એકમ

4

રાસાયણિક ગતિકી (Chemical Kinetics)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- રાસાયણિક પ્રક્રિયાના સરેરાશ અને ત્વરિત વેગની વ્યાખ્યા આપી શકશો.
- પ્રક્રિયક અથવા નીપજની સાંદ્રતામાં સમય સાથે ફેરફારના પર્યાયમાં રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ અભિવ્યક્ત કરી શકશો.
- પ્રાથમિક અને જટિલ પ્રક્રિયાઓ વચ્ચે ભેદ પાડી શકશો.
- પ્રક્રિયાની આણ્વીકતા અને ક્રમ વચ્ચે ભેદ પાડી શકશો.
- વેગ અચળાંક વ્યાખ્યાયિત કરી શકશો.
- પ્રક્રિયાનો વેગ સાંદ્રતા, તાપમાન અને ઉદ્દીપક પર આધારિત છે તેની ચર્ચા કરી શકશો.
- શૂન્ય ક્રમ અને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાઓ માટે સંકલિત વેગ સમીકરણ ઉપજાવી શકશો.
- શૂન્ય ક્રમ અને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાઓ માટે વેગ અચળાંક નક્કી કરી શકશો.
- સંઘાત સિદ્ધાંત વર્ણવી શકશો.

"રાસાયણિક ગતિકી આપણને રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ કેવી રીતે થાય છે તે સમજવામાં મદદ કરે છે."

રસાયણવિજ્ઞાન તેના સ્વભાવ પ્રમાણે ફેરફાર સાથે સંકળાયેલ છે. સારી રીતે વ્યાખ્યાયિત ગુણધર્મોવાળા પદાર્થોને રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ દ્વારા જુદા ગુણધર્મોવાળા બીજા પદાર્થોમાં પરિવર્તિત કરવામાં આવે છે. કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે રસાયણશાસ્ત્રીઓ જાણવા (શોધવા) પ્રયત્ન કરે છે કે,

(a) ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર દ્વારા રાસાયણિક પ્રક્રિયાનું પ્રાક્કથન કરી શકાય તેની શક્યતા (તમે જાણો છો કે જે પ્રક્રિયામાં અચળ તાપમાને દબાણે $\Delta G < 0$ છે તે શક્ય છે).

(b) પ્રક્રિયા કેટલે અંશે આગળ વધશે તે રાસાયણિક સંતુલનમાંથી નક્કી કરી શકાય છે.

(c) પ્રક્રિયાની ઝડપ એટલે કે પ્રક્રિયાને સંતુલને પહોંચવા લીધેલો સમય.

રાસાયણિક પ્રક્રિયાને સંપૂર્ણ રીતે સમજવા માટે તેની શક્યતા અને કેટલે અંશે થશે તે જાણવા ઉપરાંત પ્રક્રિયાના વેગ અને તેના પર અસર કરતા પરિબળો જાણવા તેટલા જ જરૂરી છે. ઉદાહરણ તરીકે, કયા પરિબળો કેટલી ઝડપથી ખોરાકને બગાડી નાંખશે તે નક્કી કરવું ? દાંતમાં પૂરાણ(filling)માં સેટિંગ કરવાનો પદાર્થ કેવો બનાવવો ? અથવા ઑટોએન્જિનમાં ઈંધણ કેટલા વેગથી બળે છે તેનું નિયંત્રણ ? આ બધા જ પ્રશ્નોનો ઉત્તર રસાયણવિજ્ઞાનની એ શાખા દ્વારા આપી શકાય કે જે પ્રક્રિયાના વેગના અભ્યાસ અને તેમની ક્રિયાવિધિ સાથે સંકળાયેલ છે, તેને **રાસાયણિક ગતિકી** કહે છે. 'Kinetics' શબ્દ ગ્રીક શબ્દ 'Kinesis' જેનો અર્થ હલનચલન (movement) થાય છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર રાસાયણિક પ્રક્રિયાની શક્યતા વિષે કહે છે. જ્યારે રાસાયણિક ગતિકી પ્રક્રિયાના વેગ વિશે કહે છે. ઉદાહરણ તરીકે, ઉષ્માગતિકીય માહિતી સૂચવે છે કે હીરો ગ્રેફાઇટમાં પરિવર્તિત થશે પરંતુ વાસ્તવમાં પરિવર્તન વેગ એટલો ધીમો છે કે ફેરફાર બિલકુલ કલ્પી શકાતો (perceptible) નથી. આથી, લોકો માને છે કે હીરો કાયમી છે. ગતિકીનો અભ્યાસ પ્રક્રિયાની ઝડપ અથવા વેગ સમજવામાં મદદ

કરે છે એટલું જ નહિ પણ એવા પરિબળોનું વર્ણન કરે છે જેના દ્વારા પ્રક્રિયાના વેગ બદલી શકાય. પરિબળો જેવાં કે સાંદ્રતા, તાપમાન, દબાણ અને ઉદ્દીપક વગેરે પ્રક્રિયા વેગને અસર કરે છે. સ્થૂળસ્તરે (macrospic level) આપણને રસ હોય છે કે કેટલા જથ્થાએ પ્રક્રિયા કરી અથવા બન્યા અને તેમનો વપરાશ અથવા બનાવટ થઈ. આણ્વીય સ્તરે પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ જેમાં દિક્‌વિન્યાસ (orientation) સંઘાતમાં ભાગ લેતા અણુઓની ઊર્જા સમાવેશ ચર્ચવામાં આવે છે.

આ એકમમાં આપણે પ્રક્રિયાના સરેરાશ અને ત્વરિત વેગ સાથે તથા તેમને અસર કરતાં પરિબળો સાથે સંકળાયેલા રહીશું. પ્રક્રિયાવેગના સંઘાત (અથડામણ) સિદ્ધાંત વિશે કેટલાક પ્રાથમિક વિચારો પણ આપેલ છે. આ બધું જ સમજવા માટે આપણે સૌપ્રથમ પ્રક્રિયાના વેગ વિશે શીખીશું.

4.1 રસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ (Rate of a Chemical Reaction)

કેટલીક પ્રક્રિયાઓ જેવી કે આયનીય પ્રક્રિયાઓ ઘણી ઝડપી છે. ઉદાહરણ તરીકે, જો સિલ્વર નાઈટ્રેટ અને સોડિયમ ક્લોરાઈડના જલીય દ્રાવણને ભેગા કરવામાં આવે; તો સિલ્વર ક્લોરાઈડનું અવક્ષેપન ત્વરિત થાય છે, જ્યારે બીજી બાજુ પર કેટલીક પ્રક્રિયાઓ ઘણી ધીમી છે. ઉદાહરણ તરીકે, હવા અને ભેજની હાજરીમાં લોખંડને કાટ લાગવો. આ ઉપરાંત કેટલીક એવી પ્રક્રિયાઓ જે મધ્યમ (moderate) ગતિએ આગળ વધે છે. જેમ કે ખાંડનું વ્યુત્ક્રમણ (inversion), સ્ટાર્ચનું જળવિભાજન તમે દરેક વિભાગ (કૅટેગરી) માટે વધુ ઉદાહરણો વિશે વિચારી શકો છો ?

તમે જાણતા જ હશો કે, ઓટોમોબાઈલની ઝડપ અમુક ચોક્કસ સમયમાં તેના સ્થાનમાં ફેરફાર અથવા કાપેલા અંતરના પર્યાયમાં અભિવ્યક્ત કરવામાં આવે છે. એ જ પ્રમાણે, પ્રક્રિયાની ઝડપ અથવા પ્રક્રિયાનો વેગ એકમ સમયમાં પ્રક્રિયક અથવા નીપજની સાંદ્રતામાં ફેરફાર તરીકે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય. વધુ ચોક્કસ થવા માટે તેમને નીચેના પર્યાયોમાં વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય.

(i) કોઈ પણ એક પ્રક્રિયકની સાંદ્રતામાં ઘટાડાનો વેગ અથવા

(ii) કોઈ પણ એક નીપજની સાંદ્રતામાં વધારાનો વેગ

એક કાલ્પનિક (hypothetical) પ્રક્રિયાને ધ્યાનમાં લો. જેમાં પ્રણાલીનું કદ અચળ રહે છે.

$$R \rightarrow P$$

એક મોલ પ્રક્રિયક R એક મોલ નીપજ P ઉત્પન્ન કરે છે જો $[R]_1$ અને $[P]_1$ અનુક્રમે t_1 સમયે R અને Pની સાંદ્રતા છે અને $[R]_2$ અને $[P]_2$ t_2 સમયે તેમની સાંદ્રતા છે.

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

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

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

ઉપરના સમીકરણોમાં ચોરસ કૌંસ (square brackets) મોલર સાંદ્રતા દર્શાવવા માટે વપરાયેલ છે.

Rના અદૃશ્ય થવાનો વેગ

$$= \frac{\text{Rની સાંદ્રતામાં ઘટાડો}}{\text{લીધેલો સમય}} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} \qquad (4.1)$$

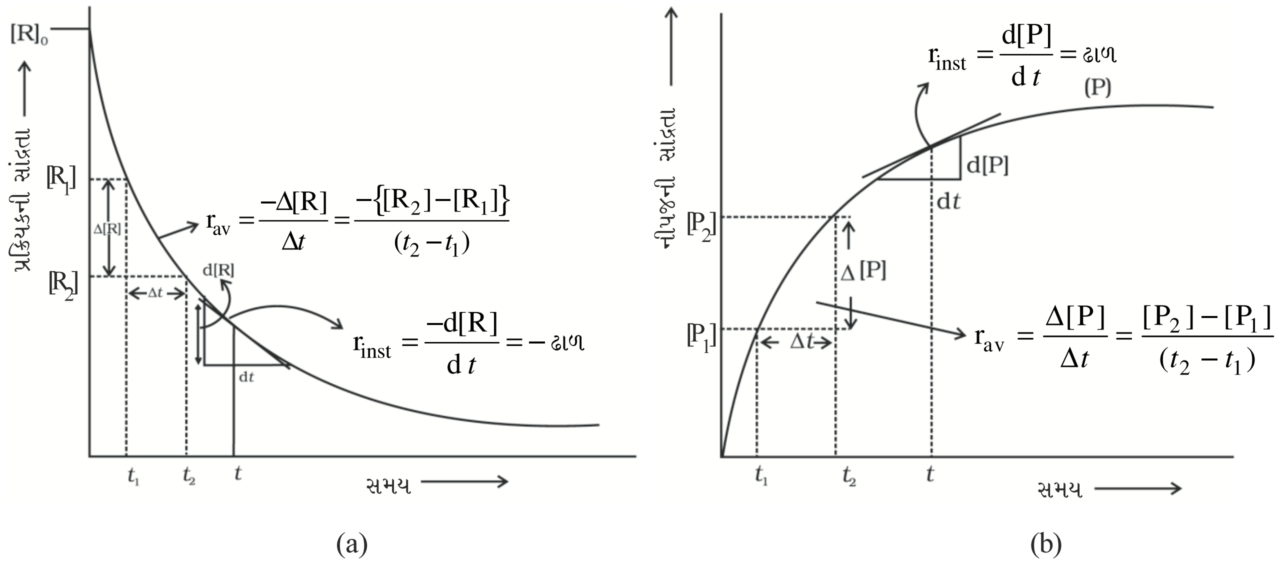
Pના દૃશ્ય થવાનો વેગ

$$= \frac{\text{Pની સાંદ્રતામાં વધારો}}{\text{લીધેલો સમય}} = + \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad (4.2)$$

$\Delta[R]$ ઋણ રાશિ છે (કારણ કે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા ઘટે છે) તેને -1 વડે ગુણવાથી પ્રક્રિયાનો વેગ ધન રાશિ બનશે.

ઉપર આપેલ સમીકરણ (4.1) અને (4.2) પ્રક્રિયાના સરેરાશ વેગ r_{av} રજૂ કરે છે.

સરેરાશ વેગ પ્રક્રિયકો અથવા નીપજોની સાંદ્રતામાં ફેરફાર અને તે ફેરફાર થવા માટે લીધેલા સમય પર આધાર રાખે છે (આકૃતિ 4.1).



આકૃતિ 4.1 : પ્રક્રિયાનો ત્વરિત અને સરેરાશ વેગ

પ્રક્રિયા વેગના એકમો :

સમીકરણ (4.1) અને (4.2)માંથી એ સ્પષ્ટ છે કે વેગના એકમો સાંદ્રતા સમય$^{-1}$ છે. ઉદાહરણ તરીકે જો સાંદ્રતા mol L^{-1} છે અને સમય સેકન્ડમાં છે, તો એકમ mol L^{-1} s^{-1} થશે. વળી, વાયુમય પ્રક્રિયામાં જ્યારે વાયુઓની સાંદ્રતા તેમના આંશિક દબાણના પર્યાયોમાં દર્શાવેલા હોય તો વેગ સમીકરણનો એકમ atm s^{-1} થશે.

કોયડો 4.1 C_4H_9Cl (બ્યુટાઇલ ક્લોરાઇડ)ની સાંદ્રતા જુદા જુદા સમયે નીચે આપેલી છે. પ્રક્રિયાનો સરેરાશ વેગ ગણો.

