એકમ K kg mol^{-1} છે. કેટલાંક જ્ઞાત દ્રાવકોના K_f ના મૂલ્યોની યાદી કોષ્ટક 2.3માં બનાવી છે.

જો w_1 ગ્રામ દ્રાવકમાં M_2 મોલર દળ ધરાવતા દ્રાવ્યના w_2 ગ્રામ ઓગાળતા દ્રાવકના ઠારબિંદુ અવનયન ΔT_f છે, તો દ્રાવ્યની મોલાલિટી સમીકરણ (2.31) પ્રમાણે દર્શાવી શકાય.

$$m = \frac{w_2 / M_2}{w_1 / 1000} \tag{2.31}$$

મોલાલિટીનું આ મૂલ્ય સમીકરણ (2.34)માં મૂકતાં આપણને મળશે.

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times w_2 / M_2}{w_1 / 1000}$$

$$\Delta T_f = \frac{K_f \times w_2 \times 1000}{M_2 \times w_1} \tag{2.35}$$

$$M_2 = \frac{K_f \times w_2 \times 1000}{\Delta T_f \times w_1} \tag{2.36}$$

આમ દ્રાવ્યનું મોલર દળ નક્કી કરવા માટે આપણે w_1, w_2 અને ΔT_f રાશિઓ અને મોલલ ઠારબિંદુ અવનયન અચળાંક જાણવા જોઈએ.

K_f અને K_bના મૂલ્યો જે દ્રાવકના સ્વભાવ પર આધાર રાખે છે તેને નીચેના સંબંધોથી મેળવી શકાય (ખાત્રી કરી શકાય).

$$K_f = \frac{R \times M_1 \times T_f^2}{1000 \times \Delta_{fus} H} \tag{2.37}$$

$$K_b = \frac{R \times M_1 \times T_b^2}{1000 \times \Delta_{vap} H} \tag{2.38}$$

અહીંયા સંજ્ઞાઓ R અને M_1 અનુક્રમે વાયુ અચળાંક અને દ્રાવકનું આણ્વીય દળ દર્શાવે છે. T_f અને T_b અનુક્રમે દ્રાવકના ઠારબિંદુ અને ઉત્કલનબિંદુ કેલ્વિનમાં દર્શાવે છે. વળી, $\Delta_{fus}H$ અને $\Delta_{vap}H$ અનુક્રમે દ્રાવકની ગલન એન્થાલ્પી અને બાષ્પન એન્થાલ્પી દર્શાવે છે.

કોષ્ટક 2.3 : કેટલાક દ્રાવકો માટે મોલલ ઉત્કલનબિંદુ ઉન્નયન અચળાંક અને મોલલ ઠારબિંદુ અવનયન અચળાંક

દ્રાવક	ઉત્કલનબિંદુ/K	K_b/K kg mol^{-1}	ઠારબિંદુ/K	K_f/K kg mol^{-1}
પાણી	373.15	0.52	273.0	1.86
ઈથેનોલ	351.5	1.20	155.7	1.99
સાયક્લોહેક્ઝન	353.74	2.79	279.55	20.00
બેન્ઝિન	353.3	2.53	278.6	5.12
ક્લોરોફૉર્મ	334.4	3.63	209.6	4.79
કાર્બન ટેટ્રાક્લોરાઈડ	350.0	5.03	250.5	31.8
કાર્બન ડાયસલ્ફાઈડ	319.4	2.34	164.2	3.83
ડાયઈથાઈલ ઈથર	307.8	2.02	156.9	1.79
એસિટિક એસિડ	391.1	2.93	290.0	3.90

કોયડો 2.9 45 g ઈથીલીન ગ્લાયકોલ ($C_2H_6O_2$) 600 g પાણી સાથે મિશ્ર કરવામાં આવ્યું. (a) ઠારબિંદુ અવનયન અને (b) દ્રાવણનું ઠારબિંદુ ગણો.

ઉકેલ : ઠારબિંદુમાં અવનયન મોલાલિટી સાથે સંબંધિત છે માટે, ઈથીલીન ગ્લાયકોલના સંદર્ભમાં દ્રાવણની મોલાલિટી

$$= \frac{\text{ઈથીલીન ગ્લાયકોલના મોલ}}{\text{પાણીનું કિલોગ્રામમાં દળ}}$$

$$\text{ઈથીલીન ગ્લાયકોલના મોલ} = \frac{45\ \text{g}}{62\ \text{g mol}^{-1}} = 0.73\ \text{mol}$$

$$\text{પાણીનું દળ kgમાં} = \frac{600\ \text{g}}{1000\ \text{g kg}^{-1}} = 0.6\ \text{kg}$$

$$\text{તેથી ઈથીલીન ગ્લાયકોલની મોલાલિટી} = \frac{0.73\ \text{mol}}{0.60\ \text{kg}} = 1.2\ \text{mol kg}^{-1}$$

આથી, ઠારબિંદુ અવનયન $\Delta T_f = 1.86\ \text{K kg mol}^{-1} \times 1.2\ \text{mol kg}^{-1} = 2.2\ \text{K}$

જલીય દ્રાવણનું ઠારબિંદુ = 273.15 K - 2.2 K = 270.95 K

કોયડો 2.10 1.0 g અવિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવ્ય જે 50 g બેન્ઝિનમાં ઓગાળેલ છે તે બેન્ઝિનના ઠારબિંદુમાં 0.40 Kનો ઘટાડો દર્શાવે છે. બેન્ઝિનનો ઠારબિંદુ અવનયન અચળાંક 5.12 K kg mol^{-1} છે. દ્રાવ્યનું મોલર દળ ગણો.

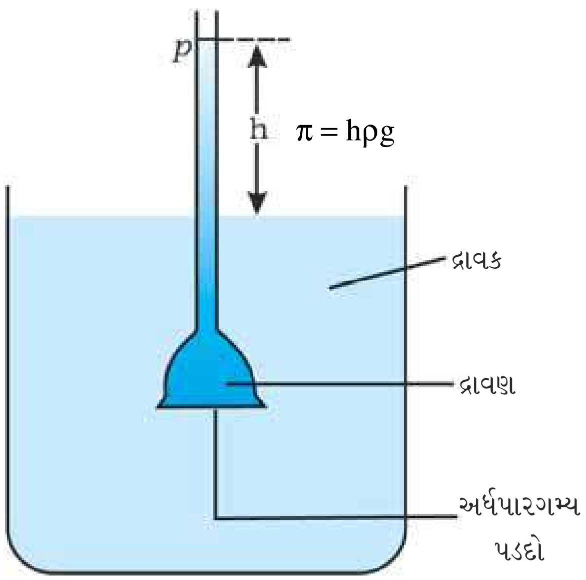
ઉકેલ : સમીકરણ (2.36)માં સમાવિષ્ટ જુદા જુદા પર્યાયોના મૂલ્યો મૂકતાં.

$$M_2 = \frac{5.12\ \text{K kg mol}^{-1} \times 1.00\ \text{g} \times 1000\ \text{g kg}^{-1}}{0.40 \times 50\ \text{g}} = 256\ \text{g mol}^{-1}$$

આમ, દ્રાવ્યનું મોલર દળ = 256 g mol^{-1}

2.6.4 અભિસરણ (પરાસરણ) અને અભિસરણ દબાણ (Osmosis and Osmotic Pressure)

આપણે ઘણી પરિઘટનાઓ કુદરતમાં અને ઘરમાં જોઈએ છીએ. ઉદાહરણ તરીકે, કાચી કેરી જ્યારે બ્રાઈન(ક્ષારનું પાણી)માં આથીએ (pickling) છીએ ત્યારે, તે સંકોચાઈ (shrived) જાય છે; કરમાયેલા (wilted) ફૂલો તાજા પાણીમાં મૂકવામાં આવે, તો નવજીવન પ્રાપ્ત (revived) થાય છે, લોહીના કોષને ક્ષારીય પાણીમાં મૂકવામાં આવે ત્યારે ક્ષીણ થઈ જાય છે (collapsed) વગેરે. આ આપણે આ બધી પ્રક્રિયાઓમાં જોઈએ તો તે બધામાં એક સામાન્ય વસ્તુ મળે છે અને તે છે કે આ બધા જ પદાર્થો પડદાથી (membrane) બંધિત હોય છે. આ પડદા પ્રાણીજ અથવા વનસ્પતિજ ઉદ્‌ગમમાંથી હોઈ શકે છે અને આવા જ કુદરતી પડદા જેવા કે ભૂંડનું મૂત્રાશય (bladder) અથવા પાર્ચમેન્ટ અથવા સાંશ્લેષિક જેવા કે સેલોફેન પણ હોય છે. આ પડદા સતત (સળંગ) શીટ (sheet) અથવા ફિલ્મ (film) જેવા દેખાય છે. આમ છતાં પણ તે એવી જાળીદાર રચના ધરાવે છે જે ઉપસૂક્ષ્મીય (submicroscopic) કાણાં

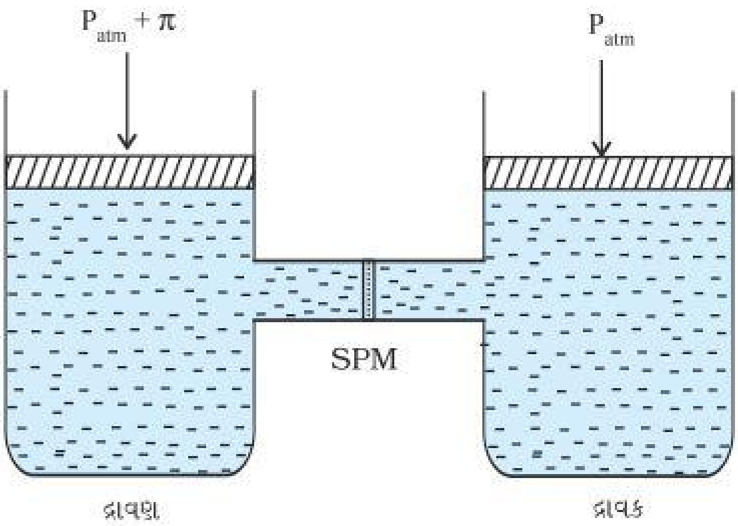


આકૃતિ 2.9 : દ્રાવકના અભિસરણને કારણે દ્રાવણનું સ્તર થીસલ ગળણીમાં ઊંચે ચઢે છે.

