद्वा आयु तथा A के संदर्भ में द्वितीय कोटि की है। 30°C पर दर नियतांक $0.622 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ है। A की अद्वा आयु क्या है। जब के $4.10 \times 10^{-2} \text{ M}$ को B के आधिक्य में मिलाया जाता है।
32. नाइट्रिक अम्ल के संश्लेषण के लिए आसवाल्ड विधि के प्रथम पद में अमोनिया, उच्च ताप की उपस्थिति में अभिक्रिया द्वारा नाइट्रिक ऑक्साइड में परिवर्तित होती है—
 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
(a) O_2 के प्रयुक्त होने की दर, NH_3 के प्रयुक्त होने की दर से किस प्रकार से संबंधित है?
(b) NO और H_2O के बनने की दर, NH_3 के प्रयुक्त होने की दर से किस प्रकार से संबंधित है ?
33. निम्न अभिक्रिया
 $2\text{NO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NOCl(g)}$,
 NO के लिए द्वितीय कोटि तथा Cl_2 के लिए प्रथम कोटि की अभिक्रिया है 2 dm^3 आयतन में 5 मोल नाइट्रिक ऑक्साइड और 2 मोल Cl_2 के साथ-साथ लिये जाते हैं और प्रारम्भिक वेग $2.4 \times 10^{-3} \text{ मोल dm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ है। जब आधा क्लोरीन क्रिया कर लेता है तो अभिक्रिया का वेग क्या होगा ?

35. निश्चित अभिक्रिया के ए दर समीकरण $\frac{dc}{dt} = \frac{\alpha c}{1 + \beta c}$ है जहाँ $\alpha, \beta > 0$ नियतांक है। C को समय t के फलन के रूप में समकालित करके व्यक्त करते हैं। $t_{1/2}$ के लिए व्यंजक क्या है ?
36. अभिक्रिया
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NO}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3 - \bar{\text{C}}\text{H} - \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 हाइड्रोसाइड आयन के बहुआधिकरण की उपस्थिति में छद्म प्रथम कोटि बलगतिकी के वेग नियम का पालन करती है। यदि 1% नाइट्रोएथेन अभिक्रिया करने में आधा मिनिट का समय लेती है तथा अभिकारक की सान्द्रता 0.002 M है तो छद्म प्रथम कोटि वेग नियतांक क्या है ?
 $(\log 99 = 1.996)$
37. 25°C पर एथिल एसीटेट की कुछ मात्रा को सोडियम हाइड्रोक्साइड के आधिकरण के साथ मिश्रित किया जाता है। इसका 100 c.c. मिश्रण का तुरन्त ही 0.05 N हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के विरुद्ध अनुमापित कर लिया जाता है जिसमें से उदासीनीकरण के लिए 68.2 c.c. की आवश्यकता होती है। NaOH और एस्टर के लिए प्रथम कोटि की अभिक्रिया मानते हुए सान्द्रता को मोल प्रति लीटर और समय को मिनट में मानकर, अभिक्रिया (NaOH & ester) के लिए वेग नियतांक की गणना कीजिए।
38. निम्न क्रियाविधि की सहायता से अभिक्रिया H_2 (पैरा) \rightarrow H_2 (आर्थो) के लिए अभिक्रिया के लिए वेग नियम को व्युत्पन्न कीजिए।

$$\text{H}_2 \text{ (पैरा)} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} 2\text{H} \quad \text{तीव्र साम्य}$$

$$\text{H}_2 \text{ (पैरा)} + \text{H} \xrightarrow{k_3} \text{H} \text{ (आर्थो)} + \text{H} \quad \text{धीमा पद}$$
39. निम्न क्रियाविधि की सहायता से अभिक्रिया $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$ के लिए उपर्युक्त वेग नियम को व्युत्पन्न कीजिए।

$$\text{O}_3 \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{O}_2 + \text{O} \quad \text{तीव्र}$$