$C_4H_9Cl + H_2O \rightarrow C_4H_9OH + HCl$

ઉકેલ : સમયના જુદા જુદા ગાળા દરમિયાન

t/s	0	50	100	150	200	300	400	700	800
$[C_4H_9Cl]$/mol L^{-1}	0.100	0.0905	0.0820	0.0741	0.0671	0.0549	0.0439	0.0210	0.017

આપણે સમયના જુદા જુદા ગાળા દરમિયાન સાંદ્રતામાં તફાવત નક્કી કરી શકીએ અને આ પ્રમાણે સરેરાશ વેગ $\Delta[R]$ ને Δt વડે ભાગીને મેળવી શકીએ (કોષ્ટક 4.1).

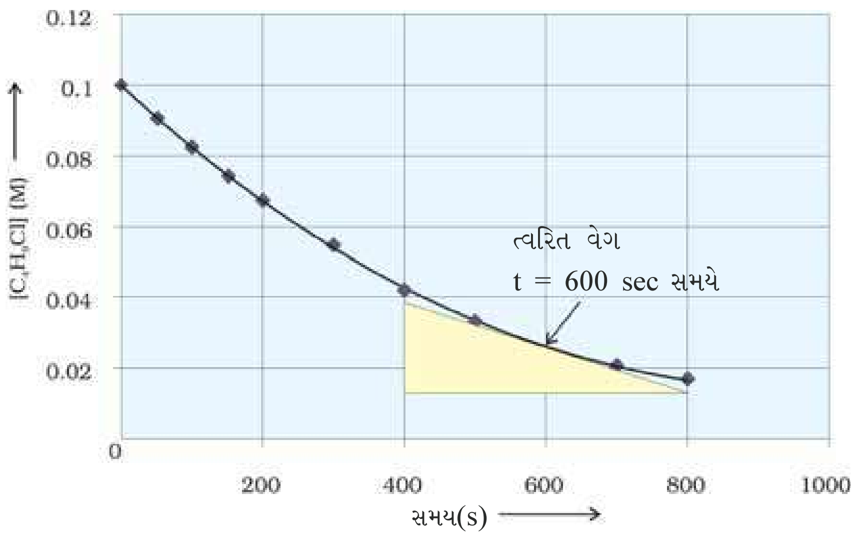
કોષ્ટક 4.1 : બ્યુટાઈલ ક્લોરાઈડના જળવિભાજનના સરેરાશ વેગ

$[C_4H_9Cl]_{t_1}$ / mol L^{-1}	$[C_4H_9Cl]_{t_2}$ / mol L^{-1}	t_1/s	t_1/s	$r_{av} \times 10^4$/mol $L^{-1}s^{-1}$ $= - \{[C_4H_9Cl]_{t_2} - [C_4H_9Cl]_{t_1} / (t_2 - t_1)\} \times 10^4$
0.100	0.0905	0	50	1.90
0.0905	0.0820	50	100	1.70
0.0820	0.0741	100	150	1.58
0.0741	0.0671	150	200	1.40
0.0671	0.0549	200	300	1.22
0.0549	0.0439	300	400	1.10
0.0439	0.0335	400	500	1.04
0.0210	0.017	700	800	0.4

એ જોઈ શકાય છે (કોષ્ટક 4.1) કે સરેરાશ વેગ 1.90×10^{-4} mol $L^{-1}s^{-1}$થી ઘટીને 0.4×10^{-4} mol $L^{-1}s^{-1}$ થાય છે. આથી, સરેરાશ સમય કોઈ પ્રક્રિયાનો વેગ દર્શાવવા માટે ઉપયોગ કરી શકાય નહિ. કારણ કે તે જેને માટે ગણ્યો છે તે સમયગાળા દરમિયાન તે અચળ હોવો જોઈએ. આથી, સમયની કોઈ પણ ક્ષણે **ત્વરિત વેગ** ગણીએ છીએ. જ્યારે આપણે સૌથી ઓછા સમયગાળા માટે સરેરાશ વેગ ગણીએ જેમ કે dt (જ્યારે Δt શૂન્ય થવા જાય છે). આથી ગાણિતીય રીતે અનંત સૂક્ષ્મરીતે નાના dt માટે ત્વરિત વેગ નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય.

$$r_{av} = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad (4.3)$$

જેમ $\Delta t \rightarrow 0$ અથવા $r_{inst} = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$



આકૃતિ 4.2 : બ્યુટાઈલ ક્લોરાઈડ (C_4H_9Cl)*ના જળવિભાજનનો ત્વરિત વેગ*

તેને આલેખીય રીતે નક્કી કરવા માટે R અને Pની સાંદ્રતા વિરુદ્ધ સમયના બેમાંથી એક વક્ર પરથી ઢાળની સ્પર્શરેખા દોરવાથી મેળવી શકાય (આકૃતિ 4.1). આથી કોયડો 4.1માં, r_{inst} 600 s સમયે ઉદાહરણ તરીકે લઈએ, તો તેને બ્યુટાઈલ ક્લોરાઈડની સાંદ્રતાનો સમયના વિધેય વિરુદ્ધ આલેખ દોરવાથી મેળવી શકાય. t = 600 s (આકૃતિ 4.2) એ વક્રને સ્પર્શ કરતી સ્પર્શરેખા દોરવામાં આવે છે.

ઢાળની આ સ્પર્શરેખા ત્વરિત વેગ આપશે.

આથી 600 s સમયે $r_{inst} = \left(\dfrac{0.0165-0.037}{(800-400)\text{s}}\right)\text{mol L}^{-1}$

$$= 5.12 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

t = 250 s એ r_{inst} = 1.22×10^{-4} mol $L^{-1}s^{-1}$

t = 350 s એ r_{inst} = 1.0×10^{-4} mol $L^{-1}s^{-1}$

t = 450 s એ r_{inst} = 0.4×10^{-5} mol $L^{-1}s^{-1}$

હવે પ્રક્રિયા $Hg(\ell) + Cl_2(g) \rightarrow HgCl_2(s)$ ધ્યાનમાં લઈએ. જેમાં પ્રક્રિયક અને નીપજના તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંક સરખા છે. પ્રક્રિયાનો વેગ નીચે પ્રમાણે આપી શકાય.

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

એટલે કે કોઈ પણ પ્રક્રિયકનો અદૃશ્ય થવાના વેગ, દરેક નીપજનો દૃશ્ય થવાનો વેગ સરખા છે. પરંતુ નીચેની પ્રક્રિયામાં HIના બે મોલ વિભાજન પામે છે અને H_2 અને I_2ના દરેકના 1 મોલ ઉત્પન્ન કરે છે.

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

આવી પ્રક્રિયાઓના વેગ જેમાં પ્રક્રિયકો અથવા નીપજોના તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંક બરાબર એક હોતા નથી, તેને માટે કોઈપણ પ્રક્રિયકના અદૃશ્ય થવાના વેગને અથવા કોઈપણ નીપજોના દૃશ્ય થવાના વેગને તેને અનુરૂપ તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંક વડે ભાગવામાં આવે છે. હવે, HIના વપરાશનો વેગ H_2 અથવા I_2 બનવાના વેગ કરતાં બમણો છે, તેમને સરખા કરવા માટે Δ[HI] પર્યાયને 2 વડે ભાગવા પડશે, આ પ્રક્રિયાના વેગ થશે.

$$\text{પ્રક્રિયાનો વેગ} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

એ જ પ્રમાણે,

$5\,Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3\,Br_2(aq) + 3\,H_2O(\ell)$ પ્રક્રિયા માટે

$$\text{વેગ} = -\frac{1}{5}\frac{\Delta[\text{Br}^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{6}\frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

વાયુમય પ્રક્રિયા માટે અચળ તાપમાને સ્પિસીઝની સાંદ્રતા તેના આંશિક દબાણને સમપ્રમાણ હોય છે. આથી પ્રક્રિયક અથવા નીપજના વેગ તેમના આંશિક દબાણમાં ફેરફારના વેગ તરીકે અભિવ્યક્ત કરી શકાય.

કોયડો 4.2 CCl_4 માં N_2O_5નું 318 K તાપમાને વિઘટન દ્રાવણમાં N_2O_5ની સાંદ્રતાનું નિયંત્રણ કરીને અભ્યાસ કરવામાં આવેલ છે. પ્રારંભમાં N_2O_5ની સાંદ્રતા 2.33 mol L^{-1} છે અને 184 મિનિટ પછી તે ઘટીને 2.08 mol L^{-1} થાય છે. પ્રક્રિયા નીચેના સમીકરણ પ્રમાણે થાય છે.

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

આ પ્રક્રિયાનો સરેરાશ વેગ કલાક, મિનિટ અને સેકન્ડના સમયમાં ગણો. આ સમય દરમિયાન NO_2ના ઉત્પન્ન થવાનો વેગ કેટલો હશે ?

ઉકેલ : $$\text{સરેરાશ વેગ} = \frac{1}{2}\left\{-\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right\} = -\frac{1}{2}\left[\frac{(2.08-2.33)\text{mol L}^{-1}}{184\text{ min}}\right]$$

$= 6.79 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}/min $= (6.79 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} $min^{-1}) \times (60$ min/1hr)

$= 4.07 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}/h

$= 6.79 \times 10^{-4}$ mol $L^{-1} \times 1$ min/60s

$= 1.13 \times 10^{-5}$ mol $L^{-1}s^{-1}$

એ યાદ રાખવું જોઈએ કે,

$$\text{વેગ} = \frac{1}{4}\left\{\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}\right\}$$

$$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 6.79\times10^{-4}\times4\text{ mol L}^{-1}\text{ min}^{-1} = 2.72\times10^{-3}\text{ mol L}^{-1}\text{ min}^{-1}$$

લખાણ સંબંધી પ્રશ્નો

4.1 R → P પ્રક્રિયા માટે, પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા 0.03 Mથી ઘટીને 0.02 M 25 મિનિટમાં થાય છે. સમયના એકમ મિનિટ અને સેકન્ડ બંનેનો ઉપયોગ કરીને પ્રક્રિયાનો સરેરાશ વેગ ગણો.

4.2 પ્રક્રિયા 2A → નીપજ, Aની સાંદ્રતા 10 મિનિટમાં 0.5 mol L^{-1}થી ઘટીને 0.4 mol L^{-1} થાય છે. આ ગાળા દરમિયાન વેગ ગણો.

4.2 પ્રક્રિયાના વેગને અસર કરતાં પરિબળો (Factors Influencing Rate of Reaction)

પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રાયોગિક પરિસ્થિતિ જેવી કે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા (વાયુઓની બાબતમાં દબાણ), તાપમાન અને ઉદ્દીપક પર આધાર રાખે છે.

4.2.1 વેગનો સાંદ્રતા પર આધાર (Dependence of Rate on Concentration)

આપેલ તાપમાને રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ એક અથવા વધારે પ્રક્રિયકો અથવા નીપજોની સાંદ્રતા પર આધાર રાખે છે. પ્રક્રિયાના વેગને પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતાના પર્યાયોમાં દર્શાવવાની રજૂઆત વેગના નિયમ તરીકે ઓળખાય છે. તેને વેગ સમીકરણ અથવા વેગ અભિવ્યક્તિ પણ કહેવામાં આવે છે.

4.2.2 વેગ અભિવ્યક્તિ અને વેગ અચળાંક (Rate Expression and Rate Constant)

કોષ્ટક 4.1માંના પરિણામો સ્પષ્ટપણે દર્શાવે છે કે પ્રક્રિયાનો વેગ સમય જેમ પસાર થાય છે તેમ ઘટે છે. કારણ કે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા ઘટે છે. આથી ઊલટું જ્યારે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા વધે છે ત્યારે સામાન્ય રીતે વેગ વધે છે. આથી પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા પર આધાર રાખે છે.

સામાન્ય પ્રક્રિયા

$aA + bB \rightarrow cC + dD$

જેમાં a, b, c અને d પ્રક્રિયકો અને નીપજોના તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંકો છે તેને ગણતરીમાં લઈએ.

આ પ્રક્રિયા માટે વેગની અભિવ્યક્તિ છે.

$$\text{વેગ} \propto [A]^x [B]^y \tag{4.4}$$

જ્યાં ઘાતાંક x અને y પ્રક્રિયકોના તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંકો (a અને b) હોય કે ન પણ હોય. ઉપરના સમીકરણને આ પ્રમાણે લખી શકાય.

$$\text{વેગ} = k [A]^x [B]^y \tag{4.4a}$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k [A]^x [B]^y \tag{4.4b}$$

સમીકરણનું આ સ્વરૂપ (4.4b) વિકલન વેગ સમીકરણ તરીકે ઓળખાય છે. જેમાં k સમપ્રમાણતા અચળાંકને વેગ અચળાંક કહે છે. સમીકરણ (4.4)ના જેવું સમીકરણ જે પ્રક્રિયાના વેગને પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા સાથે સંબંધિત કરે છે તેને વેગ નિયમ અથવા વેગ અભિવ્યક્તિ કહે છે. આમ, વેગ નિયમ એવી અભિવ્યક્તિ છે જેમાં પ્રક્રિયા વેગ પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતાના પર્યાયમાં દર્શાવવામાં આવે છે. જેમાં દરેક પર્યાય પર કોઈક ઘાતાંક મૂકવામાં (raise) આવે છે જે સંતુલિત રાસાયણિક સમીકરણમાં પ્રક્રિયા કરતી સ્પિસીઝના તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંક હોય અથવા ન પણ હોય. ઉદહારણ તરીકે,

$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

આપણે આ પ્રક્રિયાના વેગનું માપન પ્રારંભિક સાંદ્રતાના વિધેય તરીકે કાં તો એક પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા અચળ રાખી અને બીજા પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા બદલીને અથવા બંને પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા બદલીને કરી શકીએ. નીચેના પરિણામો મળેલ છે (કોષ્ટક 4.2).