અથવા છિદ્રો ધરાવે છે. પાણી જેવા દ્રાવકના નાના અણુ એમની આરપાર પસાર થાય છે પણ દ્રાવ્ય જેવા પદાર્થના અણુઓ અટકી જાય છે. આ પ્રકારના ગુણધર્મો ધરાવતા પડદા *અર્ધપારગમ્ય પડદા* (Semipermrable membrane - SPM) તરીકે ઓળખાય છે.

એમ ધારો કે માત્ર દ્રાવકમાંના અણુઓ આવા અર્ધપારગમ્ય પડદામાંથી પસાર થઈ શકે છે. જો આવા પડદાને દ્રાવક અને દ્રાવણની વચ્ચે આકૃતિ 2.9માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે મૂકવામાં આવે તો દ્રાવકના અણુ પડદામાંથી શુદ્ધ દ્રાવકથી દ્રાવણ તરફ વહે છે **દ્રાવકના પ્રવાહની આ પ્રક્રિયા(પ્રક્રમ)ને અભિસરણ કહે છે.**

આ પ્રવાહ સંતુલન પ્રાપ્ત થશે ત્યાં સુધી ચાલુ રહેશે. જો દ્રાવણ પર કેટલુક વધારાનું દબાણ લાગુ પાડવામાં આવે તો દ્રાવકના પ્રવાહને અર્ધપારગમ્ય પડદામાંથી પોતાની તરફથી દ્રાવણ તરફ પસાર થતો રોકી શકાય છે. **આ દબાણ જે દ્રાવકના પ્રવાહને રોકે છે. તેને દ્રાવણનું અભિસરણ દબાણ કહે છે.** મંદ દ્રાવણમાંથી સાંદ્ર દ્રાવણ તરફ દ્રાવકનો પ્રવાહ અભિસરણને કારણે હોય છે. અગત્યનો મુદ્દો જે ધ્યાનમાં રાખવા જેવો છે તે એ છે કે દ્રાવક કણો હંમેશાં દ્રાવણની ઓછી સાંદ્રતાથી વધારે સાંદ્રતા તરફ વહે છે. અભિસરણ દબાણ દ્રાવણની સાંદ્રતા પર આધાર રાખે છે તેમ જણાયું છે.



આકૃતિ 2.10 : અભિસરણ દબાણ એટલે કે દ્રાવકની બાજુ પરથી દ્રાવણની બાજુ તરફ દ્રાવકના કણોને જતાં રોકવા માટે લાગુ પાડવું પડતું દબાણ

દ્રાવણનું અભિસરણ દબાણ એ વધારાનું દબાણ છે જે અભિસરણ અટકાવવા દ્રાવણ પર લગાડાય છે, એટલે કે દ્રાવકના અણુને દ્રાવણના અણુ તરફ જતા રોકવા માટે લાગુ પાડવું પડે છે. આ આકૃતિ 2.10માં નિર્દેશિત કરેલ છે. અભિસરણ દબાણ સંખ્યાત્મક ગુણધર્મ છે કારણ કે તે દ્રાવ્ય કણોની સંખ્યા પર આધાર રાખે છે નહીં કે તે કણોની ઓળખ (identity). મંદ દ્રાવણો માટે પ્રાયોગિક રીતે એમ જણાયું છે કે **અભિસરણ દબાણ આપેલ તાપમાને દ્રાવણની મોલારિટી, Cને સમપ્રમાણ છે.** આથી,

$$\pi = CRT \tag{2.39}$$

અહીંયા π અભિસરણ દબાણ છે અને R વાયુ અચળાંક છે.

$$\pi = (n_2/V)\ RT \tag{2.40}$$

અહીંયા, V દ્રાવ્યના n_2 મોલ ઓગાળેલ દ્રાવણનું કદ છે. જો અણુભાર M_2 ધરાવતા દ્રાવ્યના w_2 ગ્રામ દ્રાવ્ય દ્રાવણમાં હાજર હોય, તો $n_2 = w_2 / M_2$ અને આપણે લખી શકીએ.

$$\pi V = \frac{w_2 RT}{M_2} \tag{2.41}$$

અથવા $$M_2 = \frac{w_2 RT}{\pi V} \tag{2.42}$$

આમ, રાશિઓ w_2, T, π અને V જાણીએ તો દ્રાવ્યનું મોલર દળ ગણી શકીએ.

અભિસરણ દબાણનું માપન દ્રાવ્યનું મોલર દળ નક્કી કરવાની બીજી રીત પૂરી પાડે છે. આ પદ્ધતિ વિશાળરૂપે પ્રોટીન, પોલિમર અને બીજા બૃહદઅણુ

(macromolecules)ના મોલર દળ નક્કી કરવા ઉપયોગમાં લેવાય છે. અભિસરણ પદ્ધતિ બીજી પદ્ધતિઓ કરતાં લાભદાયી છે કારણ કે ઓરડાના તાપમાનની આસપાસ દબાણનું માપન અને મોલાલિટીને બદલે દ્રાવણની મોલારિટીનો ઉપયોગ થાય છે. અન્ય સંખ્યાત્મક ગુણધર્મોની સરખામણીમાં ઘણા મંદ દ્રાવણ માટે તેની માત્રા ઘણી મોટી છે. દ્રાવ્યના મોલર દળ નક્કી કરવામાં અભિસરણ દબાણ પદ્ધતિ ખાસ કરીને જૈવઅણુઓ જે ઊંચા તાપમાને સ્થાયી હોતા નથી અને પોલિમર જેમની દ્રાવ્યતા ઘણી ઓછી હોય છે તેમને માટે વધુ ઉપયોગી છે.

આપેલ તાપમાને સરખા અભિસરણ દબાણ ધરાવતા બે દ્રાવણોને **સમઅભિસારી(isotonic)** દ્રાવણો કહે છે. આવા દ્રાવણોને જ્યારે અર્ધપારગમ્ય પડદા વડે અલગ કરવામાં આવે છે ત્યારે તેમની વચ્ચે અભિસરણ થતું નથી. ઉદાહરણ તરીકે, લોહીના કોષમાં રહેલાં દ્રાવક સાથે સંકળાયેલ અભિસરણ દબાણ 0.9 % (દળ/કદ) સોડિયમ ક્લોરાઇડના દ્રાવણ જેને સામાન્ય (normal) ક્ષારીય (saline) દ્રાવણ કહે છે તેના જેટલું હોય છે. આથી તેને નસમાં સીધું જ દાખલ કરવામાં સલામત છે. બીજી બાજુ, જો આપણે લોહીના કોષને 0.9 % (દળ/કદ) કરતાં વધુ સોડિયમ ક્લોરાઇડ ધરાવતા દ્રાવણમાં મૂકીએ તો પાણી કોષની બહાર નીકળી જાય અને કોષ સંકોચાવા માંડે. આવા દ્રાવણને **અતિઅભિસારી (hypertonic)** કહે છે. જો ક્ષારની સાંદ્રતા 0.9 % (દળ/કદ)થી ઓછી હોય તો, દ્રાવણને **અલ્પઅભિસારી (hypotonic)** કહે છે. આ કિસ્સામાં જો કોષ આ દ્રાવણમાં મૂકવામાં આવે તો પાણી કોષની અંદર વહે છે અને કોષ ફૂલે છે (swells).

કોયડો 2.11 પ્રોટીનનું 200 cm^3 જલીય દ્રાવણ 1.26 g પ્રોટીન ધરાવે છે 300 K તાપમાને આવા દ્રાવણનું અભિસરણ દબાણ 2.57×10^{-3} bar જણાયું છે. પ્રોટીનનું મોલર દળ ગણો.

ઉકેલ : આપણને જાણીતી રાશિઓ નીચે પ્રમાણે છે.

$\pi = 2.57 \times 10^{-3}$ bar, V = 200 cm^3 = 0.200 લિટર

T = 300 K, R = 0.083 L bar mol^{-1} K^{-1}

સમીકરણ 2.42માં આ મૂલ્યો મૂકતાં.