$$\text{O}_3 + \text{O} \xrightarrow{k_3} 2\text{O}_2 \quad \text{धीमा}$$
40. एक निश्चिम क्रियाकारक B^{n+} विलयन में $\text{B}^{(n+4)+}$ में परिवर्तित हो रहा है इस अभिक्रिया के दर स्थिरांक को अपचायक अभिकर्मक के साथ विलयन के आयतन को अनुमापित करके ज्ञात करते हैं जो कि केवल B^{n+} तथा $\text{B}^{(n+4)+}$ के साथ अभिक्रिया करता है। इस क्रिया में यह B^{n+} से $\text{B}^{(n-2)+}$ तथा $\text{B}^{(n+4)+}$ से $\text{B}^{(n-1)+}$ में परिवर्तित होता है। $t=0$ पर अभिकर्मक का 25 ml आयतन प्रयुक्त होता है तथा $t = 10 \text{ min}$ पर 32 ml आयतन को प्रयुक्त किया गया है। यह मानकर कि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है B^{n+} से $\text{B}^{(n+4)+}$ में परिवर्तन के लिये दर स्थिरांक की गणना कीजिए।
41. आसोप्रोपिनाईल एलिल ईथर वाष्प अवस्था में प्रथम कोटि की अभिक्रिया के अनुसार एलिलऐसीटोन (allyl acetone) में समावयवीकृत होता है। दर स्थिरांक का ताप के साथ प्रभाव निम्न समीकरण द्वारा दिया जाता है। $k = 5.4 \times 10^{11} e^{-123.000/RT}$ यहाँ सक्रियण ऊर्जा $J \text{ mol}^{-1}$ में दी गई है। 150°C एलिलऐसीटोन (allyl acetone) का 0.395 bar आंशिक दाब प्राप्त करने में कितना स मय लगेगा। आइसोप्रोपीनाईल एलिल ईथर का 1 बार दाब मानकर प्रारंभ कीजिए।
42. यदि दो प्रथम कोटि की अभिक्रिया क्रमागत रूप से निम्न प्रकार से प्राप्त होती है।

$$\text{A} \longrightarrow \text{B} \longrightarrow \text{C}$$

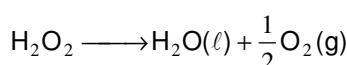
 (प्रारम्भ A के द्वारा दी जाती है B या C के द्वारा नहीं) सिद्ध कीजिए की मध्यवर्ती B की सान्द्रता अधिकतम पर पहुंच जाती है और फिर घटती है वह समय ज्ञात कीजिए जब कि B की सान्द्रता अधिकतम है और B की अधिकतम सान्द्रता ज्ञात कीजिए ?
43. नीचे दी गई प्रत्येक अभिक्रिया के लिए [उत्पाद] तथा [अभिकारक] में परिवर्तन की दर के मध्य सही सम्बन्ध स्थापित कीजिए।
 (a) $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$ (b) $2\text{HO}\text{F}(\text{g}) \rightarrow 2\text{HF}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
44. हेबर विधि में एक उत्प्रेरकीय प्रयोग में $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ अभिक्रिया की दर = $2 \times 10 \cdot 4 \text{ M.s}^{-1}$ मापित की गई है। यदि यहाँ पर कोई पार्श्व अभिक्रिया नहीं होती है तो (a) N_2 (b) H_2 के संदर्भ में अभिक्रिया की दर प्रदर्शित कीजिए ?
45. (i) शून्य कोटि, (ii) अर्द्ध कोटि, (iii) प्रथम कोटि, (iv) 3/2 कोटि, (v) द्वितीय कोटि, (vi) 5/2 कोटि, (vii) तृतीय कोटि की अभिक्रिया के लिए वेग नियतांक की इकाई लिखिए।