કોષ્ટક 4.2 : NO_2ના નિર્માણનો પ્રારંભિક વેગ

પ્રયોગ	પ્રારંભિક [NO]/mol L^{-1}	પ્રારંભિક $[O_2]$/mol L^{-1}	NO_2ના નિર્માણનો પ્રારંભિક વેગ /mol $L^{-1}s^{-1}$
1.	0.30	0.30	0.096
2.	0.60	0.30	0.384
3.	0.30	0.60	0.192
4.	0.60	0.60	0.768

પરિણામો જોયા પછી એ સ્પષ્ટ છે કે જ્યારે NOની સાંદ્રતા બમણી કરવામાં આવે છે અને O_2ની સાંદ્રતા અચળ રાખવામાં આવે છે ત્યારે પ્રારંભિક વેગ ચાર ગણો 0.096 થી 0.384 mol $L^{-1}s^{-1}$ થાય છે. આ સૂચવે છે કે વેગ NOની સાંદ્રતાના વર્ગ પર આધાર રાખે છે. જ્યારે NOની સાંદ્રતા અચળ રાખવામાં આવે છે અને O_2ની સાંદ્રતા બમણી કરવામાં આવે છે ત્યારે પણ વેગ બમણો થાય છે જે સૂચવે છે કે વેગ O_2ની સાંદ્રતાના પ્રથમ ઘાતાંક (power) પર આધાર રાખે છે. આથી આ પ્રક્રિયા માટે વેગ અચળાંક થશે,

$$\text{વેગ} = k [NO]^2 [O_2]$$

આ વેગ અભિવ્યક્તિનું વિકલન સ્વરૂપ આ પ્રમાણે આપી શકાય

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[NO]^2[O_2]$$

હવે, આપણે જોઈ શકીએ છીએ કે આ પ્રક્રિયા માટે, પ્રાયોગિક પરિણામો પરથી વેગ સમીકરણ ઉપજાવવામાં ઘાતાંકો તેમની સંતુલિત રાસાયણિક પ્રક્રિયામાંના તત્ત્વયોગમિતીય ગુણાંક જેટલા છે.

કેટલાક અન્ય ઉદાહરણ નીચે આપ્યાં છે.

	પ્રક્રિયા	**પ્રાયોગિક વેગ સમીકરણ**
1.	$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$	વેગ = $k\,[CHCl_3]\,[Cl_2]^{1/2}$
2.	$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$	વેગ = $k\,[CH_3COOC_2H_5]^1\,[H_2O]^0$

આ પ્રક્રિયાઓમાં સાંદ્રતા પર્યાયોના ઘાતાંક તેમના તત્ત્વયોગમિતીય ગુણાંકો જેટલા હોતા નથી. આથી આપણે કહી શકીએ કે,

કોઈપણ પ્રક્રિયા માટે વેગ નિયમનું પ્રાક્કથન માત્ર સંતુલિત રાસાયણિક સમીકરણ પરથી કરી શકીએ નહિ. એટલે કે વેગ નિયમ સૈદ્ધાંતિક રીતે નહિ પરંતુ પ્રાયોગિક રીતે નક્કી કરવો જોઈએ.

4.2.3 પ્રક્રિયાનો ક્રમ (Order of Reaction)

વેગ સમીકરણ (4.4)માં

વેગ = $k\ [A]^x\ [B]^y$

x અને y સૂચવે છે કે A અને Bની સાંદ્રતામાં ફેરફાર કેટલે અંશે સંવેદનશીલ છે. એટલે કે $x + y$ સમીકરણ(4.4)માં પ્રક્રિયાનો એકંદર ક્રમ દર્શાવે છે. જ્યારે x અને y અનુક્રમે પ્રક્રિયકો A અને Bના સંદર્ભમાં ક્રમ દર્શાવે છે.

આથી, **પ્રક્રિયા વેગ અભિવ્યક્તિમાં પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતાના ઘાતાંકના સરવાળાને રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો ક્રમ કહેવામાં આવે છે.**

પ્રક્રિયાનો ક્રમ 0, 1, 2, 3 અને અપૂર્ણાંક પણ હોઈ શકે. શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાનો અર્થ એમ છે કે પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયકની સાંદ્રતાથી સ્વતંત્ર છે.

કોયડો 4.3 પ્રક્રિયાઓ જેની વેગ અભિવ્યક્તિ

(a) વેગ = $k\,[A]^{\frac{1}{2}}\,[B]^{\frac{3}{2}}$

(b) વેગ = $k\,[A]^{\frac{3}{2}}\,[B]^{-1}$

છે તે પ્રક્રિયાના એકંદર ક્રમ ગણો.

ઉકેલ : (a) વેગ = $k\,[A]^x\,[B]^y$

ક્રમ = $x + y$

તેથી ક્રમ $\frac{1}{2} + \frac{3}{2} = 2$ એટલે કે દ્વિતીય ક્રમ.

(b) ક્રમ = $\frac{3}{2} + (-1) = \frac{1}{2}$ એટલે કે અર્ધ ક્રમ

સમતોલિત રાસાયણિક પ્રક્રિયા કદી પણ પ્રક્રિયા કેવી રીતે થાય છે તેના વિષે સાચું ચિત્ર રજૂ કરતી નથી કારણ કે ભાગ્યે જ પ્રક્રિયા એક તબક્કામાં પૂરી થતી હોય છે. એક જ તબક્કામાં થતી પ્રક્રિયાઓને પ્રાથમિક પ્રક્રિયાઓ કહેવાય છે. જ્યારે પ્રાથમિક પ્રક્રિયાઓની શ્રેણી (જેને ક્રિયાવિધિ કહે છે) નીપજ આપે છે ત્યારે આવી પ્રક્રિયાઓ જટિલ પ્રક્રિયાઓ કહેવાય છે. આવી પ્રક્રિયાઓ

ક્રમિક (consecutive) (જેમ કે, ઈથેનનું CO_2 અને H_2Oમાં દહન શ્રેણીબદ્ધ મધ્યવર્તી તબક્કામાં થાય છે જેમાં આલ્કોહૉલ, આલ્ડિહાઈડ અને ઍસિડ બને છે.), પ્રતિવર્તી પ્રક્રિયા અને પાર્શ્વ (side) પ્રક્રિયાઓ (જેમ કે, ફિનોલનું નાઈટ્રેશન *o*-નાઈટ્રોફિનોલ અને *p*-નાઈટ્રોફિનોલ નીપજો આપે છે) હોઈ શકે છે.

વેગ અચળાંકના એકમો :

સામાન્ય પ્રક્રિયા

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

માટે વેગ $= k\ [A]^x\ [B]^y$

જ્યાં $x + y = n =$ પ્રક્રિયાનો ક્રમ

$$k = \frac{\text{વેગ}}{[A]^x[B]^y}$$

$$= \frac{\text{સાંદ્રતા}}{\text{સમય}} \times \frac{1}{(\text{સાંદ્રતા})^n} \quad (\text{જ્યાં } [A] = [B])$$

સાંદ્રતાનો SI એકમ mol L^{-1} અને સમયનો SI એકમ લઈએ તો જુદા જુદા ક્રમની પ્રક્રિયાઓ માટે k ના એકમોની યાદી કોષ્ટક 4.3માં કરેલી છે.

કોષ્ટક **4.3** : વેગ અચળાંકના એકમો

પ્રક્રિયા	ક્રમ	વેગ અચળાંકના એકમ
શૂન્ય ક્રમ પ્રક્રિયા	0	$\frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \times \frac{1}{(\text{mol L}^{-1})^0} = \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$
પ્રથમ ક્રમ પ્રક્રિયા	1	$\frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \times \frac{1}{(\text{mol L}^{-1})^1} = \text{s}^{-1}$
દ્વિતીય ક્રમ પ્રક્રિયા	2	$\frac{\text{mol L}^{-1}}{\text{s}} \times \frac{1}{(\text{mol L}^{-1})^2} = \text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$

કોયડો 4.4 નીચેના દરેક પ્રક્રિયા અચળાંક પરથી પ્રક્રિયા ક્રમ શોધી કાઢો.

(i) $k = 2.3 \times 10^{-5}$ $Lmol^{-1}$ s^{-1} (ii) $k = 3 \times 10^{-4}$ s^{-1}

ઉકેલ : (i) બીજા ક્રમની પ્રક્રિયાના વેગ અચળાંકનો એકમ $Lmol^{-1}$ s^{-1} છે માટે $k = 2.3 \times 10^{-5}$ $Lmol^{-1}$ s^{-1}, દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા દર્શાવે છે.

(ii) પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે વેગ અચળાંકનો એકમ s^{-1} છે. આથી $k = 3 \times 10^{-4}$ s^{-1} પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા દર્શાવે છે.

4.2.4 પ્રક્રિયાની આણ્વીકતા (Molecularity of a Reaction)

પ્રક્રિયાનો બીજો ગુણધર્મ આણ્વીકતા કહેવાય છે જે તેની ક્રિયાવિધિ સમજવામાં મદદ કરે છે. પ્રાથમિક પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતા સ્પિસીઝ(પરમાણુ, આયન અથવા અણુ)ની સંખ્યા જે એકસાથે અથડાઈને (સંઘાત પામીને) રાસાયણિક પ્રક્રિયાને પૂર્ણ કરવામાં સંકળાયેલ છે તેને આણ્વીકતા કહે છે. જ્યારે એક જ પ્રક્રિયા કરતી સ્પિસીઝ સમાવિષ્ટ હોય ત્યારે પ્રક્રિયા એક આણ્વીય હોઈ શકે છે. ઉદાહરણ તરીકે એમોનિયમ નાઈટ્રાઈટનું વિઘટન.

$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$

દ્વિ-આણ્વીય પ્રક્રિયાઓમાં બે સ્પિસીઝ વચ્ચે એકસાથે સંઘાત સમાવિષ્ટ છે. ઉદાહરણ તરીકે, હાઇડ્રોજન આયોડાઇડનું વિયોજન.

$2HI \rightarrow H_2 + I_2$

ત્રિ-આણ્વીય પ્રક્રિયાઓમાં ત્રણ સ્પિસીઝ વચ્ચે એકસાથે સંઘાત સમાવિષ્ટ છે. ઉદાહરણ તરીકે,

$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

ત્રણ કરતાં વધુ અણુઓ સંઘાત પામે અને એકસાથે પ્રક્રિયા કરે તેની સંભાવ્યતા (સંભાવના) ઘણી ઓછી છે. આમ, તો આણ્વીકતા ત્રણ ધરાવતી પ્રક્રિયાઓ ઘણી ઓછી છે અને આ પ્રક્રિયા ઘણી ધીમી હોય છે.

આથી એ સ્પષ્ટ છે કે, તત્ત્વયોગમિતિય સમીકરણમાં સમાવિષ્ટ ત્રણ કરતાં વધારે અણુઓની પ્રક્રિયાઓ ઘણી જ જટિલ હોય છે જે એક કરતાં વધુ તબક્કાઓમાં થતી હોય છે.

$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

આ પ્રક્રિયા સ્પષ્ટ (apparent) રીતે સૂચવે છે કે પ્રક્રિયાનો ક્રમ દસ હશે પરંતુ ખરેખર તે દ્વિતીયક્રમની પ્રક્રિયા છે. આ દર્શાવે છે કે પ્રક્રિયા કેટલાક તબક્કામાં થાય છે. કયો તબક્કો એકંદર પ્રક્રિયાના વેગને નિયંત્રિત કરે છે ? આ પ્રશ્નનો ઉત્તર આપણે ત્યારે જ આપી શકીએ જો પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિનો અભ્યાસ કરીએ, તો; ઉદાહરણ તરીકે કોઈ એક રીતે હરીફાઈની રમતમાં ટીમની જીતની તક ટીમમાંની સૌથી ધીમી ગતિવાળી વ્યક્તિ પર આધાર રાખશે. એ જ પ્રમાણે, એકંદર પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયામાંના સૌથી ધીમા તબક્કાથી નિયંત્રિત થશે. જેને **વેગ નિર્ણાયક તબક્કો** કહે છે તે છે. હાઇડ્રોજન પેરૉક્સાઇડના વિઘટનની પ્રક્રિયા જેને આલ્કલાઇન માધ્યમમાં આયોડાઇડ આયન વડે ઉદ્દીપીત કરેલ છે.

$$2H_2O_2 \xrightarrow[\text{આલ્કલાઇન માધ્યમ}]{I^-} 2H_2O + O_2$$

આ પ્રક્રિયા માટે વેગ સમીકરણ આ પ્રમાણે જણાયું છે.

$$\text{વેગ} = \frac{-d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2][I^-]$$

આ પ્રક્રિયા બંને H_2O_2 અને I^- ના સંદર્ભમાં પ્રથમક્રમની પ્રક્રિયા છે. પુરાવાઓ સૂચવે છે કે પ્રક્રિયા બે તબક્કામાં થાય છે.

(1) $H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$

(2) $H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + I^- + O_2$

બંને તબક્કા દ્વિ-આણ્વીય પ્રાથમિક પ્રક્રિયાઓ છે. IO^- સ્પિસીઝને મધ્યવર્તી કહે છે કારણ કે તે પ્રક્રિયા દરમિયાન બને છે પરંતુ એકંદર પ્રક્રિયાના સમતોલિત સમીકરણમાં તે જોવા મળતી નથી. પ્રથમ તબક્કો ધીમો હોવાના કારણે વેગ નિર્ણાયક તબક્કો છે. આમ, મધ્યવર્તીની રચના(બનાવટ)નો વેગ આ પ્રક્રિયાનો વેગ નિર્ધારિત કરશે.