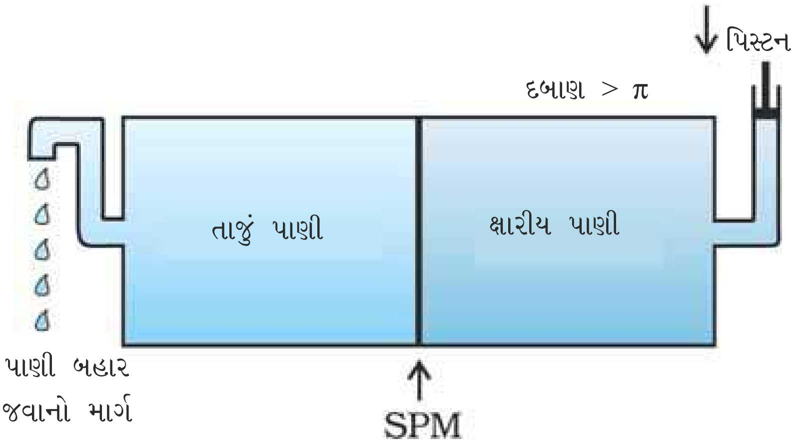
$$M_2 = \frac{1.26\ g \times 0.083\ L\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1} \times 300\ K}{2.57 \times 10^{-3}\ bar \times 0.200\ L} = 61,022\ g\ mol^{-1}$$

આ વિભાગની શરૂઆતમાં નિર્દેશ કરેલી પરિઘટના અભિસરણના આધારે સમજાવી શકાય. ક્ષારના દ્રાવણમાં આથેલી કાચી કેરી અભિસરણને કારણે પાણી ગુમાવે છે અને પાણીમાં સંકોચાઈ જાય છે. કરમાયેલા ફૂલ જ્યારે તાજા પાણીમાં મૂકવામાં આવે છે ત્યારે નવપલ્લિત થાય છે. ગાજર કે જે પાણી ગુમાવવાને કારણે નરમ પડી ગયું હોય છે તેને પાણીમાં રાખતાં ફરી પાછું કડક થઈ જાય છે. તેના કોષમાં અભિસરણ દ્વારા પાણી દાખલ થશે. 0.9 % (દળ/કદ)થી ઓછો ક્ષાર ધરાવતા દ્રાવણમાં મૂકવામાં આવે તો લોહીના કોષ તેમનામાં અભિસરણથી પાણી દાખલ થવાને કારણે ફૂલે છે. જે લોકો વધુ પડતું મીઠું અથવા ખારા પદાર્થો ખાય છે તેઓ તેમની માંસપેશીઓમાં અને આંતરકોષીય જગ્યાઓમાં અભિસરણને કારણે પાણી જળવાઈ રહેવાનો અનુભવ કરે છે. પરિણમતી જાડાઈ અથવા ફુલાવાને **શોથ (edema)** કહે

છે. જમીનમાંથી પાણીનું વૃક્ષના મૂળમાં જવું અને ત્યારબાદ વૃક્ષના ઉપરના ભાગમાં જવું તે અંશતઃ રીતે અભિસરણને કારણે હોય છે. ક્ષારથી માંસનું પરિરક્ષણ અને ફળોમાં ખાંડ ઉમેરવાથી તે બૅક્ટેરિયાની અસર સામે રક્ષણ આપે છે. અભિસરણ પ્રક્રિયાની મારફતે ક્ષાર લગાડેલ માંસ અથવા શર્કરારસિત ફળો (candid fruits) પાણી ગુમાવે છે, અને સંકોચાઈ જાય છે અને મરી જાય છે.

2.6.5 પ્રતિ અભિસરણ (Reverse Osmosis) અને પાણીનું શુદ્ધીકરણ

જો દ્રાવણની બાજુ પર અભિસરણ દબાણ કરતાં વધારે દબાણ લાગુ પાડવામાં આવે તો અભિસરણની દિશા ઊલટાવી (Reverse) શકાય છે એટલે કે, હવે શુદ્ધ દ્રાવક દ્રાવણમાંથી અર્ધપારગમ્ય પડદા મારફત બહાર વહે છે. આ પરિઘટનાને પ્રતિ (પ્રતીપ) અભિસરણ કહે છે અને તેની ઘણી જ વ્યહવારિક ઉપયોગિતા છે પ્રતિ અભિસરણ દરિયાઈ પાણીમાંથી ક્ષાર દૂર કરવા માટે વપરાય છે. આ પ્રક્રમ માટે આકૃતિ 2.11માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે આયોજન ગોઠવી શકાય છે. જ્યારે અભિસરણ દબાણ કરતાં વધારે દબાણ લાગુ પાડવામાં આવે છે ત્યારે દરિયાના પાણીમાંથી શુદ્ધ પાણી અર્ધપારગમ્ય પડદા દ્વારા નીચોવાઈ (squeeze) જાય છે. આ હેતુ માટે પોલિમર પડદાની અનેક જાતો પ્રાપ્ય છે.



આકૃતિ 2.11 : દ્રાવણને અભિસરણ દબાણ કરતાં વધારે દબાણ લાગુ પાડવામાં આવે છે ત્યારે પ્રતિ અભિસરણ થાય છે.

પ્રતિ અભિસરણ માટે ઘણું ઊંચું દબાણ જરૂરી હોય છે. સામાન્ય રીતે વપરાતો છિદ્રાળુ પડદો યોગ્ય આધાર પર ગોઠવેલ સેલ્યુલોઝ એસિટેટની ફિલ્મ હોય છે. સેલ્યુલોઝ પાણી માટે પારગમ્ય છે પણ અશુદ્ધિઓ અને દરિયાના પાણીમાં રહેલા ક્ષાર માટે બિનપારગમ્ય (અપારગમ્ય) હોય છે. હાલના સમયમાં ઘણા દેશો તેમના પીવાના પાણીની જરૂરિયાતને પહોંચી વળવા બિનક્ષારીયકરણ પ્લાન્ટનો ઉપયોગ કરે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

2.9 298 K તાપમાને શુદ્ધ પાણીનું બાષ્પદબાણ 23.8 mm Hg છે. 50 g યૂરિયા (NH_2CONH_2) 850 g પાણીમાં ઓગાળેલ છે. આ દ્રાવણ માટે પાણીનું બાષ્પદબાણ અને તેનો સાપેક્ષ ઘટાડો ગણો.

2.10 750 mm Hg દબાણે પાણીનું ઉત્કલનબિંદુ 99.63 ^{0}C છે. 500 g પાણીમાં કેટલો સુકોઝ ઉમેરવો જોઈએ કે જેથી તે 100 ^{0}C તાપમાને ઉકળે ?

2.11 75 g એસિટિક ઍસિડમાં ઉમેરવા પડતા એસ્કોર્બિક ઍસિડ(વિટામિન C, $C_6H_8O_6$)નું દળ ગણો જેથી તેનું ગલનબિંદુ 1.5 ^{0}C જેટલું ઘટાડી શકાય ? K_f = 3.9 K kg mol^{-1}

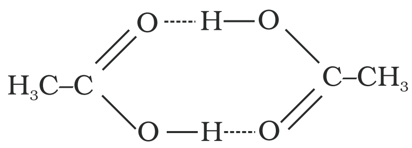
2.12 37 ^{0}C તાપમાને 450 mL પાણીમાં 185,000 મોલર દળ ધરાવતા એક પોલિમરના 1.0 gને ઉમેરીને બનાવેલા દ્રાવણનું અભિસરણ દબાણ ગણો.

2.7 અસામાન્ય મોલર દળ (Abnormal Molar Masses)

આપણે જાણીએ છીએ કે આયનીય સંયોજનોને પાણીમાં ઓગાળીએ ત્યારે ધનાયન અને ઋણાયનમાં વિયોજીત થાય છે. ઉદાહરણ તરીકે, જો આપણે KClનો એક મોલ (74.5 g) પાણીમાં ઓગાળીએ તો આપણે K^+ અને Cl^- દરેક આયનના એક મોલ મુક્ત થયાની આશા રાખી શકીએ. જો આ પ્રમાણે બને તો દ્રાવણમાં બે મોલ કણો થશે. જો આપણે આંતરઆયનીય આકર્ષણને ધ્યાનમાં ન લઈએ, તો એક મોલ KCl એક kg પાણીના ઉત્કલનબિંદુનો વધારો 2×0.52 K = 1.04 K કરશે. જો આપણે

વિયોજન અંશ વિશે જાણતા હોઈએ નહિ તો આપણે એવા તારણ તરફ દોરાઈશું કે 2 મોલ કણનું વજન 74.5 g છે અને એક મોલ KClનું દળ 37.25 g થશે. આ એ નિયમને પ્રકાશમાં લાવે છે કે જ્યારે દ્રાવ્યનું આયનમાં વિયોજન થતું હોય ત્યારે પ્રાયોગિક રીતે નક્કી કરેલ મોલર દળ હંમેશાં તેના સાચા મૂલ્ય કરતાં ઓછું હોય છે.

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2$$



ઈથેનોઇક ઍસિડ(એસિટિક ઍસિડ)ના અણુઓ બેન્ઝિનમાં હાઇડ્રોજન બંધને કારણે દ્વિઅણુ તરીકે હોય છે. આવું સામાન્ય રીતે નીચા પરાવૈદ્યુત અચળાંક (dielectric constant) ધરાવતા દ્રાવકમાં બને છે. આ કિસ્સામાં દ્વિતીયકરણ(dimerisation)ને કારણે કણોની સંખ્યા ઘટે છે. અણુઓનું સુયોજન (association) નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય.

નિર્વિવાદ રીતે એમ કહી શકાય કે, જો ઈથેનોઇક ઍસિડના બધા જ અણુઓ બેન્ઝિનમાં સુયોજીત થાય તો, ઈથેનોઇક ઍસિડ માટે ΔT_b અથવા ΔT_f સામાન્ય મૂલ્યથી અડધું થશે. આ ΔT_b અથવા ΔT_fના આધારે ગણેલા મોલર દળ અપેક્ષિત મૂલ્ય કરતાં બમણા મળશે. આવું મોલર દળ એટલે કે અપેક્ષિત અથવા સામાન્ય મૂલ્ય કરતાં ઓછું અથવા વધારે મૂલ્યને **અસામાન્ય મોલર દળ** કહે છે.