46. अभिक्रिया $\text{CO(g)} + \text{NO}_2(\text{g})$ में 500 K से कम ताप पर NO_2 के लिए द्वितीय कोटि, CO के लिए शून्य कोटि है :
- अभिक्रिया के लिए दर व्यंजक लिखिए।
 - यदि NO_2 की सान्द्रता को आधी कर दी जाये तो अभिक्रिया की दर कितनी परिवर्तित होगी?
47. गैसीय साइक्लोब्यूटेन ब्यूटाडाईन में प्रथम कोटि की क्रिया द्वारा समावयवीकृत होती है। जो कि 153°C पर $k = 3.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ रखती है। इसी ताप पर 40% समावयवीकरण पूर्ण होने में तिने मिनट लगेंगे।
48. ट्रिप्सीनोजन (A) का ट्रिप्सीन (B) में परिवर्तन $A \rightarrow B$ एक स्वतः उत्प्रेरकीय अभिक्रिया है जहाँ B अभिक्रिया को उत्प्रेरित करता है। दर समीकरण $-dx/dt = Kxy$ है जहाँ x तथा y समय t पर ट्रिप्सीनोजन तथा ट्रिप्सीन की सान्द्रताएँ हैं। इस समीकरण को A तथा B की प्रारम्भिक सान्द्रता क्रमशः x_0 तथा y_0 के द्वारा समाकलित करने पर यह प्रदर्शित करते हैं।
- $$kt = \frac{2.303}{x_0 + y_0} \log \frac{x_0 y}{x y_0}$$
49. एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए $\frac{t_{0.5}}{t_{0.25}}$ की गणना कीजिए।
50. अभिक्रिया $A + B \longrightarrow$ उत्पादों के लिए
निम्न आंकड़े प्राप्त होते हैं :
- | प्रारम्भिक दर (मोल / लीटर सैकण्ड) | 0.030 | 0.059 | 0.060 | 0.090 | 0.089 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [A] (मोल / लीटर) | 0.10 | 0.20 | 0.20 | 0.30 | 0.30 |
| [B] (मोल / लीटर) | 0.20 | 0.20 | 0.30 | 0.30 | 0.50 |
- इस अभिक्रिया के लिए वेग समीकरण लिखिए तथा k की भी गणना कीजिए।
51. जलीय विलयन में अमोनियम नाइट्रेट के वियोजन के लिए निम्न आंकड़े दिए गए हैं।

cc. में N_2 का आयतन	समय (मिनट)
6.25	10
9.00	15
11.40	20
13.65	25
35.05	अनन्त

इस अभिक्रिया की कोटि होगी।

52. H_2O_2 का विघटन



अभिक्रिया द्वारा होता है। विभिन्न समय अन्तराल पर अभिक्रिया मिश्रण में KMnO_4 के साथ अनुमापन के द्वारा अभिक्रिया की प्रगति को मापित किया जाता है वेग नियतांक की गणना अभिक्रिया के समय $t = 0$ पर, V_0 तथा समय t पर V_t आयतन के संदर्भ में कीजिए।

53. $A \xrightarrow{D} B + C$

समय	0	t	∞
अभिकर्मक का आयतन	V_1	V_2	V_3

अभिकर्मक केवल B, C तथा D के साथ क्रिया करता है तो k ज्ञात कीजिए।

54. $A \rightarrow B + C$

समय	0	t
अभिकर्मक का आयतन	V_1	V_2

अभिकर्मक A, B तथा C के साथ क्रिया करता है तो k ज्ञात कीजिए।

55. $A \rightarrow B + C$

समय	T	∞
अभिकर्मक का आयतन	V_2	V_3

अभिकर्मक A, B तथा C के साथ क्रिया करता है। तथा 'n' का गुणांक अभिकर्मक के साथ 1 : 2 : 3 के अनुपात में होता है। तो k ज्ञात कीजिए।

56. $A(\text{विलयन}) \longrightarrow B(\text{विलयन}) + C(\text{विलयन})$

अभिक्रिया में माना कि A, B तथा C प्राकाशिक सक्रिय यौगिक हैं जो कि समतल ध्रुवित प्रकाश को दक्षिण घूर्णक तथा वामघूर्णक दिशा में घूर्णित करते हैं।

समय	0	t	∞
डिग्री में कुल घूर्णन	r_0	r_t	r_∞

दर नियतांक की गणना कीजिए।

57. गन्ने की शर्करा के जल अपघटन के अध्यन के लिए प्रकाशिक पोलेरीमीटर को प्रयुक्त किया जाता है तथा निम्न पाठ्यांक प्राप्त किये जाते हैं

समय (मिनट):	0	84 मिनट	∞
प्रेषित घूर्णन :	50	20	-10

(डिग्री) मिश्रण कब प्रकाशिक निष्क्रिय होगा? ($\log 2 = 0.3, \log 3 = 0.48$)