આથી અત્યાર સુધીની ચર્ચામાંથી આપણે નીચે પ્રમાણે તારવી શકીએ.

(i) પ્રક્રિયાનો ક્રમ પ્રાયોગિક રાશિ છે. તે શૂન્ય અથવા અપૂર્ણાંક હોઈ શકે પણ આણ્વીકતા શૂન્ય અથવા અપૂર્ણાંક ન હોય.

(ii) પ્રક્રિયા ક્રમ પ્રાથમિક તથા જટિલ પ્રક્રિયાઓને લાગુ પાડી શકાય છે, જ્યારે આણ્વીકતા માત્ર પ્રાથમિક પ્રક્રિયાને લાગુ પાડી શકાય છે. જટિલ પ્રક્રિયા માટે આણ્વીકતાનો કોઈ અર્થ નથી.

(iii) જટિલ પ્રક્રિયા માટે, ક્રમ સૌથી ધીમા તબક્કા વડે દર્શાવાય છે અને સૌથી ધીમા તબક્કાની આણ્વીકતા એકંદર પ્રક્રિયાના ક્રમ જેટલી હોય છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

4.3 પ્રક્રિયા A + B $\rightarrow$ નીપજ માટે વેગ નિયમ $r = k[A]^{\frac{1}{2}}[B]^2$ તરીકે દર્શાવાય છે. પ્રક્રિયાનો ક્રમ કેટલો હશે ?

4.4 X અણુઓનું Yમાં પરિવર્તન ગતિકીનો બીજો ક્રમ અનુસરે છે. જો Xની સાંદ્રતા ત્રણ ગણી વધારવામાં આવે, તો તે Yના નિર્માણ(બનાવટ)ને કેવી રીતે અસર કરશે ?

4.3 સંકલિત વેગ સમીકરણ (Integrated Rate Equations)

આપણે એ નોંધ્યું છે કે સાંદ્રતા પર આધારિત વેગને વિકલનીય વેગ સમીકરણ કહીએ છીએ. એ હંમેશાં અનુકૂળ નથી હોતું કે ત્વરિત વેગ નક્કી કરી શકીએ કારણ કે તે સાંદ્રતા વિરુદ્ધ સમયના આલેખમાંના (આકૃતિ 4.1) 't' બિંદુ આગળ સ્પર્શક (tangent)નો ઢાળ નક્કી કરી માપવામાં આવે છે. આ બાબત વેગ નિયમ નક્કી કરવામાં મુશ્કેલી ઊભી કરે છે અને તેથી પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરવો મુશ્કેલ બને છે. આ મુશ્કેલીને દૂર કરવા માટે આપણે વિકલનીય વેગ સમીકરણનું સંકલન કરી શકીએ. જેથી આપણે સીધી જ રીતે માપન કરેલ પ્રાયોગિક માહિતી એટલે કે જુદા જુદા સમયે સાંદ્રતા અને વેગ અચળાંક મળે.

સંકલિત વેગ સમીકરણ જુદા જુદા પ્રક્રિયા ક્રમને માટે જુદા જુદા હોય છે. આપણે આ સમીકરણો શૂન્ય ક્રમ અને પ્રથમ ક્રમની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ માટે નક્કી કરીશું.

4.3.1 શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા (Zero Order Reaction)

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાનો અર્થ છે કે પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયકની સાંદ્રતાના શૂન્ય ઘાતાંક(power)ને સમપ્રમાણ છે.

$$R \rightarrow P$$

$$\text{વેગ} = -\frac{d[R]}{dt} = k[R]^0$$

કોઈ પણ રાશિનો શૂન્ય ઘાતાંક (power) એક એકમ છે.

$$\text{વેગ} = -\frac{d[R]}{dt} = k \times 1 \quad \text{અથવા}$$

$$d[R] = -k\,dt$$

બંને બાજુ સંકલન કરતાં

$$[R] = -k\,t + I \tag{4.5}$$

જ્યાં, I સંકલન અચળાંક છે.

$t = 0$ સમયે પ્રક્રિયક Rની સાંદ્રતા $[R]_0$ જ્યાં $[R]_0$ પ્રક્રિયકની પ્રારંભિક સાંદ્રતા છે.

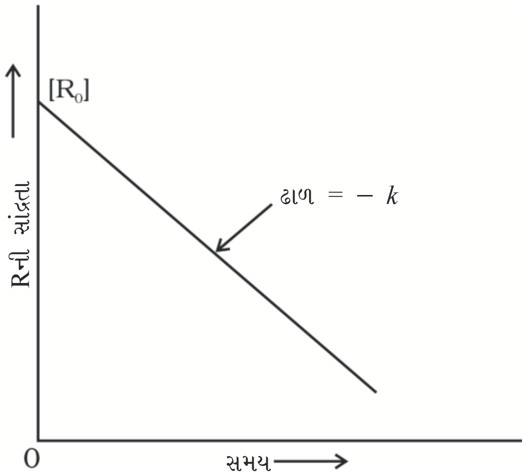
આ મૂલ્યોને સમીકરણ (4.5)માં મૂકતાં,

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

$$[R]_0 = I$$

Iના મૂલ્યો સમીકરણ (4.5)માં મૂકતાં,

$$[R] = -k\,t + [R]_0 \tag{4.6}$$



આકૃતિ 4.3 : શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે સાંદ્રતામાં ફેરફાર વિરુદ્ધ સમયનો આલેખ

સમીકરણ (4.6)ને સીધી રેખા y = mx + c ના આલેખ સાથે સરખાવીએ અને જો [R]નો *t* વિરુદ્ધ આલેખ દોરીએ, તો આપણને સીધી રેખા (આકૃતિ 4.3) મળશે જેના ઢાળ = -*k* અને આંતરછેદ બરાબર $[R]_0$ થશે.

સમીકરણ (4.6)નું સરળીકરણ કરતાં આપણને વેગ અચળાંક *k* આ પ્રમાણે મળશે.

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \qquad (4.7)$$

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાઓ પ્રમાણમાં અસામાન્ય હોય છે પણ તેઓ વિશિષ્ટ પરિસ્થિતિમાં થાય છે. કેટલીક ઉત્સેચક ઉદ્દીપીત પ્રક્રિયાઓ અને જે પ્રક્રિયાઓ ધાતુની સપાટી પર થાય છે તે શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાના થોડાક ઉદાહરણ છે. વાયુમય એમોનિયાનું પ્લેટિનમની સપાટી પર વિઘટન ઊંચા દબાણે શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા છે.

$$2NH_3(g) \xrightarrow[\text{Pt ઉદ્દીપક}]{1130\text{ K}} N_2(g) + 3H_2(g)$$

વેગ = $k\,[NH_3]^0 = k$

આ પ્રક્રિયામાં પ્લેટિનમ ઉદ્દીપક તરીકે વર્તે છે. ઊંચા દબાણે ધાતુની સપાટી વાયુ અણુઓથી સંતૃપ્ત થાય છે. આથી પ્રક્રિયાની પરિસ્થિતિમાં વધુ ફેરફાર ઉદ્દીપકની સપાટી પર એમોનિયાની સાંદ્રતામાં ફેરફાર કરવા અશક્તિમાન છે. જેથી પ્રક્રિયાનો વેગ સાંદ્રતાથી સ્વતંત્ર બને છે. ગોલ્ડની સપાટી પર HIનું ઉષ્મીય વિઘટન શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાનું અન્ય ઉદાહરણ છે.

4.3.2 પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા (First Order Reaction)

પ્રક્રિયાઓના આ વર્ગમાં પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયક (R)ની સાંદ્રતાના ઘાતાંક બરાબર એકને સમપ્રમાણ હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે,

$$R \rightarrow P$$

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

$$\text{અથવા} \quad \frac{d[R]}{[R]} = -k\,dt$$

આ સમીકરણનું સંકલન કરતાં

$$\ln[R] = -kt + I \qquad (4.8)$$

વળી, I સંકલન અચળાંક છે અને તેનું મૂલ્ય સરળતાથી નક્કી કરી શકાય છે.

જ્યારે $t = 0$, $[R] = [R]_0$ જ્યાં $[R]_0$ પ્રક્રિયકની પ્રારંભિક સાંદ્રતા છે.

આથી સમીકરણ (4.8) આ પ્રમાણે લખી શકાય.

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

$$\ln [R]_0 = I$$

સમીકરણ (4.8)માં Iનું મૂલ્ય મૂકતાં,

$$\ln [R] = -kt + \ln [R]_0 \qquad (4.9)$$

આ સમીકરણની પુનઃગોઠવણ કરતાં

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

અથવા $k = \frac{1}{t}\ln\frac{[R]_0}{[R]}$ (4.10)

સમીકરણ (4.8)માંથી t_1 સમયે,

$*\ln[R]_1 = -kt_1 + *\ln[R]_0$ (4.11)

t_2 સમયે,

$\ln[R]_2 = -kt_2 + \ln[R]_0$ (4.12)

જ્યાં $[R]_1$ અને $[R]_2$ અનુક્રમે પ્રક્રિયકની t_1 અને t_2 સમયે સાંદ્રતા છે.

સમીકરણ (4.12)ને (4.11)માંથી બાદ કરતાં,

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

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

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)}\ln\frac{[R]_1}{[R]_2} \quad (4.13)$$

સમીકરણ (4.9) આ પ્રમાણે લખી શકાય.

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

બંને બાજુ પ્રતિઘાતાંક લેતા

$[R] = [R]_0\, e^{-kt}$ (4.14)

સમીકરણ (4.9)ને $y = mx + c$ સાથે સરખાવતાં જો આપણે $\ln[R]$નો t (આકૃતિ 4.4) વિરુદ્ધ આલેખ દોરીએ તો આપણને સીધી રેખા મળશે. જેમાં ઢાળ $= -k$ અને આંતરછેદ બરાબર $\ln[R]_0$ મળશે.

પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટેનું સમીકરણ (4.10) નીચેના સ્વરૂપમાં લખી શકાય.

$$k = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]} \quad (4.15)$$

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

જો આપણે $\log\frac{[R]_0}{[R]}$ વિરુદ્ધ tનો આલેખ દોરીએ (આકૃતિ 4.5), તો ઢાળ $= k/2.303$.

ઈથીનનું હાઈડ્રોજનીકરણ પ્રથમક્રમની પ્રક્રિયાનું ઉદાહરણ છે.

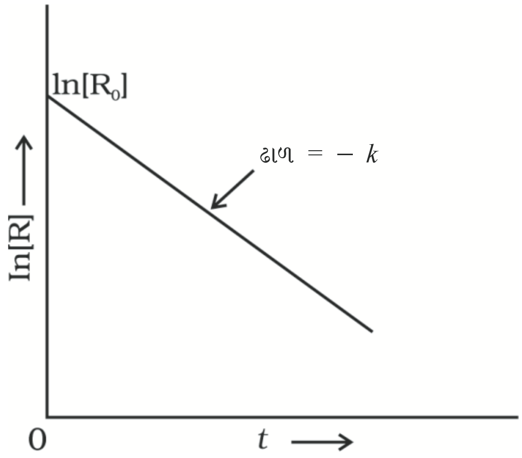
$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

વેગ $= k\,[C_2H_4]$

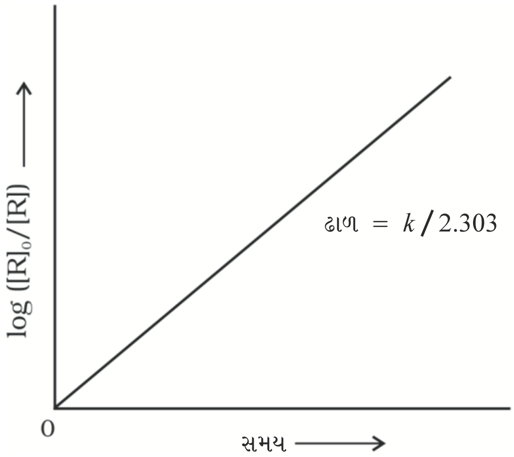
બધી જ કુદરતી અને કૃત્રિમ રેડિયોસક્રિય અસ્થાયી કેન્દ્રોનો ક્ષય પ્રથમ ક્રમની ગતિકી પ્રમાણે થાય છે.

---

* *ln અને log (logarithms) માટે પરિશિષ્ટ-IV જુઓ.*



આકૃતિ 4.4 : પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે ln[R] અને tનો આલેખ



આકૃતિ 4.5 : પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $\log[R]_0/[R]$ વિરુદ્ધ tનો આલેખ

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

વેગ = k [Ra]

N_2O_5 અને N_2Oનું વિઘટન પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાના કેટલાક વધારાના ઉદાહરણ છે.

કોયડો 4.5 નીચેની પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાને અનુસરતી પ્રક્રિયા માટે N_2O_5ની પ્રારંભિક સાંદ્રતા 318 K તાપમાને 1.24×10^{-2} mol L^{-1} છે.

$$N_2O_5(g) \rightarrow 2\,NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

N_2O_5 સાંદ્રતા 60 મિનિટ પછી 0.20×10^{-2} mol L^{-1} છે. 318 K તાપમાને પ્રક્રિયાનો વેગ અચળાંક ગણો.