1880માં વૉન્ટ હોફે (van't Hoff) એક અવયવ દાખલ કર્યો જે વૉન્ટ હોફ અવયવ (i) તરીકે ઓળખાય છે અને તે સુયોજન કે વિયોજનની માત્રા વિશે ખુલાસો આપે છે. આથી તે અવયવને આ પ્રમાણે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય.

$$i = \frac{\text{સામાન્ય મોલર દળ}}{\text{અસામાન્ય મોલર દળ}}$$

$$= \frac{\text{અવલોકિત સંખ્યાત્મક ગુણધર્મ}}{\text{ગણતરી કરેલ સંખ્યાત્મક ગુણધર્મ}}$$

$$= \frac{\text{સુયોજન / વિયોજન પછીના કણોના મોલની કુલ સંખ્યા}}{\text{સુયોજન / વિયોજન અગાઉના કણોના મોલની કુલ સંખ્યા}}$$

અહીંયા અસામાન્ય મોલર દળ પ્રાયોગિક રીતે નક્કી કરેલું મોલર દળ હોય છે અને ગણતરી કરેલ **સંખ્યાત્મક ગુણધર્મ** અબાષ્પશીલ દ્રાવ્ય સુયોજન અથવા વિયોજન પામ્યો નથી એમ ધારીને ગણવામાં આવે છે. સુયોજનના કિસ્સામાં iનું મૂલ્ય એક કરતાં ઓછું હોય છે અને વિયોજન માટે એક કરતાં વધારે હોય છે. ઉદાહરણ તરીકે, જલીય KCl દ્રાવણ માટે iનું મૂલ્ય 2ની નજીક હોય છે જ્યારે બેન્ઝિનમાં ઈથેનોઇક ઍસિડ માટે લગભગ 0.5 હોય છે.

વૉન્ટ હૉફ અવયવનો સંખ્યાત્મક ગુણધર્મો માટેના સમીકરણમાં સમાવેશ કરીએ, તો નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = i\frac{n_2}{n_1}$$

ઉત્કલનબિંદુનું ઉન્નયન, $\Delta T_b = i\ K_b\ m$

ઠારબિંદુનું અવનયન, $\Delta T_f = i\ K_f\ m$

દ્રાવણનું અભિસરણ દબાણ, $\pi = i\ n_2RT / V$

કોષ્ટક 2.4માં કેટલાક પ્રબળ વિદ્યુત વિભાજ્યોના વૉન્ટ હોફ અવયન i દર્શાવ્યા છે. KCl, NaCl, $MgSO_4$ માટે જેમ દ્રાવણ વધુ મંદ બને ત્યારે i લગભગ 2ની નજીક પહોંચે છે. અપેક્ષા પ્રમાણે K_2SO_4 માટે iનું મૂલ્ય 3ની નજીક મળે છે.

કોષ્ટક 2.4 : NaCl, KCl, $MgSO_4$ અને K_2SO_4 માટે જુદી જુદી સાંદ્રતાએ વૉન્ટ હોફ અવયવ iના મૂલ્યો

ક્ષાર	*iના મૂલ્યો			દ્રાવ્યના સંપૂર્ણ વિયોજન માટે વૉન્ટ હોફ અવયવ i
	0.1 m	0.01m	0.001 m	
NaCl	1.87	1.94	1.97	2.00
KCl	1.85	1.94	1.98	2.00
$MgSO_4$	1.21	1.53	1.82	2.00
K_2SO_4	2.32	2.70	2.84	3.00

* અપૂર્ણ વિયોજન માટે i મૂલ્યો રજૂ કરે છે.

કોયડો 2.12 25 g બેન્ઝિનમાં ઓગાળેલ 2 g બેન્ઝોઇક ઍસિડ (C_6H_5COOH), ઠારબિંદુમાં અવનયન બરાબર 1.62 K દર્શાવે છે. બેન્ઝિન માટે મોલલ અવનયન અચળાંક 4.9 K kg mol^{-1} છે. જો ઍસિડ દ્રાવણમાં દ્વિઅણુ બનાવતો હોય તો ઍસિડનું કેટલા ટકા સુયોજન થયેલું હશે ?

ઉકેલ આપેલ રાશિઓ છે $w_2 = 2$ g, $K_f = 4.9$ K kg mol^{-1}, $w_1 = 25$ g, $\Delta T_f = 1.62$ K

સમીકરણ (2.36)માં આ મૂલ્યો મૂકતાં આપણને મળશે.

$$M_2 = \frac{4.9\ \text{K kg mol}^{-1} \times 2\ \text{g} \times 1000\ \text{g kg}^{-1}}{25\ \text{g} \times 1.62\ \text{K}} = 241.98\ \text{g mol}^{-1}$$

આમ બેન્ઝિનમાં બેન્ઝોઇક ઍસિડનું પ્રાયોગિક મોલર દળ = 241.98 g mol^{-1}

હવે ઍસિડ માટે નીચેનું સંતુલન ધ્યાનમાં લો.

$$2\,C_6H_5COOH \rightleftharpoons (C_6H_5COOH)_2$$

જો x દ્રાવ્યનો વિયોજન અંશ દર્શાવેલ છે તો આપણી પાસે $(1 - x)$ મોલ બેન્ઝોઇક ઍસિડ અવિયોજિત ઍસિડ હશે અને સંતુલને બેન્ઝોઇક ઍસિડના સુયોજિત મોલ $\frac{x}{2}$ થશે.

આથી સંતુલને કણોના મોલની કુલ સંખ્યા છે.

$$(1-x)+\frac{x}{2}=1-\frac{x}{2}$$

આમ, સંતુલને કણોના મોલની કુલ સંખ્યા વૉન્ટ હોફ અવયવ i બરાબર થશે.

$$\text{પરંતુ } i = \frac{\text{સામાન્ય મોલર દળ}}{\text{અસામાન્ય મોલર દળ}}$$

$$= \frac{122 \text{ g mol}^{-1}}{241.98 \text{ g mol}^{-1}}$$

અથવા $\frac{x}{2} = 1 - \frac{122}{241.98} = 1 - 0.504 = 0.496$

અથવા $x = 2 \times 0.496 = 0.992$

આથી, બેન્ઝિનમાં બેન્ઝોઇક ઍસિડનું સુયોજન 99.2 %

કોયડો 2.13 1.06 g mL^{-1} ઘનતા ધરાવતા 0.6 mL ઍસિટિક ઍસિડ (CH_3COOH)ને 1 લિટર પાણીમાં ઓગાળવામાં આવ્યો. ઠારબિંદુમાં અવનયન 0.0205^0 C અવલોકિત કરવામાં આવ્યું. વૉન્ટ હોફ અવયવ અને ઍસિડનો વિયોજન અચળાંક ગણો.

ઉકેલ : ઍસિટિક ઍસિડના મોલની સંખ્યા $= \frac{0.6 \text{ mL} \times 1.06 \text{ g mL}^{-1}}{60 \text{ g mol}^{-1}}$

$= 0.0106 \text{ mol} = \text{n}.$

મોલાલિટી $= \frac{0.0106 \text{ mol}}{1000 \text{ mL} \times 1 \text{ g mL}^{-1}} = 0.0106 \text{ mol kg}^{-1}$

સમીકરણ (2.35)નો ઉપયોગ કરીને

$\Delta T_f = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times 0.0106 \text{ mol kg}^{-1} = 0.0197 \text{ K}$

વૉન્ટ હોફ અવયવ (i) $= \frac{\text{અવલોકિત ઠારબિંદુ}}{\text{ગણતરી કરેલ ઠારબિંદુ}} = \frac{0.0205 \text{ K}}{0.0197 \text{ K}} = 1.041$

ઍસિટિક ઍસિડ નિર્બળ વિદ્યુત વિભાજ્ય છે અને તે ઍસિટિક ઍસિડના દરેક અણુદીઠ ઍસિટેટ અને હાઇડ્રોજન આયન એમ બે આયનોમાં વિયોજિત થશે. ધારો કે ઍસિટિક ઍસિડનો વિયોજન અંશ x છે, તો આપણી પાસે n (1 - x) અવિયોજિત ઍસિટિક ઍસિડના મોલ અને nx mol CH_3COO^- અને nx mol H^+ આયન મળશે.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

n mol	0	0
n (1 - x) mol	nx mol	nx mol

આથી કણોના કુલ મોલ બરાબર n (1 - x + x + x) = n (1 + x) થશે.