58. 35°C पर 0.5 M HCl में सुक्रोस का प्रकाशिक घूर्णन विभिन्न समयांतराल पर नीचे दिया गया है तो प्रदर्शित कीजिए कि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है

समय (मिनट)	0	10	20	30	40	∞
घूर्णन (डिग्री)	+32.4	+28.8	+25.5	+22.4	+19.6	-11.1

59. अभिक्रिया में



A तथा B दोनों के संदर्भ में अभिक्रिया प्रथम कोटि की है तथा 27°C पर दर नियतांक $6.0 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ है 47°C पर प्रारम्भिक वेग की गणना कीजिए जब A तथा B का समान आयतन तथा प्रत्येक की सांदर्ता 0.02 मोल लीटर $^{-1}$ को मिलाया जाता है अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा 42 kJ mol^{-1} है।

60. एक गैसीय अभिक्रिया A \longrightarrow उत्पादों के लिए 400 K पर प्रथम कोटि के लिए वियोजन के लिए अर्द्ध आयु काल 150 मिनट तथा सक्रियण ऊर्जा 65.0 kJ mol^{-1} है 400 K पर A के कितने अणुओं की ऊर्जा इतनी पर्याप्त होती है कि वह उत्पाद दे सके।

61. मिथाइल नाइट्रेट तथा एथील नाइट्रेट के विघटन की दर को दर नियतांक क्रमशः K_1 और K_2 के संदर्भ में दिया जाता है तो अभिक्रियाओं के लिए सक्रियण की ऊर्जा $152.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ तथा $157.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ है तथा मेथील तथा एथिल नाइट्रेट के लिए आवृत्ति कारक क्रमशः 10^{13} तथा 10^{14} है स ताप की गणना कीजिए जिस पर दोनों अभिक्रियाओं के लिए दर नियतांक का मान समान होगा।

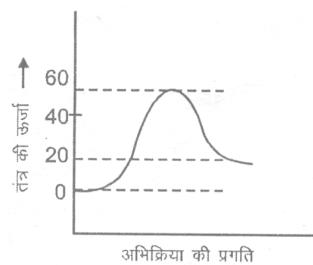
62. निम्न आरेख को प्रयुक्त कर निम्न प्रश्नों के उत्तर दीजिए।

(a) यह अभिक्रिया या ऊष्माशोषी होगी?

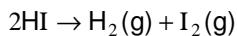
(b) अग्र अभिक्रिया के लिए ΔE का लगभग मान क्या होगा?

(c) प्रत्येक दिशा में सक्रियण ऊर्जा क्या होगी?

(d) एक उत्प्रेरक अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा को लगभग 10 kJ/mol कम कर देता है पश्च अभिक्रिया के लिए उत्प्रेरक किस प्रकार दर को प्रभावित करेगा?



63. किसी ताप पर गोल्ड की सतह पर HI के वियोजन के लिए दर नियतांक 1 M.s^{-1} है।



अभिक्रिया की कोटि क्या होगी तथा HI की सांदर्ता 2M से 0.5M होने में कितना समय लगेगा।

64. 10 मिनट पर प्रथम कोटि की अभिक्रिया के लिए दर $0.05 \text{ मोल}/\text{लीटर}/\text{सैकण्ड}$ है तथा प्रारम्भ होने के 30 मिनट पश्चात् $0.04 \text{ मोल}/\text{लीटर}/\text{सैकण्ड}$ है अभिक्रिया की अर्द्ध आयुकाल ज्ञात कीजिए।
65. $A + B \rightarrow$ उत्पाद रासायनिक अभिक्रिया के लिए A तथा B के संदर्भ में अभिक्रिया प्रथम कोटि की है तो दिए गये आंकड़ों के आधार पर x तथा y ज्ञात कीजिए।