ઉકેલ : પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે

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

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

$$k = \frac{2.303}{(60\text{ min} - 0\text{ min})}\log\frac{1.24\times10^{-2}\text{ mol L}^{-1}}{0.20\times10^{-2}\text{ mol L}^{-1}}$$

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

$$k = 0.0304\ \text{min}^{-1}$$

આપણે કોઈ ખાસ વાયુમય કલાની પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ને ધ્યાનમાં લઈએ.

ધારો કે Aનું આંશિક દબાણ p_i છે અને p_t કુલ દબાણ t સમયે છે. આવી પ્રક્રિયા માટે સંકલિત વેગ સમીકરણ નીચે પ્રમાણે ઉપજાવી શકાય. કુલ દબાણ $P_t = p_A + p_B + p_C$ (દબાણના એકમો)

p_A, p_B, p_C અનુક્રમે A, B, Cના આંશિક દબાણ છે. જો A ના દબાણમાં થતો ઘટાડો t સમયે x atm હોય તો B અને C દરેકના એક મોલ બને છે. આજ સમયે બનતા B અને C દરેકના દબાણમાં થતો વધારો x atm છે.

	A(g)	→	B(g)	+	C(g)
t = 0 સમયે	p_i atm		0 atm		0 atm
t સમયે	$(p_i$-$x)$ atm		x atm		x atm

જ્યાં p_i પ્રારંભિક દબાણ t = 0 સમયે છે.

$p_t = (p_i - x) + x + x = p_i + x$

$x = (p_t - p_i)$

જ્યાં $p_A = p_i - x = p_i - (p_t - p_i)$

$= 2p_i - p_t$

$$k = \left(\frac{2.303}{t}\right)\left(\log \frac{p_i}{p_A}\right) \qquad (4.16)$$

$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{(2p_i - p_t)}$$

કોયડો 4.6 અચળ દબાણે N_2O_5 (g) ના ઉષ્મીય વિઘટનની પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે નીચેની માહિતી મળેલ છે.

$2N_2O_5 (g) \rightarrow 2N_2O_4 (g) + O_2 (g)$

ક્રમ નં.	સમય/s	કુલ દબાણ/(atm)
1	0	0.5
2	100	0.512

વેગ અચળાંક ગણો.

ઉકેલ : ધારો કે N_2O_5 (g)નું દબાણ $2x$ atm જેટલું ઘટે છે. બે મોલ N_2O_5 વિઘટન પામી બે મોલ N_2O_4 અને એક મોલ O_2 (g) બને છે. N_2O_4 (g)નું દબાણ $2x$ atm વધે છે. જ્યારે x atm O_2 (g) નું વધે છે.

	$2N_2O_5$(g)	→	$2N_2O_4$(g)	+	O_2(g)
શરૂઆતમાં t = 0	0.5 atm		0 atm		0 atm
t સમયે	(0.5 - $2x$) atm		$2x$ atm		x atm

$$p_t = p_{N_2O_5} + p_{N_2O_4} + p_{O_2}$$

$$= (0.5 - 2x) + 2x + x = 0.5 + x$$

$x = p_t - 0.5$

$$p_{N_2O_5} = 0.5 - 2x$$

$$= 0.5 - 2\,(p_t - 0.5) = 1.5 - 2p_t$$

t = 100 s સમયે p_t = 0.512 atm

$p_{N_2O_5} = 1.5 - 2 \times 0.512 = 0.476 \text{ atm}$

સમીકરણ (4.16)નો ઉપયોગ કરતાં

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{p_i}{p_A} = \frac{2.303}{100\ s} \log \frac{0.5 \text{ atm}}{0.476 \text{ atm}}$$

$$= \frac{2.303}{100\ s} \times 0.0216 = 4.98 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$$

4.3.3 પ્રક્રિયાનું અર્ધઆયુષ્ય (Half-Life of a Reaction)

પ્રક્રિયાનું અર્ધઆયુષ્ય એવો સમય છે, જ્યારે પ્રક્રિયકની પ્રારંભિક સાંદ્રતા ઘટીને અડધી થાય છે. તેને $t_{1/2}$ વડે રજૂ કરવામાં આવે છે.

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાને વેગ અચળાંક સમીકરણ 4.7 પ્રમાણે દર્શાવી શકાય.

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

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

$t_{1/2}$ સમયે વેગ અચળાંક થશે.

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

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

એ સ્પષ્ટ છે કે શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $t_{1/2}$ પ્રક્રિયકોની પ્રારંભિક સાંદ્રતાના સમપ્રમાણમાં છે અને વેગ અચળાંકના વ્યસ્ત પ્રમાણમાં છે.

પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે,

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]} \qquad (4.15)$$

$$t_{1/2} \text{ સમયે, } [R] = \frac{[R]_0}{2} \qquad (4.16)$$

આથી ઉપરનું સમીકરણ થશે.

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{[R]_0}{[R]/2}$$

અથવા $$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \log 2$$

$$t_{1/2} = \frac{2.303}{k} \times 0.301$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \qquad (4.17)$$

એ જોઈ શકાય છે કે પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે અર્ધઆયુષ્ય સમય અચળ છે એટલે કે પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતી સ્પિસીઝની પ્રારંભિક સાંદ્રતાથી સ્વતંત્ર છે. પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાનું અર્ધઆયુષ્ય વેગ અચળાંકમાંથી ઝડપથી ગણી શકાય છે અને તેનાથી ઊલટું પણ ગણી શકાય છે.

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $t_{1/2} \propto [R]_0$. પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $t_{1/2}$, $[R]_0$થી સ્વતંત્ર છે.

કોયડો 4.7 એક પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે વેગ અચળાંક $k = 5.5 \times 10^{-14}\ s^{-1}$ જણાયો છે. પ્રક્રિયાનું અર્ધઆયુષ્ય શોધો.

ઉકેલ : પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે અર્ધઆયુષ્ય

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

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{5.5 \times 10^{-14}\,s^{-1}} = 1.26 \times 10^{13}\,s$$

કોયડો 4.8 દર્શાવો કે પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયામાં 99.9 % પ્રક્રિયા પૂર્ણ કરવા માટે જરૂરી સમય પ્રક્રિયા અર્ધઆયુષ્ય ($t_{1/2}$) ના 10 ગણો છે.

ઉકેલ : જ્યારે પ્રક્રિયા 99.9 % પૂર્ણ થાય ત્યારે $[R]_n = [R]_0 - 0.999[R]_0$

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

$$= \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999[R]_0} = \frac{2.303}{t}\log 10^3$$

$t = 6.909/k$

પ્રક્રિયાના અર્ધઆયુષ્ય માટે

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

$$\frac{t}{t_{1/2}} = \frac{6.909}{k} \times \frac{k}{0.693} = 10$$

કોષ્ટક 4.4માં શૂન્ય અને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટેના સંકલિત નિયમોના ગાણિતીય વિશિષ્ટતાઓનો સારાંશ આપ્યો છે.

કોષ્ટક 4.4 : શૂન્ય અને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાઓ માટે સંકલિત વેગ નિયમો

ક્રમ	પ્રક્રિયા પ્રકાર	વિકલનીય વેગ નિયમ	સંકલિત વેગ નિયમ	સીધી રેખા આલેખ	અર્ધ-આયુષ્ય	kના એકમો
0	$R \rightarrow P$	$d[R]/dt = -k$	$kt = [R]_0 - [R]$	[R] વિરુધ્ધ t	$[R]_0/2k$	સાંદ્રતા સમય$^{-1}$ અથવા mol $L^{-1}s^{-1}$
1	$R \rightarrow P$	$d[R]/dt = -k[R]$	$[R] = [R]_0 e^{-kt}$ અથવા $kt = \ln\frac{[R]_0}{[R]}$	ln[R] વિરુધ્ધ t	$\ln 2/k = \frac{0.693}{k}$	સમય$^{-1}$ અથવા s^{-1}

પ્રક્રિયાનો ક્રમ ઘણી વખત પરિસ્થિતિને (શરતો) લીધે બદલાય છે. કેટલીક પ્રક્રિયાઓ ઉચ્ચતર પ્રક્રિયાક્રમ ધરાવતી હોવા છતાં પણ તેઓ પ્રથમક્રમ પ્રક્રિયાવેગ નિયમને અનુસરે છે. ઇથાઇલ એસિટેટની જળવિભાજન પ્રક્રિયાને ધ્યાને લો કે જે ઇથાઇલ એસિટેટ અને પાણી વચ્ચે થતી રાસાયણિક પ્રક્રિયા છે. વાસ્તવમાં તે દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા છે તથા તેમાં ઇથાઇલ એસિટેટ અને પાણી બંનેની સાંદ્રતા પ્રક્રિયાવેગને અસર કરે છે. પરંતુ જળવિભાજન માટે પાણીનો જથ્થો વધુ પ્રમાણમાં લીધેલો હોવાથી પ્રક્રિયા દરમિયાન પાણીની સાંદ્રતામાં નોંધપાત્ર ફેરફાર થતો નથી. આમ, આ પ્રક્રિયાનો વેગ માત્ર ઇથાઇલ એસિટેટની સાંદ્રતાથી અસર પામે છે. ઉદાહરણ તરીકે, 0.01 mol ઇથાઇલ એસિટેટની 10 mol પાણી સાથેની જળવિભાજન પ્રક્રિયા દરમિયાન પ્રક્રિયકો અને નીપજોના પ્રક્રિયાની શરૂઆતમાં (t = 0) અને સમય (t) પૂર્ણ થયા પછીના જથ્થા નીચે પ્રમાણે આપ્યા છે :

	$CH_3COOC_2H_5$	$+H_2O$ $\xrightarrow{H^+}$	CH_3COOH	+ C_2H_5OH
t = 0	0.01 mol	10 mol	0 mol	0 mol
t = t	0 mol	9.99 mol	0.01 mol	0.01 mol

પ્રક્રિયા થાય છે તે દરમિયાન પાણીની સાંદ્રતા ખાસ બદલાતી નથી. આથી પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા પ્રમાણે વર્તે છે. આવી પ્રક્રિયાઓને **આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા** કહે છે.

ખાંડનું વ્યુત્ક્રમણ (inversion) આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાનું બીજું ઉદાહરણ છે.

$$\underset{\text{ખાંડ}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ગ્લુકોઝ}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{ફ્રુક્ટોઝ}}{C_6H_{12}O_6}$$

વેગ = $k\ [C_{12}H_{22}O_{11}]$

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

4.5 એક પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાનો વેગ અચળાંક $1.15 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ છે. આ પ્રક્રિયકના 5 g ને 3 gમાં ઘટતાં કેટલો સમય લાગશે ?

4.6 SO_2Cl_2ને તેના પ્રારંભિક જથ્થામાંથી વિઘટન થઈને અડધા થવા માટે 60 મિનિટ સમય લાગે છે. જો વિઘટન પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા હોય, તો પ્રક્રિયાનો વેગ અચળાંક ગણો.

4.4 પ્રક્રિયાના વેગનો તાપમાન પર આધાર (Temperature Dependence of Rate of a Reaction)

મોટા ભાગની રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ તાપમાનના વધારા સાથે પ્રવેગિત થાય છે. ઉદાહરણ તરીકે N_2O_5ના વિઘટનમાં પદાર્થના મૂળ જથ્થાનો અડધો થવા માટે લાગતો સમય 50 °C તાપમાને 12 min, 25 °C તાપમાને 5 h અને 0 °C તાપમાને 10 દિવસ છે. તમે તે પણ જાણો છો કે પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટ ($KMnO_4$) અને ઑક્ઝેલિક ઍસિડ ($H_2C_2O_4$)ના મિશ્રણમાં પોટૅશિયમ પરમૅંગેનેટનો રંગ નીચા તાપમાન કરતાં ઊંચાં તાપમાને ઝડપથી રંગવિહીન થાય છે.

એવું જાણવા મળ્યું છે કે રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે 10 °C તાપમાનનો વધારો કરવાથી વેગ અચળાંક લગભગ બમણો થાય છે.

રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગનો તાપમાન પર આધાર ચોકસાઈપૂર્વક આર્હેનિયસ (Arrhenius) સમીકરણ (4.18) વડે સમજાવી શકાય. ડચ રસાયણશાસ્ત્રી જે એચ. વૉન્ટ હૉફ (J. H. Vant Hoft) પ્રથમ હતાં, પરંતુ સ્વિડીશ રસાયણશાસ્ત્રી આર્હેનિયસે તેનું ભૌતિક વાજબીકરણ અને અર્થઘટન પૂરું પાડેલ હતું.

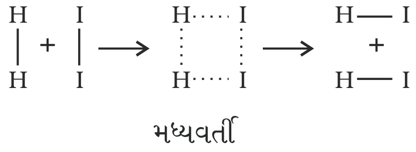
$$k = A\, e^{-E_a/RT} \qquad (4.18)$$

જ્યાં A આર્હેનિયસ અવયવ અથવા **આવૃત્તિ અવયવ** છે. તેને પૂર્વ ઘાતાંક (Pre-exponential) અવયવ પણ કહેવામાં આવે છે. તે કોઈ ચોક્કસ પ્રક્રિયા માટે વિશિષ્ટ અચળાંક છે. *R* વાયુ અચળાંક અને E_a જૂલ/મોલમાં (J mol^{-1}) માપેલ સક્રિયકરણ ઊર્જા છે.