$$i = \frac{n(1+x)}{n} = 1 + x = 1.041$$

આથી, ઍસિટિક ઍસિડનો વિયોજન અંશ = x = 1.041 - 1.000 = 0.041

પછી, $[CH_3COOH] = n(1 - x) = 0.0106 (1 - 0.041)$

$[CH_3COO^-] = nx = 0.0106 \times 0.041$, $[H^+] = nx = 0.0106 \times 0.041$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{0.0106 \times 0.041 \times 0.0106 \times 0.041}{0.0106\,(1.00 - 0.041)}$$

$$= 1.86 \times 10^{-5}$$

સારાંશ

દ્રાવણ બે કે વધારે પદાર્થોનું સમાંગ મિશ્રણ છે. દ્રાવણને ઘન, પ્રવાહી અને વાયુમય દ્રાવણો તરીકે વર્ગીકૃત કરવામાં આવ્યા છે. દ્રાવણની સાંદ્રતા મોલ અંશ, મોલારિટી, મોલાલિટી અને ટકાવારીના પર્યાયોમાં દર્શાવાય છે. પ્રવાહીમાં વાયુનું વિલયન હેન્રીના નિયમથી અંકુશિત (governed) છે. જેના પ્રમાણે આપેલ તાપમાને વાયુની પ્રવાહીમાં દ્રાવ્યતા વાયુના આંશિક દબાણના સમપ્રમાણમાં હોય છે. દ્રાવણમાં અબાષ્પશીલ દ્રાવ્યની હાજરીથી દ્રાવકનું બાષ્પદબાણ ઘટે છે અને આ બાષ્પદબાણમાં ઘટાડો રાઉલ્ટના નિયમથી અંકુશિત છે. તેના પ્રમાણે દ્રાવણ પરના દ્રાવકનો સાપેક્ષ બાષ્પદબાણ ઘટાડો દ્રાવણમાં રહેલા અબાષ્પશીલ દ્રાવ્યના મોલ અંશ બરાબર હોય છે. દ્વિઅંગી પ્રવાહી દ્રાવણમાં જો બંને ઘટકો બાષ્પશીલ હોય તો રાઉલ્ટના નિયમનું બીજું સ્વરૂપ વપરાય છે. રાઉલ્ટના નિયમનું આ સ્વરૂપ $p_{total} = p^0 x_1 + p^0 x_2$ પ્રમાણે નિવેદિત કરી શકાય છે. જે દ્રાવણો સાંદ્રતાના સમગ્ર ગાળા દરમિયાન રાઉલ્ટના નિયમને અનુસરે છે તેને આદર્શ દ્રાવણો કહે છે. રાઉલ્ટના નિયમથી બે પ્રકારના વિચલન જેને ધન વિચલન અને ઋણ વિચલન કહે છે. તેનું અવલોકન થઈ શકે છે. રાઉલ્ટના નિયમથી ખૂબ વધારે વિચલનને લીધે એઝીયોટ્રોપ રચાય છે.

જે ગુણધર્મો દ્રાવ્ય કણોની સંખ્યા પર આધાર રાખે છે અને તેમની રાસાયણિક ઓળખથી સ્વતંત્ર હોય છે તેમને સંખ્યાત્મક ગુણધર્મો કહે છે. આ ગુણધર્મોમાં બાષ્પદબાણમાં ઘટાડો, ઉત્કલનબિંદુમાં ઉન્નયન, ઠારબિંદુમાં અવનયન અને અભિસરણ દબાણ છે. અભિસરણ દબાણ પ્રક્રમને ઉલટાવી શકાય જો દ્રાવણ પર અભિસરણ દબાણ કરતાં વધારે દબાણ લાગુ પાડવામાં આવે તો સંખ્યાત્મક ગુણધર્મોનો ઉપયોગ દ્રાવ્યના મોલર દળ નક્કી કરવામાં થાય છે દ્રાવ્યો જે દ્રાવણમાં વિયોજન પામે છે તે ખરેખર મોલર દળ કરતાં ઓછું મોલર દળ પ્રદર્શિત કરે છે અને દ્રાવ્યો સુયોજન પામે છે તે તેમના ખરેખર મોલર દળ કરતાં વધારે મોલર દળ દર્શાવે છે.

દ્રાવ્ય કેટલે અંશે વિયોજિત કે સુયોજિત થયો છે તે જથ્થાત્મક રીતે વૉન્ટ હોફ અવયવ iથી અભિવ્યક્ત કરાય છે. આ અવયવની વ્યાખ્યા આપી શકાય કે તે સામાન્ય મોલર દળ અને નક્કી કરેલ મોલર દળનો ગુણોત્તર છે. અથવા અવલોકિત સંખ્યાત્મક ગુણધર્મો અને ગણતરી કરેલ સંખ્યાત્મક ગુણધર્મોનો ગુણોત્તર છે.

સ્વાધ્યાય

2.1 દ્રાવણ - પર્યાયની વ્યાખ્યા આપો. કેટલા પ્રકારના દ્રાવણો બની શકે છે ? દરેક વિશે ઉદાહરણસહ ટૂંકમાં લખો.

2.2 એક એવા ઘન દ્રાવણનું ઉદાહરણ આપો જેમાં દ્રાવ્ય વાયુ હોય.

2.3 નીચેના પર્યાયોને વ્યાખ્યાયિત કરો :

(i) મોલ અંશ (ii) મોલાલિટી (iii) મોલારિટી (iv) દળ ટકાવારી

2.4 પ્રયોગશાળા કાર્યમાં વપરાતો સાંદ્ર નાઈટ્રિક ઍસિડ દળથી 68 % નાઈટ્રિક ઍસિડ તરીકે જલીય દ્રાવણમાં છે. જો દ્રાવણની ઘનતા 1.504 g mL^{-1} હોય, તો ઍસિડના આવા નમૂનાની મોલારિટી કેટલી હશે ?

2.5 પાણીમાં ગ્લુકોઝના દ્રાવણ પર 10 % w/w એમ લેબલ લગાવેલું છે, તો દ્રાવણની મોલાલિટી અને દરેક ઘટકનો મોલ અંશ કેટલો હશે ? જો દ્રાવણની ઘનતા 1.2 g mL^{-1} હોય, તો દ્રાવણની મોલારિટી કેટલી થશે ?

2.6 Na_2CO_3 અને $NaHCO_3$ બંને પદાર્થોનો સમમોલર જથ્થો ધરાવતા 1 g મિશ્રણને સંપૂર્ણ પણે પ્રક્રિયા કરવા માટે 0.1 M HClના કેટલા mLની જરૂર પડશે ?

2.7 દળથી 25 % દ્રાવણના 300 g અને 40 % દ્રાવણના દળથી 400 g મિશ્ર કરીને એક દ્રાવણ બનાવવામાં આવ્યું. પરિણમતા દ્રાવણના દળની ટકાવારી ગણો.

2.8 એક પ્રતિહીમ (antifreeze) દ્રાવણ 222.6 g ઈથીલીન ગ્લાયકોલ ($C_2H_6O_2$) અને 200 g પાણી મિશ્ર કરી બનાવવામાં આવ્યું. દ્રાવણની મોલાલિટી ગણો. જો દ્રાવણની ઘનતા 1.072 g mL^{-1} હોય, તો દ્રાવણની મોલારિટી કેટલી થશે ?

2.9 પીવાના પાણીનો એક નમૂનો ખૂબ જ ખરાબ રીતે ક્લોરોફૉર્મ ($CHCl_3$) વડે સંદૂષિત થયેલો જણાયો છે જેને કૅન્સરજન્ય ધારવામાં આવ્યો છે. સંદૂષણનું સ્તર (પ્રમાણ) 15 ppm (દળથી) જણાયું છે.

(i) આને દળથી ટકાવારીમાં દર્શાવો.

(ii) પાણીના નમૂનામાં ક્લોરોફૉર્મની મોલાલિટી નક્કી કરો.

2.10 આલ્કોહૉલ અને પાણીના દ્રાવણમાં આણ્વીય પારસ્પરિક ક્રિયા શું ભાગ ભજવે છે ?

2.11 શા માટે વાયુઓ હંમેશાં જેમ તાપમાન વધારવામાં આવે છે તેમ પ્રવાહીમાં ઓછા દ્રાવ્ય થવાનું વલણ ધરાવે છે ?

2.12 હેન્રીના નિયમનું નિવેદન કરો અને તેના કેટલાક અગત્યના અનુપ્રયોગ (applications) જણાવો.

2.13 6.56×10^{-3} g ઈથેન ધરાવતા દ્રાવણનું આંશિક બાષ્પદબાણ દ્રાવણની ઉપર 1 bar છે. જો દ્રાવણ 5.00×10^{-2} g ઈથેન ધરાવતું હોય, તો વાયુનું આંશિક દબાણ કેટલું થશે ?

2.14 રાઉલ્ટના નિયમથી ધન અને ઋણ વિચલનનો અર્થ શું થાય છે અને રાઉલ્ટના નિયમથી થતાં ધન અને ઋણ વિચલન Δ_{mix} Hની સંજ્ઞા સાથે કેવી રીતે સંબંધિત છે ?

2.15 2 % અબાષ્પશીલ દ્રાવ્ય ધરાવતું જલીય દ્રાવણ સામાન્ય ઉત્કલનબિંદુએ 1.004 bar દબાણ કરે છે. દ્રાવ્યનું મોલર દળ કેટલું હશે ?

2.16 હેપ્ટેન અને ઓક્ટેન આદર્શ દ્રાવણ બનાવે છે. 373 K તાપમાને બંને પ્રવાહી ઘટકોના બાષ્પદબાણ અનુક્રમે 105.2 kPa અને 46.8 kPa છે. 26.0 g હેપ્ટેન અને 35 g ઓક્ટેન ધરાવતા મિશ્રણનું બાષ્પદબાણ કેટલું થશે ?

2.17 પાણીનું બાષ્પદબાણ 300 K તાપમાને 12.3 kPa છે. તેના અબાષ્પશીલ દ્રાવ્યના 1 મોલલ દ્રાવણ માટે બાષ્પદબાણ ગણો.