दर (मोल/L/s)	[A]	[B]
0.10	0.1 M	0.1 M
0.80	x	0.1 M
0.40	0.2 M	y

66. 300 K पर H_2O_2 के विघटन के लिए सक्रियण ऊर्जा $16 \text{ kcal}/\text{मोल}$ पाई गई है तब 300 K , पर उत्प्रेरक की उपस्थिति विघटन कराया जाता है तो यह $10 \text{ kcal}/\text{मोल}$ घट जाती है। अनुउत्प्रेरकीय अभिक्रिया की तुलना में उत्प्रेरकीय अभिक्रिया कितने गुना तेजी से होती है।
67. किसी एक अभिक्रिया के लिए आहेनियस समीकरण में A तथा E (सक्रियण ऊर्जा) का मान क्रमशः $6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ तथा 98.6 kJ mo^{-1} है यदि अभिक्रिया प्रथम कोटि की है तो किस ताप पर अर्द्ध आयुकाल 20 मिनट होगा।
68. N_2O_5 का विघटन निम्न अभिक्रिया के अनुसार होता है।



यह प्रथम कोटि अभिक्रिया है एक बंद पात्र में विघटन प्रारम्भ होने के 30 मिनट बाद कुल उत्पन्न वाष्प दाब कुल उत्पन्न वाष्प दाब 284.5 mm Hg पाया गया और पूर्ण विघटन के बाद कुल दाब 584.5 mm Hg पाया गया। अभिक्रिया के दर नियतांक की गणना करो।

69. Fe^{2+} का संकुलन वलय कारक का अभिकर्मक डाई पीरिडाइल के साथ गतिकीय अध्ययन अग्र तथा पश्च दोनों दिशाओं में किया जाता है।

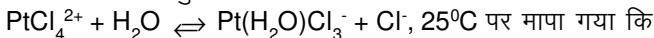


$$\text{दर (अग्र)} = (1.80 \times 10^{13}) [\text{Fe}^{2+}] [\text{dipy}]^3$$

$$\text{और दर (पश्च)} = (1.20 \times 10^{-4}) [\text{Fe} (\text{dipy})_3^{2+}]$$

संकुल के लिये स्थायित्व गुणांक की गणना करो।

70. निम्न साम्य पर पहुंचने पर दोनों दिशाओं में गतिक रूप से प्रेक्षित करते हैं।

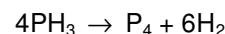


$$-\frac{d[\text{PtCl}]}{dt} = (4.8 \times 10^{-5}) [\text{PtCl}_4^{2-}] - (2.4 \times 10^{-3}) [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3^-] [\text{Cl}^-]$$

Cl^- के $\text{Pt}(\text{II})$ के साथ संकुलन के लिये साम्यावस्था नियतांक की गणना करो।

71. 600°C पर $\text{PH}_3(\text{g})$ को एक पात्र में डाला जाना है जिसमें की एक अक्रिय गैस उपस्थीत है PH_3 , $\text{P}_4(\text{g})$ तथा $\text{H}_2(\text{g})$ में विघटित हो कर अभिक्रिया को पूर्ण करती है। कुल दाब को समय के फलन के रूप में नीचे दिया गया है तो अभिक्रिया की कोटि ज्ञात कीजिए। तथा अभिक्रिया के लिए नियतांक की गणना कीजिए।

समय (s):	0	60	120	∞
दाब mm (Hg)	262.40	272.90	275.51	276.40



72. जल में 25°C पर NH_4^+ का आयनन स्थिरांक 5.6×10^{-10} है। 25°C पर NH_4^+ व OH^- से NH_3 व H_2O बनने की अभिक्रिया कर दर स्थिरांक $3.4 \times 10^{-10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ है। जल से NH_3 की ओर प्रोटॉन स्थानान्तरण के लिए दर स्थिरांक की गणना कीजिए।

73. ऐसीटोऐसीटिक अम्ल $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ अम्लीय विलयन में CO_2 और ऐसीटोन में एक प्रथम कोटि की अभिक्रिया द्वारा वियोजित होता है। 37°C पर निम्न आंकड़ों के आधार पर इस अभिक्रिया के लिए अर्द्ध आयुकाल ज्ञात कीजिए : 0.2 M HCl में 5.704 mmol सोडियम ऐसोटोऐसीटेट को तीव्रता से लाया जाता है 37°C पर 223 मिनट बाद कुल आयतन 200 ml था $.985 \text{ ml}$ सैपल इस विलयन में से निकाल लिया जाता है और तुरन्त ही NaOH के आधिक्य में डाला जाता है जिसे वियोजन के अन्त तक रखा जाता है। इसमें ऐसीटोन बनता है जो कि बुलबूलों की बुदबुदाहट के साथ निकलता है सैपल को दुबारा अम्लीकृत कर उबाला जाता है जिससे शेष बचा हुआ ऐसीटोऐसीटिक अम्ल ऐसीटोन में परिवर्तित हो जाता है जिसे जल वाष्प के साथ आसवीत किया जाता है इस आसवन के लिए NaOH तथा 10 ml , 52.1 mM I_2 को मिलाया गया जो पूर्ण ऐसीटोन को आयोफार्म में परिवर्तित कर देता है।