નીચેની સરળ પ્રક્રિયાનો ઉપયોગ કરીને તે સહેલાઈથી સમજી શકાશે.

$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$

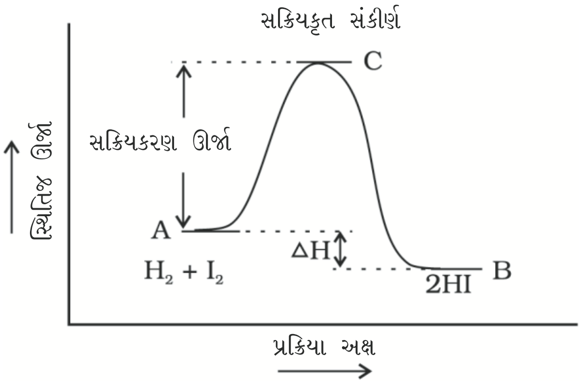
આર્હેનિયસ પ્રમાણે, જો હાઇડ્રોજનનો અણુ આયોડિનના અણુ સાથે સંઘાત પામશે અને અસ્થાયી મધ્યવર્તી (આકૃતિ 4.6) રચશે, તો આ પ્રક્રિયા પરિણમશે. તે ઘણા ઓછા સમય માટે અસ્તિત્વ ધરાવે છે અને પછી તે તૂટી જાય છે અને હાઇડ્રોજન આયોડાઇડના બે અણુઓ બનશે.



આકૃતિ 4.6 : મધ્યવર્તી દ્વારા HIનું નિર્માણ

આ મધ્યવર્તીની **સક્રિયકૃતસંકીર્ણ** (C)ની રચના માટે જરૂરી ઊર્જાને **સક્રિયકરણ ઊર્જા** (E_a) કહે છે. આકૃતિ 4.7 જો સ્થિતિજ ઊર્જા વિરુદ્ધ પ્રક્રિયા અક્ષ(co-ordinate)નો આલેખ દોરવાથી મળે છે. પ્રક્રિયા અક્ષ જ્યારે પ્રક્રિયક નીપજમાં ફેર પામે છે ત્યારે ઊર્જા ફેરફારની પરિચ્છેદિકા (profile) છે.

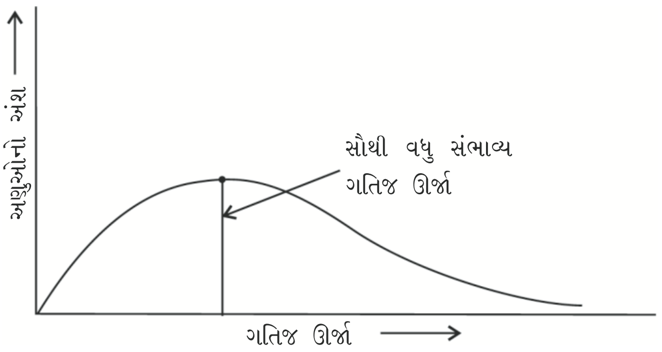
જ્યારે સંકીર્ણ વિઘટન પામીને નીપજ બનાવે છે ત્યારે કેટલીક ઊર્જા મુક્ત થાય છે. આથી પ્રક્રિયાની અંતિમ એન્થાલ્પી પ્રક્રિયકો અને નીપજોના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધાર રાખે છે.



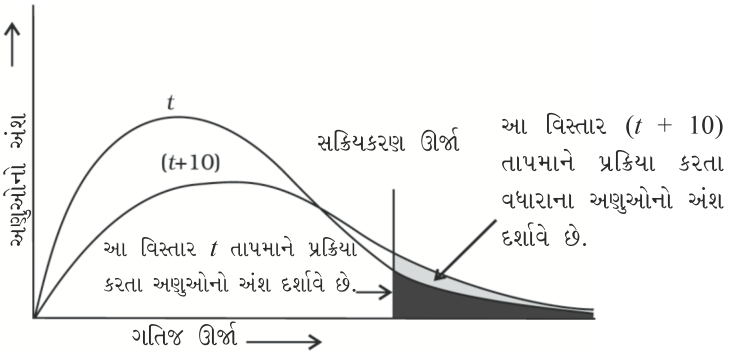
આકૃતિ 4.7 : સ્થિતિજ ઊર્જા વિરુદ્ધ પ્રક્રિયા અક્ષનો આલેખ દર્શાવતી આકૃતિ

પ્રક્રયિા કરતી બધી જ સ્પિસીઝમાં બધા જ અણુઓ સમાન ગતિજ ઊર્જા ધરાવતા નથી. કોઈ પણ એક અણુની વર્તણૂક પરિશુદ્ધતા સાથે પ્રાક્કથિત કરવી મુશ્કેલ છે. લુડવિગ બોલ્ટ્ઝમૅન (Ludwig Boltzmann) અને જેમ્સ ક્લાર્ક મેક્સવેલ (James Clark Maxwell) એ ઘણા અણુઓની વર્તણૂક દર્શાવવા સાંખ્યિકીયશાસ્ત્રનો ઉપયોગ કર્યો. તેમના મત પ્રમાણે, આપેલ ગતિજ ઊર્જા(E) એ અણુઓના અંશ (N_E/N_T) વિરુદ્ધ ગતિજ ઊર્જાના આલેખ (આકૃતિ 4.8) પરથી ગતિજ ઊર્જાનું વતિરણ વર્ણવી શકાય. N_E, E ઊર્જા ધરાવતા અણુની સંખ્યા છે એ N_T, અણુઓની કુલ સંખ્યા છે.

વક્રનું શિખર (peak) **સૌથી વધુ સંભાવ્ય ગતિજ ઊર્જા** એટલે કે અણુઓના મહત્તમ અંશની ગતિજ ઊર્જા છે. ઊર્જાના આ મૂલ્યથી ઉપર કે નીચે અણુઓની સંખ્યા ઘટતી જાય છે.



આકૃતિ 4.8 : વાયુમય અણુઓ વચ્ચે ઊર્જા દર્શાવતો વિતરણ વક્ર



આકૃતિ 4.9 : પ્રક્રિયાના વેગનો તાપમાન પર આધાર દર્શાવતો વિતરણ વક્ર

જ્યારે તાપમાન વધારવામાં આવે છે ત્યારે વક્રમાંનું મહત્તમ સ્થાન ઊંચી ઊર્જાના મૂલ્ય તરફ ખસે છે (આકૃતિ 4.9) અને વક્ર વધુ પહોળો થાય છે. એટલે કે જમણી બાજુ પ્રસરે છે જેથી કરીને વધુ ઊંચી ઊર્જા ધરાવતા કણોનું પ્રમાણ વધારે થાય છે. વક્રની અંદરનું ક્ષેત્રફળ (વિસ્તાર) અચળ હોવું જોઈએ કારણ કે, દરેક સમયે કુલ સંભાવ્યતા એક હોવી જોઈએ. આપણે મેક્સવેલ-બોલ્ટ્ઝમૅન વિતરણવક્ર પર E_aનું સ્થાન ચિહ્નિત કરીશું (આકૃતિ 4.9).

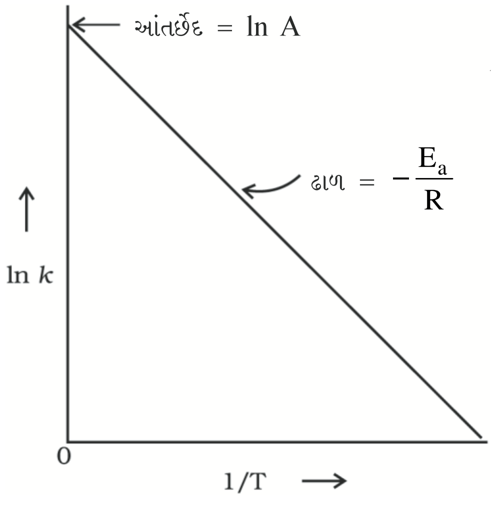
પદાર્થનું તાપમાન વધારતાં અણુઓનો અંશ વધે છે જે E_a કરતાં વધારે ઊર્જા સાથે અથડાય છે. આકૃતિમાંથી સ્પષ્ટ છે કે વક્રમાં (t + 10) તાપમાને સક્રિયકરણ ઊર્જા કરતાં વધારે ઊર્જા ધરાવતાં અણુઓનો અંશ બમણો થાય છે. જે પ્રક્રિયાના વેગને બમણા થવા તરફ દોરે છે.

આર્હેનિયસ સમીકરણ (4.18)માં અવયવ $e^{-E_a/RT}$, E_a કરતાં વધારે ગતિજ ઊર્જા ધરાવતા અણુઓના અંશને અનુરૂપ છે. સમીકરણ (4.18)ની બંને બાજુ સામાન્ય (natural) ઘાતાંક લેતાં,

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4.19)$$

આકૃતિ 4.10માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે સમીકરણ (4.19) પ્રમાણે ln *k* વિરુદ્ધ 1/Tનો આલેખ સીધી રેખા આપે છે.

આમ આર્હેનિયસ સમીકરણ (4.18)માંથી જણાયું છે કે તાપમાનનો વધારો અથવા સક્રિયકરણ ઊર્જામાં ઘટાડો પ્રક્રિયાનો વેગ અને વેગઅચળાંકમાં ઘાતાંકમાં વધારો કરશે.



આકૃતિ 4.10 : ln k અને $\frac{1}{T}$ વચ્ચેનો આલેખ

આકૃતિ 4.10માં ઢાળ = $-\frac{E_a}{R}$ અને આંતર્છેદ = ln A. આથી આપણે અને A આ મૂલ્યોનો ઉપયોગ કરી ગણી શકીએ.

આપેલ તાપમાન T_1 એ સમીકરણ (4.19) બનશે.

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \quad (4.20)$$

T_2 તાપમાને સમીકરણ (4.19) બનશે.

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \quad (4.21)$$

(ln A આપેલ પ્રક્રિયા માટે અચળાંક છે તેથી)

k_1 અને k_2 અનુક્રમે તાપમાન T_1 અને T_2 એ વેગ અચળાંકના મૂલ્યો છે.

સમીકરણ (4.20)ને (4.21)માંથી બાદ કરતાં આપણને મળશે.

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (4.22)$$

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

કોયડો 4.9 એક પ્રક્રિયાના વેગ અચળાંક 500 K અને 700 K તાપમાને અનુક્રમે 0.02 s^{-1} અને 0.07 s^{-1} છે. E_a અને Aના મૂલ્યો ગણો.

ઉકેલ :

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

$$\log \frac{0.07}{0.02} = \left(\frac{E_a}{2.303 \times 8.314\ JK^{-1}mol^{-1}}\right)\left[\frac{700 - 500}{500 \times 700}\right]$$

$0.544 = E_a \times 5.714 \times 10^{-4} / 19.15$

$E_a = 0.544 \times 19.15 / 5.714 \times 10^{-4} = 18230.8$ J

$k = Ae^{-E_a/RT}$ હોવાથી

$0.02 = Ae^{-18230.8 / 8.314 \times 500}$

$A = 0.02 / 0.012 = 1.61$

કોયડો 4.10 ઈથાઈલ આયોડાઈડના વિઘટનની પ્રથમક્રમની પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે થાય છે.

$C_2H_5I(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HI(g)$

600 K તાપમાને 1.60×10^{-5} s^{-1} છે. તેની સક્રિયકરણ ઊર્જા 209 kJ / mol છે. 700 K તાપમાને પ્રક્રિયાનો વેગ અચળાંક ગણો.

ઉકેલ : આપણે જાણીએ છીએ કે,

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\log k_2 = \log k_1 + \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$= \log(1.60 \times 10^{-5}) + \frac{209000 \text{Jmol} L^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J mol } L^{-1} K^{-1}} \times \left[\frac{1}{600K} - \frac{1}{700K}\right]$$

$$\log k_2 = -4.796 + 2.549 = -2.197$$

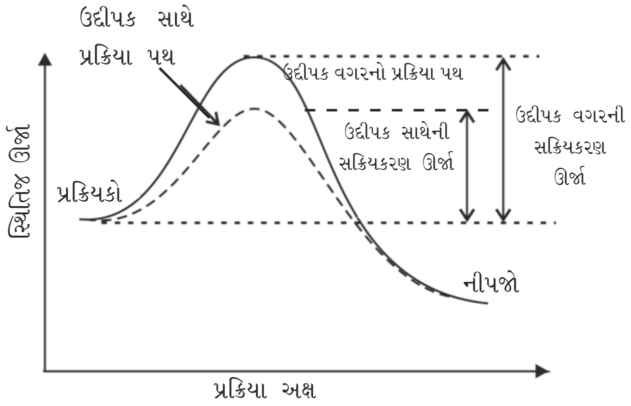
$$k_2 = 6.36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

4.4.1 ઉદ્દીપકની અસર (Effect of Catalyst)

ઉદ્દીપક એવો પદાર્થ છે જે પોતાનામાં કાયમી રાસાયણિક ફેરફારમાં પામ્યા વગર પ્રક્રિયાનો વેગ વધારે છે. ઉદાહરણ તરીકે MnO_2 નીચેની પ્રક્રિયાને તેનો વેગ નોંધપાત્ર રીતે વધારવા માટે ઉદ્દીપીત કરે છે.