2.18 અબાષ્પશીલ દ્રાવ્ય(મોલર દળ 40 g mol^{-1})નું દળ ગણો જેને 114 g ઓક્ટેનમાં ઓગાળવામાં આવે, તો બાષ્પદબાણ 80 % જેટલું ઘટી જાય.

2.19 90 g પાણીમાં 30 g અબાષ્પશીલ દ્રાવ્ય ધરાવતા દ્રાવણનું 298 K તાપમાને બાષ્પદબાણ 2.8 kPa છે. આગળ જતાં 18 g પાણી દ્રાવણમાં ઉમેરવામાં આવ્યું અને નવું બાષ્પદબાણ 298 K તાપમાને 2.9 kPa થયું. ગણતરી કરો : (i) દ્રાવ્યનું મોલર દળ (ii) 298 K તાપમાને પાણીનું બાષ્પદબાણ.

2.20 ખાંડના 5 % દ્રાવણ(દળથી)નું ઠારબિંદુ 271 K છે. જો શુદ્ધ પાણીનું ઠારબિંદુ 273.15 K હોય, તો પાણીમાં 5 % ગ્લુકોઝ ધરાવતા દ્રાવણનું ઠારબિંદુ ગણો.

2.21 બે તત્ત્વો A અને B, AB_2 અને AB_4 સૂત્ર ધરાવતા સંયોજનનો બનાવે છે.

તેમને 20 g બેન્ઝિન (C_6H_6)માં ઓગાળતાં AB_2નો 1 g ઠારબિંદુમાં 2.3 Kનો ઘટાડો કરે છે જ્યારે AB_4નો 1 g 1.3 Kનો ઘટાડો કરે છે. બેન્ઝિનનો મોલલ અવનયન અચળાંક 5.1 K kg mol^{-1} છે. A અને Bના પરમાણ્વીય દળ ગણો.

2.22 300 K તાપમાને 36 g ગ્લુકોઝ ધરાવતા તેના દ્રાવણનું અભિસરણ દબાણ 4.98 bar છે. જો તે જ તાપમાને કોઈ દ્રાવણનું અભિસરણ દબાણ 1.52 bar હોય તો તેની સાંદ્રતા કેટલી હશે ?

2.23 નીચેની જોડમાં સૌથી અગત્યના પ્રકારની આંતરઆણ્વીય આકર્ષણીય પારસ્પરિક્તા (આંતરક્રિયા) સૂચવો :

(i) n-હેક્ઝેન અને n-ઓક્ટેન

(ii) I_2 અને CCl_4

(iii) $NaClO_4$ અને પાણી

(iv) મિથેનોલ અને એસિટોન

(v) એસિટોનાઇટ્રાઇલ (CH_3CN) અને એસિટોન (C_3H_6O).

2.24 દ્રાવ્ય-દ્રાવક પારસ્પરિક ક્રિયાના આધારે નીચેનાને તેમની n-ઓક્ટેનમાં દ્રાવ્યતાના ચઢતા ક્રમમાં ગોઠવો અને સમજાવો.

સાયક્લોહેક્ઝેન, KCl, CH_3OH, CH_3CN

2.25 નીચેના સંયોજનોમાંથી પાણીમાં અદ્રાવ્ય, અંશતઃ દ્રાવ્ય અને અતિદ્રાવ્યને ઓળખી બતાવો :

(i) ફિનોલ (ii) ટોલ્યુઈન (iii) ફૉર્મિક ઍસિડ

(iv) ઈથીલીન ગ્લાયકોલ (v) ક્લોરોફૉર્મ (vi) પેન્ટેનોલ

2.26 જો કોઈ સરોવરના પાણીની ઘનતા 1.25g mL^{-1} હોય અને તે 92 g Na^+ પ્રતિ કિલોગ્રામ પાણી ધરાવતું હોય, તો સરોવરના પાણીમાં Na^+ આયનની મોલાલિટી ગણો.

2.27 જો CuSનો દ્રાવ્યતા ગુણાકાર 6×10^{-16} હોય, તો CuSની જલીય દ્રાવણમાં મહત્તમ મોલારિટી ગણો.

2.28 6.5 g એસ્પિરિન ($C_9H_8O_4$), 450 g CH_3CN માં ઓગાળવામાં આવે, તો એસ્પિરિનની એસિટોનાઇટ્રાઇલમાં દળથી ટકાવારી ગણો.

2.29 નેલોરફીન ($C_{19}H_{21}NO_3$) મોરફીનને સમાન છે જે નિદ્રાપેરકનો ઉપયોગ કરનારમાંથી તેનાં લક્ષણો (symptoms) દૂર કરવા માટે વપરાય છે. સામાન્ય રીતે અપાતા નેલોરફીનનો ડોઝ (માત્રા) 1.5 mg છે. ઉપરના ડોઝ માટે જરૂરી 1.5×10^{-3} m જલીય દ્રાવણ માટેનું દળ ગણો.

2.30 250 mL 0.15 M બેન્ઝોઇક ઍસિડ(C_6H_5COOH)નું મિથેનોલમાં દ્રાવણ બનાવવા માટેનો જથ્થો (વજન) ગણો.

2.31 એસિટિક ઍસિડ, ટ્રાયક્લોરો એસિટિક ઍસિડ અને ટ્રાયફ્લોરો એસિટિક ઍસિડના સમાન જથ્થા(વજન)ના ઉપયોગથી પાણીમાં ઠારબિંદુ અવનયન (ઘટાડો) ઉપર જણાવેલા ક્રમમાં અવલોક્તિ થયો છે ટૂંકમાં સમજાવો.

2.32 જો 10 g $CH_3CH_2CHClCOOH$ને 250 g પાણીમાં ઉમેરવામાં આવે તો પાણીનું ઠારબિંદુ અવનયન ગણો. $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$, $K_f = 1.86$ K kg mol^{-1}

2.33 19.5 g CH_2FCOOH 500 g પાણીમાં ઓગાળવામાં આવ્યો છે. પાણીના ઠારબિંદુનું અવનયન 1.0 ^0C નોંધાયું છે. ફ્લોરોએસિટિક ઍસિડનો વિયોજન અચળાંક અને વૉન્ટ હોફ અવયવ ગણો.

2.34 293 K તાપમાને પાણીનું બાષ્પદબાણ 17.535 mm Hg છે. 293 K તાપમાને જ્યારે 450 g પાણીમાં 25 g ગ્લુકોઝ ઓગાળવામાં આવ્યો ત્યારે બાષ્પદબાણ ગણો.

2.35 298 K તાપમાને બેન્ઝિનમાં મિથેનની મોલાલિટી માટે હેન્રી અચળાંકનું મૂલ્ય 4.27×10^5 mm Hg છે. 760 mm દબાણ હેઠળ 298 K તાપમાને મિથેનની બેન્ઝિનમાં દ્રાવ્યતા ગણો.

2.36 100 g પ્રવાહી A (મોલર દળ 140 g mol^{-1})ને 1000 g પ્રવાહી B(મોલર દળ 180 g mol^{-1})માં ઓગાળવામાં આવ્યો. શુદ્ધ પ્રવાહી Bનું બાષ્પદબાણ 500 torr જણાયુ. શુદ્ધ પ્રવાહી Aનું બાષ્પદબાણ ગણો અને જો દ્રાવણનું કુલ દબાણ 475 torr હોય, તો તેનું દ્રાવણમાં બાષ્પદબાણ ગણો.

2.37 શુદ્ધ એસિટોન અને ક્લોરોફૉર્મના બાષ્પદબાણ 328 K તાપમાને અનુક્રમે 741.8 mm Hg અને 632.8 mm Hg છે. તેઓ સંઘટનના સંપૂર્ણ ગાળા દરમિયાન આદર્શ દ્રાવણ બનાવે છે તેમ ધારીને $p_{કુલ}$, $p_{ક્લોરોફૉર્મ}$ અને $p_{એસિટોન}$નો $x_{એસિટોન}$ના વિધેય (function) તરીકે આલેખ દોરો. મિશ્રણના જુદા જુદા સંઘટન માટે અવલોકિત કરેલી પ્રાયોગિક માહિતી નીચે પ્રમાણે છે.

$100 \times x_{એસિટોન}$	0	11.8	23.4	36.0	50.8	58.2	64.5	72.1
$p_{એસિટોન}$/mm Hg	0	54.9	110.1	202.4	322.7	405.9	454.1	521.1
$p_{ક્લોરોફૉમ}$/mm Hg	632.8	548.1	469.4	359.7	257.7	193.6	161.2	120.7

આ માહિતીને તે જ આલેખ પત્ર પર દોરો. તેને આદર્શ વાયુથી ધન વિચલન કે ઋણ વિચલન છે તેનું સૂચન કરો.

2.38 બેન્ઝિન અને ટોલ્યુઈન સંઘટનના સંપૂર્ણ ગાળા દરમિયાન આદર્શ દ્રાવણ બનાવે છે. 300 K તાપમાને શુદ્ધ બેન્ઝિન અને ટોલ્યુઈનના બાષ્પદબાણ અનુક્રમે 50.71 mm Hg અને 32.06 mm Hg છે. જો 80 g બેન્ઝિન અને 100 g ટોલ્યુઈન મિશ્રણ કરવામાં આવ્યા હોય, તો બેન્ઝિનનો બાષ્પ અવસ્થામાં મોલ અંશ ગણો.