अम्लीकरण के पश्चात शेष आयोडीन 4.71 ml थायोसल्फेट विलयन के द्वारा रंगहीन हो जाती है। 10 ml में 52.1 mM आयोडीन का विलयन 1048 ml समान थायोसल्फेट विलयन द्वारा रंगहीन होता है। $\text{pH} = 0 - 3$ पर अभिक्रिया का वेग pH पर निर्भर नहीं करता है।

Answers

1	B	2	A	3	D	4	B	5	D	6	B	7	A
8	A	9	D	10	C	11	C	12	B	13	A	14	C
15	C	16	B	17	A	18	B	19	A	20	C	21	A
22	C	23	A	24	B	25	A	26	B	27	B	28	A
29	C	30	A	31	D	32	D	33	B	34	C	35	D
36	B	37	C	38	B	39	D	40	B	41	A	42	B
43	D	44	C	45	D	46	C	47	C	48	C	49	ABCD
50	BCD	51	CD	52	BC	53	ABC	54	ABCD	55	BC	56	AD
57	AC	58	ABCD	59	D	60	B	61	A	62	B	63	B
64	C	65	D	66	A	67	D	68	A	69	C	70	C
71	C	72	B	73	C	74	(A) 3, (B) 4, (C) 2, (D) 1						
75	(A) 3 (B) 4 (C) 2(D) 1	76					(A) 6, (B) 1, (C) 2, (D) 5, (E) 4, (F) 3						
77	(A) 3, (B) 4, (C) 2, (D) 1					78	A	79	B	80	C	81	A
82	B	83	B	84	C	85	C	86	A	87	D	88	A

PART - II

1. $[B] = \frac{nA_0}{1+n}$
2. (i) $3.0 \times 10^5 [Cu(NH_3)_3H_2O]^{2+}[NH_3]$; (ii) $6.6 \times 10^{-10} \text{ litre mol}^{-1}$
 (iii) अधिक प्रभावी अभिक्रिया, पश्चत अभिक्रिया है।
3. (a) $394^\circ C$
4. 2.35×10^{13}
5. $[C]_t = 7.56 \times 10^{-3} M$
6. (a) 0.693 (b) 1.386
7. (i) 2 (ii) $1.2 \text{ mol litre}^{-1}$ (iii) $0.1 \text{ mo litre}^{-1} \text{ hour}^{-1}$
8. $1.2 \times 10^{-3} \text{ Lmol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
9. (a) 1 (b) 1.308×10^{-2} (c) 73%
10. $t_{99\%} = 2 \times t_{90\%}$
11. (a) 150 mm (b) $3.415 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (c) 20.29 min
13. 0.75 atm
14. (i) 13.95 hour (ii) 2.217 litre
15. $1.54 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
16. $2.07 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
17. 10 minute
18. $4.8 \times 10^8 \text{ times}$
19. 2
20. K ($2.303/t$) log $\left[\frac{2P_0}{3P_0 - P} \right]$
21. 3000 sec
22. II कोटि
23. (a) शून्य (b) 1/3
24. 26 sec.
25. 108.23 mL
26. $7.974 \text{ kJ mol}^{-1}$
27. (i) 2.45×10^{-4} (ii) $0.30 \text{ mol L}^{-1} \text{ t}^{-1}$
28. 0.261
29. (a) I order (b) 6.93×10^{-3} (c) 200 min (d) 950 mm
30. 0.005 M
31. $t = 54 \text{ min}$
32. 39.2 min
33. (a) $-\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{5}{4} \frac{d[NH_3]}{dt}$ (b) $\frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[NH_3]}{dt}$ and $\frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{3}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$
34. $4.32 \times 10^{-4} \text{ M sec}^{-1}$
35. $t_{1/2} = \frac{1}{\alpha} \left(\ln 2 + \frac{\beta c_0}{2} \right)$
36. $2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$
37. 0.0039 mole $^{-1}$ litre min $^{-1}$
38. Rate = $k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [H_2(\text{para})]^{3/2}$