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2\,KCl + 3O_2$$

ઉદ્દીપક શબ્દનો પ્રયોગ જ્યારે ઉમેરેલો પદાર્થ પ્રક્રિયાના વેગ ઘટાડે છે ત્યારે કરવો જોઈએ નહિ. આવા કિસ્સામાં તેને નિરોધક (inhibitor) કહેવામાં આવે છે. ઉદ્દીપકનું કાર્ય મધ્યવર્તી સંકીર્ણ સિદ્ધાંતના આધારે સમજાવી શકાય. આ સિદ્ધાંત પ્રમાણે ઉદ્દીપક રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયકો સાથે ક્ષણિક બંધ રચે છે જે મધ્યવર્તી સંકીર્ણમાં પરિણમે છે. આને ક્ષણિક અસ્તિત્વ હોય છે અને વિઘટન પામીને નીપજો તથા ઉદ્દીપક આપે છે.



આકૃતિ 4.11 : સક્રિયકરણ ઊર્જા પર ઉદ્દીપકની અસર

એવું માનવામાં આવે છે કે ઉદ્દીપક વૈકલ્પિક પ્રક્રિયામાર્ગ અથવા પ્રક્રિયા ક્રિયાવિધિ પૂરી પાડે છે. જેમાં સક્રિયકરણ ઊર્જાનો ઘટાડો કરે છે. તેથી આકૃતિ 4.11માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે સ્થિતિજ ઊર્જા અંતરાય(barrier)ને ઘટાડે છે.

આર્હેનિયસ સમીકરણ (4.18)માંથી સ્પષ્ટ થાય છે કે સક્રિયકરણ ઊર્જા જેટલી ઓછી તેટલો જ પ્રક્રિયા વેગ વધુ ઝડપી બનશે.

ઉદ્દીપકનું ઓછું પ્રમાણ પ્રક્રિયકોના વધારે જથ્થાને ઉદ્દીપીત કરી શકે છે. ઉદ્દીપક પ્રક્રિયાની ગિબ્સ-ઊર્જા (ΔG)માં ફેરફાર કરતો નથી. તે સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપીત કરે છે. પરંતુ બિનસ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયાને ઉદ્દીપીત કરતો નથી. એમ પણ જણાયું છે કે તે પ્રક્રિયાનો સંતુલન અચળાંક પણ બદલતો નથી. પરંતુ સંતુલન પ્રાપ્ત કરવાનો સમય ઝડપી બનાવે છે. તે પુરોગામી અને પ્રતિગામી બંને પ્રક્રિયાઓને સરખી માત્રામાં (કક્ષાએ) ઉદ્દીપીત કરે છે અને તેથી તે સરખો જ રહે છે પણ વહેલા મેળવી શકાય છે.

4.5 રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓનો સંઘાત સિદ્ધાંત (Collision Theory of Chemical Reactions)

આર્હેનિયસનું સમીકરણ ઘણા વિશાળ સંજોગોમાં લાગુ પાડી શકાય છે પરંતુ સંઘાત સિદ્ધાંત જે મેક્સ ટ્રોટ્ઝ અને વિલિયમ લુઈસ (Max Trautz and William Lewis) 1916–18માં વિકસાવેલો તે પ્રક્રિયાની ઊર્જીય (energetic) અને ક્રિયાવિધિય બાબતોને વધારે ગહનતાપૂર્વક સમજાવે છે. તે વાયુઓની ગતિજ ઊર્જા પર આધારિત છે. આ સિદ્ધાંત પ્રમાણે પ્રક્રિયક અણુઓને સખત ગોળાઓ તરીકે

અને પ્રક્રિયાને અણુઓ અથડાય ત્યારે થવા વિષે અભિધારણા કરી. પ્રક્રિયા મિશ્રણના **પ્રતિ સેકન્ડ પ્રતિ એકમ કદે સંઘાતની સંખ્યાને સંઘાત આવૃત્તિ (Z) તરીકે ઓળખવામાં** આવે છે. બીજું પરિબળ (factor) જે રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગને અસર કરે છે તે છે સક્રિયકરણ ઊર્જા (જેનો આપણે અભ્યાસ કરી ચૂક્યા છીએ) દ્વિ-આણ્વીય પ્રાથમિક પ્રક્રિયા A + B $\rightarrow$ નીપજો, માટે પ્રક્રિયાનો વેગ આ પ્રમાણે અભિવ્યક્ત કરી શકાય.

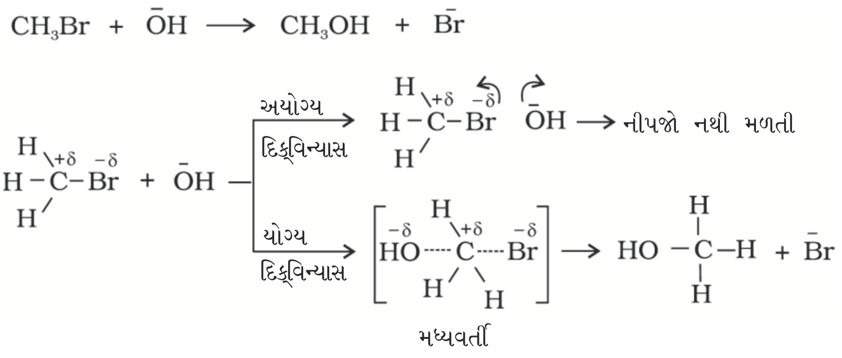
$$\text{વેગ} = Z_{AB}\, e^{-E_a/RT} \qquad (4.23)$$

જ્યાં Z_{AB} પ્રક્રિયકો A અને Bની સંઘાત આવૃત્તિ અભિવ્યક્ત કરે છે અને $e^{-E_a/RT}$, E_a કરતાં વધારે કે ઓછી ઊર્જા ધરાવતા અણુઓનો અંશ (fraction) છે. સમીકરણ (4.23)ને આર્હેનિયસ સમીકરણ સાથે સરખાવતાં આપણે કહી શકીએ કે A સંઘાત આવૃત્તિ સાથે સંબંધિત છે.

સમીકરણ (4.23) જે પ્રક્રિયાઓ પરમાણ્વીય સ્પિસીઝ અથવા સાદા અણુને સમાવિષ્ટ કરે છે તેમના વેગ અચળાંકના મૂલ્યોનું પ્રાક્કથન પ્રમાણમાં સારી રીતે કરે છે. પરંતુ સંકીર્ણ અણુઓ માટે અર્થસૂચક (significant) વિચલન જોવા મળે છે. આનું કારણ એ હોઈ શકે કે અણુઓના બધા જ સંઘાત નીપજનું નિર્માણ કરતા નથી. એવા સંઘાત કે જેમાં અણુઓ પુરતી ગતિજ ઊર્જા (દહેલી (થ્રેશોલ્ડ) ઊર્જા* કહેવાય છે) અને યોગ્ય દિક્વિન્યાસ સાથે સંઘાત પામે છે, તેથી પ્રક્રિયા કરતી સ્પિસીઝ વચ્ચેના બંધનું તૂટવુ અને નવા બંધો રચાઈને નીપજોનું બનવું અનુકૂળ થાય છે તેને **અસરકારક સંઘાત** કહેવાય છે.

ઉદાહરણ તરીકે, બ્રોમોમિથેનમાંથી મિથેનોલની બનાવટ આકૃતિ 4.12માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે પ્રક્રિયક અણુઓના દિક્વિન્યાસ પર આધાર રાખે છે.

પ્રક્રિયક અણુઓનું યોગ્ય દિક્વિન્યાસ બંધની રચના તરફ દોરે છે. જ્યારે અયોગ્ય દિક્વિન્યાસ તેમને માત્ર પાછા ધકેલે છે અને નીપજ બનતી નથી.



આકૃતિ 4.12 : યોગ્ય અને અયોગ્ય દિક્વિન્યાસ ધરાવતા અણુઓ દર્શાવતું ચિત્ર

અસરકારક સંઘાતને સમજવા માટે બીજા અવયવ P સંભાવ્યતા અથવા ત્રિ-વિમવિન્યાસી (steric) અવયવ રજૂ કરાયો હતો. તે એ હકીકતનો સમાવેશ કરે છે કે સંઘાતમાં અણુઓ યોગ્ય રીતે દિક્વિન્યાસ થયેલા હોવા જોઈએ.

$$\text{વેગ} = P\, Z_{AB} e^{-E_a/RT}$$

આમ, સંઘાત સિદ્ધાંતમાં સક્રિયકરણ ઊર્જા અને અણુઓનો દિક્વિન્યાસ બંને સાથે મળીને અસરકારક સંઘાત માટેનું અભિલક્ષણ (criteria) અને તેથી રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ નક્કી કરે છે.

સંઘાત સિદ્ધાંત પણ કેટલીક ખામીઓ ધરાવે છે જેમ કે તે અણુઓને / પરમાણુઓને સખત ગોળા ગણે છે અને તેમની સંરચના બાબતને અવગણે છે. તમે ઉચ્ચ ધોરણોના તમારા અભ્યાસ દરમિયાન આ સિદ્ધાંત વિશેની વિગતો અને બીજા સિદ્ધાંતો વિશે વધુ શીખશો.

* *દહેલીઊર્જા = સક્રિયકરણ ઊર્જા + પ્રક્રિયા કરતી સ્પિસીઝ વડે ધારણ કરાયેલી ઊર્જા*

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

4.7 વેગ અચળાંક પર તાપમાનની શું અસર થશે ?

4.8 રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ નિરપેક્ષ તાપમાન 298 Kમાંથી 10 K વધારતાં પ્રક્રિયા વેગ બમણો થાય છે. E_a ગણો.

4.9 $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$ પ્રક્રિયા માટે સક્રિયકરણ ઊર્જા 209.5 k J mol^{-1} છે. સક્રિયકરણ ઊર્જા જેટલી અથવા વધારે ઊર્જા ધરાવતા પ્રક્રિયકના અણુઓનો અંશ ગણો.

સારાંશ

રાસાયણિક ગતિકી રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓનો પ્રક્રિયા વેગ, જુદા જુદા ચલોની અસર, પમાણુઓની પુનઃ ગોઠવણી અને મધ્યવર્તીની રચના અંગેનો અભ્યાસ છે. પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયકની સાંદ્રતામાં ઘટાડો અથવા નીપજની સાંદ્રતામાં વધારો પ્રતિ સમય સાથે સંકળાયેલ છે. સમયની કોઈ એક ક્ષણે ત્વરિત વેગ તરીકે અભિવ્યક્ત કરી શકાય, અને લાંબા સમયગાળા દરમિયાનનો સરેરાશ વેગ પણ અભિવ્યક્ત કરી શકાય. ઘણા બધા પરિબળો જેવાં કે તાપમાન, પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા, ઉદ્દીપક પ્રક્રિયા વેગને અસર કરે છે. પ્રક્રિયાના વેગની ગાણિતીય રીતે રજૂઆતને **વેગ નિયમ** કહે છે. તેને પ્રાયોગિક રીતે જ નક્કી કરવો પડે છે એ તેનું પ્રાક્કથન થઈ શકતું નથી. **પ્રક્રિયાનો ક્રમ** પ્રક્રિયકના સંદર્ભમાં તેની સાંદ્રતાનો ઘાતાંક છે જે વેગ નિયમ સમીકરણથી દર્શાવાય છે. પ્રક્રિયાનો ક્રમ જુદા જુદા પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતાના આવા બધા ઘાતાંકોનો સરવાળો છે. **વેગ અચળાંક** વેગ નિયમમાં સમપ્રમાણતા અવયવ છે. વેગ અચળાંક અને પ્રક્રિયાનો ક્રમ વેગ નિયમમાંથી અથવા સંકલિત વેગ સમીકરણમાંથી ગણી શકાય. માત્ર પ્રાથમિક પ્રક્રિયા માટે **આણ્વીકતા** વ્યાખ્યાયિત થાય છે. તેમના મૂલ્યો 1થી 3માં સીમિત છે. ક્રમ 0, 1, 2, 3 અથવા અપૂર્ણાંક પણ હોઈ શકે છે. પ્રક્રિયાનો ક્રમ અને આણ્વીકતા પ્રાથમિક પ્રક્રિયા માટે સરખા હોય છે.

વેગ અચળાંકનો તાપમાન પર આધાર આર્હેનિયસ સમીકરણ ($k = Ae^{-E_a/RT}$)થી વર્ણવી શકાય છે. E_a **સક્રિયકરણ ઊર્જા**ને અનુરૂપ છે અને તેને સક્રિયકૃત સંકીર્ણ અને પ્રક્રિયક અણુઓ વચ્ચેના ઊર્જા તફાવતથી દર્શાવી શકાય છે અને A (આર્હેનિયસ અવયવ અથવા પૂર્વ-ઘાતાંક અવયવ) સંઘાત આવૃત્તિને અનુરૂપ છે. સમીકરણ સ્પષ્ટ પણે દર્શાવે છે કે તાપમાનમાં વધારો અથવા E_aમાં ઘટાડો પ્રક્રિયા વેગને વધારા તરફ દોરી જશે. ઉદ્દીપકની હાજરી સક્રિયકરણ ઊર્જામાં ઘટાડો કરે છે જેથી પ્રક્રિયા માટે વૈકલ્પિક પથ પૂરો પાડે છે. સંઘાત સિદ્ધાંત પ્રમાણે, બીજો અવયવ P જેને ત્રિ-વિમવિન્યાસી અવયવ કહે છે. જે સંઘાત પામતા અણુઓના દિક્‌વિન્યાસનો સંદર્ભ દર્શાવે છે. તે અગત્યનો છે અને અસરકારક અથડામણમાં ફાળો આપે છે. આમ આર્હેનિયસ સમીકરણ $k = PZ_{AB}e^{-E_a/RT}$ માં રૂપાંતરિત થાય છે.