2.39 હવા ઘણા વાયુઓનું મિશ્રણ છે. 298 K તાપમાને મુખ્ય ઘટકો ઑક્સિજન અને નાઈટ્રોજનનું લગભગ પ્રમાણ કદથી અનુક્રમે 20 % અને 79 % છે. 10 atm દબાણે પાણી હવા સાથે સંતુલનમાં છે. હેન્રી નિયમ અચળાંક ઑક્સિજન અને નાઈટ્રોજન માટે 298 K તાપમાને અનુક્રમે 3.30×10^7 mm અને 6.51×10^7 mm હોય, તો પાણીમાં આ વાયુઓનું સંઘટન (પ્રમાણ) ગણો.

2.40 27^0 C તાપમાને 0.75 atm અભિસરણ દબાણ દર્શાવે તેવા કૅલ્શિયમ ક્લોરાઈડના દ્રાવણ માટે 2.5 લિટર પાણીમાં દ્રાવણ બનાવવા માટે $CaCl_2$ (i = 2.47)નો જથ્થો (વજન) નક્કી કરો.

2.41 25^0 C તાપમાને 2 લિટર પાણીમાં 25 mg K_2SO_4 ઓગાળીને બનાવેલા દ્રાવણનું અભિસરણ દબાણ નક્કી કરો. અહીં K_2SO_4નું સંપૂર્ણ વિયોજન થાય છે તેમ ધારી લો.

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

2.1 C_6H_6 = 15.28 %, CCl_4 = 84.72 %

2.2 0.459, 0.541

2.3 0.024 M, 0.03 M

2.4 36.946 g

2.5 1.5 mol kg^{-1}, 1.45 mol L^{-1}, 0.0263

2.9 23.4 mm Hg

2.10 121.67 g

2.11 5.077 g

2.12 30.96 Pa

એકમ

3

વિદ્યુતરસાયણવિજ્ઞાન (Electrochemistry)

હેતુઓ

આ એકમનો અભ્યાસ કર્યા પછી તમે ....

- વિદ્યુતરાસાયણિક કોષનું વર્ણન કરી શકશો અને ગેલ્વેનિક તથા વિદ્યુતવિભાજનીય કોષ વચ્ચે ભેદ દર્શાવી શકશો.
- ગેલ્વેનિક કોષનો ઈ.એમ.એફ. નર્ન્સ્ટના સમીકરણનો ઉપયોગ કરીને ગણી શકશો અને કોષનો પ્રમાણિત પોટૅન્શિયલ વ્યાખ્યાયિત કરી શકશો.
- કોષનો પ્રમાણિત પોટૅન્શિયલ, કોષ પ્રક્રિયાની ગિબ્સ ઊર્જા અને સંતુલન અચળાંક વચ્ચે સંબંધ ઉપજાવી શકશો.
- આયનીય દ્રાવણના અવરોધકતા (ρ), વાહકતા (κ) અને મોલર વાહકતા (Λ_m)ની વ્યાખ્યા આપી શકશો.
- આયનીય (વિદ્યુતવિભાજનીય) અને ઈલેક્ટ્રૉનીય વાહકતા વચ્ચે ભેદ પાડી શકશો.
- વિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવણોની વાહકતાના માપન માટેની પદ્ધતિને વર્ણવી શકશો અને તેમની મોલર વાહકતા પણ ગણી શકશો.
- વાહકતા અને મોલર વાહકતાનો તેમના દ્રાવણોની સાંદ્રતા સાથેના ફેરફારને વાજબી ઠેરવી શકશો અને Λ_m^0 (શૂન્ય સાંદ્રતા અથવા અનંત મંદને મોલર વાહકતા) વ્યાખ્યાયિત કરી શકશો.
- કોહલરોશ નિયમને પ્રતિજ્ઞાપિત (enunciate) કરી શકશો અને તેના અનુપ્રયોગોનો અભ્યાસ કરી શકશો.
- વિદ્યુતવિભાજનની જથ્થાત્મક બાબતોને સમજી શકશો.
- કેટલાક પ્રાથમિક અને દ્વિતીયક બૅટરી અને બળતણ કોષને વર્ણવી શકશો.
- ક્ષારણને વિદ્યુતરાસાયણિક પ્રક્રિયા તરીકે સમજાવી શકશો.

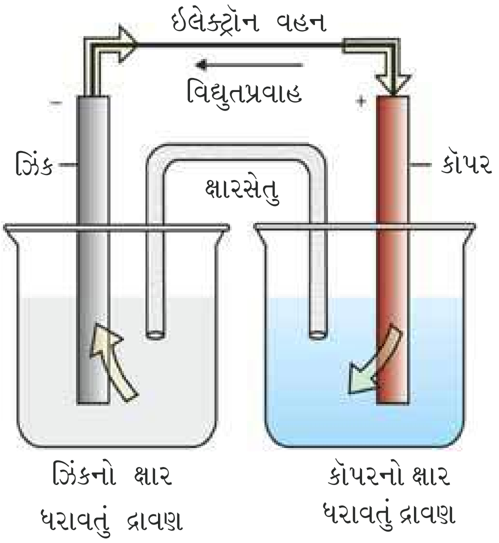
"રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓને વિદ્યુતીય ઊર્જા પેદા કરવા માટે વાપરી શકીએ, તેનાથી વિપરીત રીતે વિદ્યુતીય ઊર્જાનો ઉપયોગ રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ જે સ્વયંસ્ફુરિત રીતે થતી નથી તેમને પાર પાડવા માટે કરી શકીએ."

વિદ્યુતરસાયણવિજ્ઞાન સ્વયંસ્ફુરિત રાસાયણિક પ્રક્રિયા દરમિયાન મુક્ત થયેલ ઊર્જાથી વિદ્યુત ઉત્પન્ન કરવાનો અને વિદ્યુતીય ઊર્જાનો અસ્વયંસ્ફુરિત રાસાયણિક પ્રક્રિયાને પાર પાડવા (કરવા) માટે થતા ઉપયોગનો અભ્યાસ છે. આ વિષય બંને સૈદ્ધાંતિક અને પ્રાયોગિક ગણતરીઓના આધારે અગત્યનો છે. મોટી સંખ્યામાં ધાતુઓ, સોડિયમ હાઈડ્રૉક્સાઇડ, ક્લોરિન, ફ્લોરિન અને બીજા ઘણા રાસાયણો વિદ્યુતરાસાયણિક પદ્ધતિઓથી પેદા કરી શકાય છે. બૅટરી અને બળતણ કોષ રાસાયણિક ઊર્જાનું વિદ્યુતીય ઊર્જામાં પરિવર્તન કરે છે અને મોટા પાયે તેનો ઉપયોગ ઘણાં બધાં સાધનો અને ઉપકરણો (ડીવાઈસ)માં થાય છે. વિદ્યુતરાસાયણિક રીતે કરેલી પ્રક્રિયાઓ ઊર્જા સક્ષમ અને ઓછી પ્રદૂષક છે. આથી પર્યાવરણ મૈત્રીરૂપ (ecofriendly) નવી ટૅક્નૉલૉજીના સંર્જન માટે વિદ્યુતરસાયણનો ઉપયોગ ઘણો અગત્યનો છે. સંવેદી સંકેતોનું મગજમાં કોષો મારફતે સંચરણ અને તેથી ઊલટું પણ અને કોષોની વચ્ચે સંદેશાવ્યવહાર વગેરે વિદ્યુતીય રાસાયણિક મૂળ (ઉદ્‌ગમસ્થાન) ધરાવે છે. વિદ્યુતરસાયણવિજ્ઞાન એટલા માટે જ ઘણો વિશાળ અને આંતરવિષયક (interdisciplinary) વિષય છે. આ એકમમાં આપણે તેની માત્ર કેટલીક પ્રાથમિક બાબતોનો સમાવેશ કરીશું.

3.1 વિદ્યુતરાસાયણિક કોષ (Electrochemical Cell)

ધોરણ XI, એકમ 8માં આપણે ડેનિયલ (Daniell) કોષની રચના અને કાર્યપદ્ધતિ (આકૃતિ 3.1)નો અભ્યાસ કર્યો હતો. આ કોષ નીચેની રેડોક્ષ પ્રક્રિયા દરમિયાન મુક્ત થયેલ રાસાયણિક ઊર્જાને વિદ્યુતઊર્જામાં પરિવર્તિત કરે છે

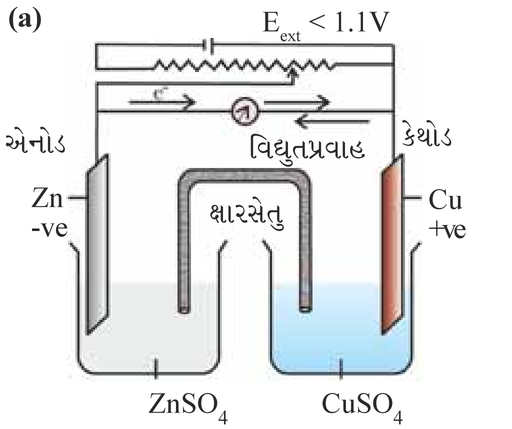
$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (3.1)$$



આકૃતિ 3.1 : ડેનિયલ કોષ જેમાં ઝિંક અને કૉપરના વિદ્યુતધ્રુવો અનુક્રમે તેમના ક્ષારના દ્રાવણમાં ડુબાડેલા છે.