39. Rate = $\frac{k_3 \times k_1}{k_2} \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$

40. $k = 2.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 41. 1420 s

42. Case (1) $k_1 \neq k_2$, $t_{\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}$, $b_{\max} = a_0 \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2(k_1-k_2)}$

Case (2) $k_1 = k_2$, $t_{\max} = 1/k$, $b_{\max} = a_0 / e$

43. (a) $\frac{-d[O_3]}{dt} = \frac{2}{3} \frac{d}{dt} [O_2]$; (b) $\frac{-d[HOF]}{dt} = + \frac{d[HF]}{dt} = + \frac{2d[O_2]}{dt}$

44. (a) $2 \times 10^{-4} = - \frac{d[N_2]}{dt}$; (b) $2 \times 10^{-4} \times 3 = - \frac{d[H_2]}{dt} = 6 \times 10^{-4} \text{ MS}^{-1}$.

45. दर नियतांक की इकाई = $(\text{मोल})^{1-n} (\text{लीटर})^{n-1} \text{ सैकण्ड}^{-1}$ जहाँ n अभिक्रिया की कोटि है।

(i) शून्य कोटि के लिए = मोल⁽¹⁻⁰⁾ (लीटर)⁽⁰⁻¹⁾ सैकण्ड⁻¹

K की इकाई

$n = 0$ मोल लीटर⁽⁻¹⁾ सैकण्ड⁻¹

इसी प्रकार अन्य के लिए।

46. (a) $\frac{-d}{dt} [CO] = \frac{-d}{dt} (NO_2) = K[NO_2]^2$; CO के संदर्भ में अभिक्रिया की कोटि शून्य है लेकिन सान्द्रता परिवर्तित होती है। (b) अभिक्रिया की दर = $K[NO_2]^2$; यदि NO_2 की सान्द्रता को आधी कर दी जाये तो अभिक्रिया की दर एक चौथाई हो जाएगी।

47. 25.66 Minute

9. $\frac{\log 2}{(\log \frac{4}{3})}$

50. 0.3 Sec^{-1}

51. प्रथम कोटि

52. $K = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{V_0}{V_t} \right)$

53. $K = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{V_3 - V_1}{V_3 - V_2} \right)$

54. $K = \frac{1}{t} \ln \frac{V_1}{(2V_1 - V_2)}$

55. $K = \frac{1}{t} \ln \frac{4V_3}{5(V_3 - V_2)}$

56. $K = \frac{2.303}{t} \log \frac{r_0 - r_\infty}{r_t - r_\infty}$

57. $t = 217.14 \text{ minute}$

58. I कोटि

59. 1.7178×10^{-3}

60. 3.13×10^{-6}

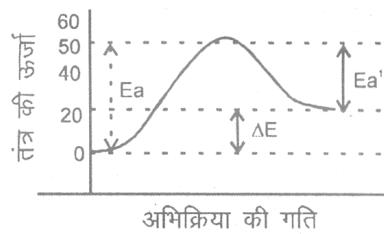
61. 282 K

62. (a) अग्र अभिक्रिया ऊष्माक्षेपी है।

(b) $\Delta E = (E_a - E_a^1) = (50 - 30) = 20 \text{ KJ} / \text{मोल}$

(c) $E_a = 50 \text{ KJ/मोल}$ $E_a^1 = 30 \text{ KJ /मोल}$

(d) बढ़ता है।



63. $t = 7.5 \text{ sec}$

64. 62.12 min.

65. $y = 0.20 \text{ M.}$

66. 2.190×10^4

67. 302.26 K.

68. $2.625 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

69. 1.5×10^{17}

70. 50

71. $5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

72. 6.07×10^5

73. 144 min.