સ્વાધ્યાય

4.1 નીચેની પ્રક્રિયાઓ માટે વેગ અભિવ્યક્તિ (રજૂઆત) પરથી તેમના પ્રક્રિયા ક્રમ અને વેગ અચળાંકના પરિમાણો નક્કી કરો :

(i) $3NO(g) \rightarrow N_2O(g)$ વેગ $= k\ [NO]^2$

(ii) $H_2O_2(aq) + 3I^-(aq) + 2H^+\ (aq) \rightarrow 2H_2O(l) + I_3^-$ વેગ $= k\ [H_2O_2]\ [I^-]$

(iii) $CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO(g)$ વેગ $= k\ [CH_3CHO]^{3/2}$

(iv) $C_2H_5Cl(g) \rightarrow C_2H_4(g) + HCl(g)$ વેગ $k = [C_2H_5Cl]$

4.2 પ્રક્રિયા $2A + B \rightarrow A_2$, B માટે વેગ $= k\ [A]\ [B]^2$ છે જેમાં $k = 2.0 \times 10^{-6}$ $mol^{-2}\ L^2s^{-1}$ છે. જ્યારે $[A] = 0.1\ mol\ L^{-1}$, $[B] = 0.2\ mol\ L^{-1}$ હોય ત્યારે પ્રક્રિયાનો પ્રારંભિક વેગ ગણો. [A] ઘટીને $0.06\ mol\ L^{-1}$ થાય પછી પ્રક્રિયાનો વેગ ગણો.

4.3 NH_3નું પ્લેટિનમની સપાટી પર વિઘટન શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા છે. જો $k = 2.5 \times 10^{-4}$ $mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ હોય, તો N_2 અને H_2ના નીપજના વેગ કેટલા હશે ?

4.4 ડાયમિથાઇલ ઈથરનું વિઘટન CH_4, H_2 અને COમાંની બનાવટમાં પરિણમે છે અને પ્રક્રિયા વેગ આ પ્રમાણે આપી શકાય છે.

વેગ $= k\ [CH_3OCH_3]^{3/2}$

પ્રક્રિયાનો વેગ બંધ પાત્રમાં દબાણનો વધારો કરીને અનુસરી (કરી) શકાય છે જેથી વેગ અચળાંક ડાયમિથાઇલના આંશિક દબાણમાં અભિવ્યક્ત કરી શકાય.

વેગ $= k\ (p_{CH_3OCH_3})^{3/2}$

જો દબાણ bar અને સમય મિનિટમાં માપવામાં આવે, તો વેગ અને વેગ અચળાંકના એકમો શું હશે ?

4.5 રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગને અસર કરતાં પરિબળો જણાવો.

4.6 એક પ્રક્રિયા પ્રક્રિયકના સંદર્ભમાં દ્વિતીય ક્રમની છે. પ્રક્રિયાનો વેગ કેવી રીતે અસર પામશે ? જો પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા (i) બમણી કરવામાં આવે (ii) અડધી કરવામાં આવે છે.

4.7 પ્રક્રિયાના વેગ અચળાંક પર તાપમાનની શું અસર છે ? તાપમાનની આ અસર વેગ અચળાંક પર જથ્થાત્મક રીતે (quantitatively) કેવી રીતે રજૂ કરી શકાય ?

4.8 પાણીમાં આભાસી પ્રથમક્રમની પ્રક્રિયામાં નીચેના પરિણામો મળ્યાં છે :

t/s	0	30	60	90
$[A]/molL^{-1}$	0.55	0.31	0.17	0.085

30 અને 60 સેકન્ડ વચ્ચેના સમયગાળાનો સરેરાશ પ્રક્રિયા વેગ ગણો.

4.9 એક પ્રક્રિયા Aના સંદર્ભમાં પ્રથમ ક્રમની છે અને Bના સંદર્ભમાં દ્વિતીય ક્રમની છે :

(i) વિકલનીય વેગ સમીકરણ લખો.

(ii) Bની સાંદ્રતા ત્રણ ગણી વધારવામાં આવે, તો વેગ કેવી રીતે અસર પામશે ?

(iii) જો A અને B બંનેની સાંદ્રતા બમણી કરવામાં આવે, તો વેગ કેવી રીતે અસર પામશે ?

4.10 A અને B વચ્ચેની પ્રક્રિયામાં પ્રારંભિક પ્રક્રિયા વેગ (r_0) A અને Bની જુદી જુદી સાંદ્રતાએ માપવામાં આવ્યા હતા. જે નીચે આપેલા છે :

A/mol L^{-1}	0.20	0.20	0.40
B/mol L^{-1}	0.30	0.10	0.05
r_0 / mol$L^{-1}s^{-1}$	5.7×10^{-5}	5.07×10^{-5}	1.43×10^{-4}

A અને Bના સંદર્ભમાં પ્રક્રિયા ક્રમ શું હશે ?

4.11 $2A + B \rightarrow C + D$ પ્રક્રિયાના ગતિકી અભ્યાસ દરમિયાન નીચેના પરિણામો મળ્યાં છે :

પ્રયોગ	[A]/mol L^{-1}	[B] mol L^{-1}	Dની બનાવટનો પ્રારંભિક વેગ/mol L^{-1} min^{-1}
I	0.1	0.1	6.0×10^{-3}
II	0.3	0.2	7.2×10^{-2}
III	0.3	0.4	2.88×10^{-1}
IV	0.4	0.1	2.40×10^{-2}

પ્રક્રિયાનો વેગ નિયમ અને વેગ અચળાંક નક્કી કરો.

4.12 A અને B વચ્ચેની પ્રક્રિયા Aના સંદર્ભમાં પ્રથમ ક્રમની છે અને Bના સંદર્ભમાં શૂન્ય ક્રમની છે. નીચેના કોષ્ટકમાં ખાલી જગ્યાની પૂર્તિ કરો :

પ્રયોગ	[A]/mol L^{-1}	B/mol L^{-1}	પ્રારંભિક વેગ / mol $L^{-1}min^{-1}$
I	0.1	0.1	2.0×10^{-2}
II	-	0.2	4.0×10^{-2}
III	0.4	0.4	-
IV	-	0.2	2.0×10^{-2}

4.13 પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાના તેમના નીચે આપેલા વેગ અચળાંક પરથી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાના અર્ધ-આયુષ્ય (સમય) ગણો :

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

4.14 ^{14}C નો રેડિયોએક્ટિવ ક્ષયનો અર્ધઆયુષ્ય સમય 5730 વર્ષ છે. એક પુરાતાત્ત્વિક કૃત્રિમવસ્તુ (artifact) જે જીવીત વૃક્ષમાં મળેલા ^{14}Cના માત્ર 80 % કાષ્ટ ધરાવે છે. નમૂનાનું આયુષ્ય (ઉંમર) અંદાજો.

4.15 N_2O_5ના વાયુમય કલામાં 318 K તાપમાને વિઘટનની [$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$] પ્રાયોગિક માહિતી નીચે આપેલ છે :

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

(i) [N_2O_5] વિરુદ્ધ *t* આલેખ દોરો.

(ii) પ્રક્રિયા માટેનો અર્ધઆયુષ્ય સમય શોધો.

(iii) log [N_2O_5] અને *t* વચ્ચેનો આલેખ દોરો.

(iv) વેગ નિયમ શું હશે ?

(v) વેગ અચળાંક ગણો.

(vi) k ઉપરથી અર્ધઆયુષ્ય સમય ગણો અને (ii) સાથે સરખાવો.

4.16 પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે વેગ અચળાંક 60 s^{-1} છે. પ્રક્રિયકની પ્રારંભિક સાંદ્રતાથી તેના $\frac{1}{6}$ ભાગના મૂલ્ય જેટલી સાંદ્રતા ઘટીને થવા માટે તે કેટલો સમય લેશે ?

4.17 કેન્દ્રિય વિસ્ફોટન દરમિયાન નીપજોમાંની એક ^{90}Sr છે જેનું અર્ધઆયુષ્ય 28.1 વર્ષ છે. જો તે જ સમયે તાજા જન્મેલા બાળકનાં હાડકાંમાં 1 μg ^{90}Sr કેલ્શિયમને બદલે શોષાયેલ હોય, તો તે બાળકમાં જો બીજી કોઈ ચયાપચયની ક્રિયાથી ^{90}Sr ગુમાવાયું ન હોય, તો 10 વર્ષ અને 60 વર્ષના અંતે તેના શરીરમાં કેટલું ^{90}Sr રહ્યું હશે ?

4.18 પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે દર્શાવો કે 99 % પ્રક્રિયા પૂર્ણ થવા માટે જરૂરી સમય પ્રક્રિયા 90 % પૂરી થવા માટે જરૂરી સમય કરતાં બમણો છે.

4.19 એક પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા 30 % વિઘટન માટે 40 min લે છે. $t_{1/2}$ ગણો.

4.20 એઝોઆઇસોપ્રોપેનનું હેક્ઝેન અને નાઇટ્રોજનમાં વિઘટન 543 K તાપમાને કરવામાં આવે છે. માહિતી નીચે પ્રમાણે મળેલી છે :

t (sec)	P (mmHg)
0	35.0
360	54.0
720	63.0

વેગ અચળાંક ગણો.

4.21 અચળ કદે પ્રથમ ક્રમની SO_2Cl_2ની વિઘટન પ્રક્રિયા $SO_2Cl_2(g) \rightarrow SO_2(g) + Cl_2(g)$ દરમિયાન નીચેની માહિતી મળેલી છે :

પ્રયોગ	સમય/s^{-1}	કુલ દબાણ/atm
1	0	0.5
2	100	0.6

જો કુલ દબાણ 0.65 atm હોય, તો પ્રક્રિયાનો વેગ ગણો.

4.22 N_2O_5ના વિઘટનના વેગ અચળાંક જુદા જુદા તાપમાને નીચે આપેલા છે :

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

ln k અને 1/T વચ્ચે આલેખ દોરો અને A અને E_aના મૂલ્યો ગણો. 30 °C અને 50 °C તાપમાને વેગ અચળાંકનું પ્રાક્કથન કરો.

4.23 546 K તાપમાને હાઇડ્રોકાર્બનના વિઘટનનો વેગ અચળાંક 2.418×10^{-5} s^{-1} છે. જો સક્રિયકરણ ઊર્જા 179.9 kJ/mol હોય, તો પૂર્વઘાતાંક (pre exponential) અવયવ(factor)નું મૂલ્ય કેટલું હશે ?

4.24 કોઈ પ્રક્રિયા A $\rightarrow$ નીપજ તરીકે ગણો જેનો $k = 2.0 \times 10^{-2}$ s^{-1} છે. જો Aની પ્રારંભિક સાંદ્રતા 1.0 mol L^{-1} હોય, તો 100 s પછી Aની શેષ સાંદ્રતા ગણો.

4.25 સુક્રોઝ એસિડિક દ્રાવણમાં ગ્લુકોઝ અને ફ્રુક્ટોઝમાં પ્રથમ ક્રમ વેગ નિયમ પ્રમાણે વિઘટન પામે છે. જેનો $t_{1/2} = 3.00$ કલાક છે. 8 કલાક પછી સુક્રોઝના નમૂનાનો કેટલો અંશ શેષ રહ્યો હશે ?

4.26 હાઇડ્રોકાર્બનનું વિઘટન નીચેના સમીકરણને અનુસરે છે.

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

E_aની ગણતરી કરો.

4.27 H_2O_2ના પ્રથમ ક્રમ પ્રમાણે વિઘટનનો વેગ અચળાંક નીચેના સમીકરણ દ્વારા દર્શાવી શકાય.

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

આ પ્રક્રિયા માટે E_a ગણો અને કયા તાપમાને તેનું અર્ધ આયુષ્ય 256 મિનિટ થશે ?

4.28 Aનું નીપજોમાં વિઘટનમાં 10° C તાપમાને kનું મૂલ્ય 4.5×10^3 s^{-1} દર્શાવે છે અને સક્રિયકરણ ઊર્જા 60kJ mol^{-1} દર્શાવે છે. કયા તાપમાને kનું મૂલ્ય 1.5×10^4 s^{-1} થશે ?

4.29 298 K તાપમાને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાને 10 % પૂર્ણ થવા જરૂરી સમય 308 K તાપમાને તે જ પ્રક્રિયાને 25 % પૂર્ણ થવા માટે લાગતા સમય જેટલો જ છે. જો Aનું મૂલ્ય $4 \times 10^{10} s^{-1}$ હોય, તો 318 K તાપમાને k અને E_a ગણો.

4.30 એક પ્રક્રિયાનો વેગ તાપમાન 293 K થી 313 K વધારતાં ચાર ગણો થાય છે. પ્રક્રિયાનો સક્રિયકરણ ઊર્જા ગણો, એમ ધારીને કે તે તાપમાન સાથે બદલાતી નથી.

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

4.1 $r_{av} = 6.66 \times 10^{-6}$ Ms^{-1}

4.2 પ્રક્રિયાનો વેગ = Aનો અદશ્ય થવાનો વેગ = 0.005 mol $lite^{-1}min^{-1}$

4.3 પ્રક્રિયાનો ક્રમ 2.5 છે.

4.4 $X \rightarrow Y$

વેગ $= k [X]^2$

વેગ 9 ગણો વધશે.

4.5 $t = 444$ s

4.6 1.925×10^{-4} s^{-1}

4.8 $E_a = 52.987$ $kJmol^{-1}$

4.9 1.471×10^{-19}