અને જ્યારે Zn^{2+} અને Cu^{2+} આયનોની સાંદ્રતા એક એકમ (unity) (1 mol dm^{-3})* હોય ત્યારે તેનો વિદ્યુતીય પોટૅન્શિયલ 1.1 V જેટલો હોય છે. આવા ઉપકરણને ગેલ્વેનિક અથવા વૉલ્ટેઈક કોષ કહે છે.

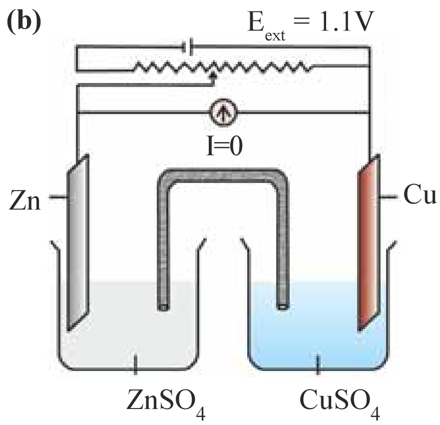
જો ગેલ્વેનિક કોષ (આકૃતિ 3.2 (a))માં બાહ્ય વિરુદ્ધ પોટૅન્શિયલ લાગુ પાડીએ તો અને ધીમે ધીમે વધારતા જઈએ તો આપણને જણાશે કે જ્યાં સુધી બાહ્ય વિરુદ્ધ પોટૅન્શિયલ 1.1 V (આકૃતિ 3.2 (b)) થશે નહિ ત્યાં સુધી પ્રક્રિયા ચાલુ રહે અને પ્રક્રિયા સંપૂર્ણ રીતે બંધ થશે નહિ અને કોષમાંથી પ્રવાહ વહેવાનો બંધ થશે નહિ. બાહ્ય પોટૅન્શિયલમાં હજુ પણ વધારો કરવામાં આવે તો પ્રક્રિયા ફરી શરૂ થશે પણ વિરુધ્ધ દિશામાં (આકૃતિ 3.2 (c)) થશે. હવે તે વિદ્યુતવિભાજનીય કોષ તરીકે કાર્ય કરે છે. જે એવું ઉપકરણ છે જેમાં વિદ્યુતીય ઊર્જા અસ્વયંસ્ફુરિત રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓ થવા માટે વપરાશે. બંને પ્રકારના કોષ ઘણા અગત્યના છે અને આપણે હવે પછીના પાનાઓ(pages)માં તેમની કેટલીક વિશિષ્ટ બાબતો શીખીશું.



જ્યારે $E_{ext} < 1.1V$

(i) ઈલેક્ટ્રૉન ઝિંકના સળિયા પરથી કૉપરના સળિયા પર વહે છે, તેથી વિદ્યુત પ્રવાહ Cu થી Zn તરફ વહેશે.

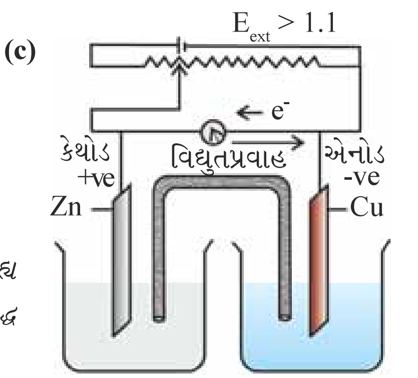
(ii) એનોડ પર ઝિંક ઓગળે છે અને કેથોડ પર કૉપર નિક્ષેપિત (જમા) થાય છે.



જ્યારે $E_{ext} = 1.1V$

(i) ઈલેક્ટ્રૉન કે વિદ્યુત પ્રવાહ વહેશે નહિ.

(ii) રાસાયણિક પ્રક્રિયા થશે નહિ.



જ્યારે $E_{ext} > 1.1V$

(i) ઈલેક્ટ્રૉન Cu થી Zn તરફ વહે છે અને વિદ્યુત પ્રવાહ Zn થી Cu તરફ વહે છે.

(ii) ઝિંક ધાતુ ઝિંક વિદ્યુતધ્રુવ પર નિક્ષેપિત થશે અને કૉપર વિદ્યુતધ્રુવ પર કૉપર ઓગળશે.

આકૃતિ 3.2 : ડેનિયલ કોષની કાર્યવિધિ જ્યારે બાહ્ય વૉલ્ટેજ E_{ext} કોષના પોટૅન્શિયલથી વિરુદ્ધ જેટલો લાગુ પાડવામાં આવે છે.

* *ચૂસ્તપણે કહીએ તો સાંદ્રતાને બદલે સક્રિયતાનો ઉપયોગ કરવો જોઈએ. તે સાંદ્રતાના સમપ્રમાણમાં હોય છે. મંદ દ્રાવણમાં તે સાંદ્રતા બરાબર થાય છે. આના વિશે વધુ જાણકારી તમે ઉચ્ચતર ધોરણોમાં શીખશો.*

3.2 ગેલ્વેનિક કોષો (Galvanic Cells)

અગાઉ (ધોરણ XI એકમ 8) દર્શાવ્યા પ્રમાણે ગેલ્વેનિક કોષ એવો વિદ્યુતરાસાયણિક કોષ છે જે સ્વયંસ્ફુરિત રેડોક્ષ પ્રક્રિયાની રાસાયણિક ઊર્જા વિદ્યુતીય ઊર્જામાં પરિવર્તિત કરે છે. આ ઉપકરણમાં સ્વયંસ્ફૂરિત રેડોક્ષ પ્રક્રિયાની ગિબ્સઊર્જાનું વિદ્યુતીય કાર્યમાં રૂપાંતર થાય છે, જેનો ઉપયોગ મોટર ચલાવવા અથવા હીટર, પંખો, ગીઝર વગેરે જેવા વિદ્યુતીય સાધનોમાં કરી શકાય.

ડેનિયલ કોષ અગાઉ ચર્ચા કરી છે તેવો કોષ છે જેમાં નીચેની રેડોક્ષ પ્રક્રિયા થાય છે.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

આ પ્રક્રિયા બે અર્ધ પ્રક્રિયાઓનું સંયોગીકરણ છે જેનો સરવાળો કુલ કોષ પ્રક્રિયા આપે છે.

(i) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ (રિડક્શન અર્ધપ્રક્રિયા) (3.2)

(ii) $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$ (ઑક્સિડેશન અર્ધપ્રક્રિયા) (3.3)

આ પ્રક્રિયાઓ ડેનિયલ કોષના બે જુદા જુદા ભાગોમાં થાય છે. રિડક્શન અર્ધપ્રક્રિયા કૉપર વિદ્યુતધ્રુવ પર થાય છે. જ્યારે ઑક્સિડેશન અર્ધપ્રક્રિયા ઝિંક વિદ્યુતધ્રુવ પર થાય છે. કોષના આ બંને ભાગોને અર્ધકોષ અથવા રેડોક્ષયુગ્મ (couple) પણ કહેવામાં આવે છે. કૉપર વિદ્યુતધ્રુવને રિડક્શન અર્ધ કોષ અને ઝિંક ધ્રુવને ઑક્સિડેશન અર્ધકોષ પણ કહી શકાય છે.

આપણે જુદા જુદા અર્ધ કોષના સંયોગીકરણથી ડેનિયલ કોષની ભાત (pattern) પર અસંખ્ય ગેલ્વેનિક કોષોની રચના કરી શકીએ. દરેક અર્ધકોષ ધાત્વીય વિદ્યુતધ્રુવ ધરાવે છે જે વિદ્યુતવિભાજ્યમાં ડુબાડેલ હોય છે. આ બંને અર્ધકોષને વૉલ્ટમીટર મારફતે ધાત્વીય વાયર બાહ્ય રીતે સ્વિચથી જોડવામાં આવે છે. બંને અર્ધકોષના વિદ્યુતવિભાજ્યને આંતરિક રીતે આકૃતિ 3.1માં દર્શાવ્યા પ્રમાણે ક્ષારસેતુ મારફતે જોડવામાં આવે છે. કેટલીક વાર બંને વિદ્યુતધ્રુવને એક જ વિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવણમાં ડુબાડવામાં આવે છે અને આવા કિસ્સામાં ક્ષારસેતુની જરૂર પડતી નથી.

દરેક વિદ્યુતધ્રુવ-વિદ્યુતવિભાજ્ય આંતરસપાટી પર ધાતુ આયન દ્રાવણમાંથી વિદ્યુતધ્રુવ પર નિક્ષેપિત થવાનું વલણ ધરાવે છે અને તેને ધનવીજભારિત બનાવવાનો પ્રયત્ન કરે છે. આ જ સમયે, વિદ્યુતધ્રુવના ધાતુ પરમાણુઓને આયન તરીકે દ્રાવણમાં જવાનું વલણ હોય છે અને વિદ્યુતધ્રુવ પર ઇલેક્ટ્રૉન છોડી જાય છે જેથી તેને ઋણ વીજભારિત બનાવવાનો પ્રયત્ન કરે છે. સંતુલને, વીજભારનું અલગીકરણ હોય છે અને બંને એકબીજાની વિરુદ્ધ પ્રક્રિયાના વલણના આધારે દ્રાવણની સાપેક્ષમાં ધનભાર કે ઋણભાર ધરાવે છે. વિદ્યુતધ્રુવ અને વિદ્યુતવિભાજ્ય વચ્ચે પોટૅન્શિયલ તફાવત વિકસે છે અને તેને વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ કહે છે. જ્યારે અર્ધ પ્રક્રિયામાં સમાવિષ્ટ આયનોની સાંદ્રતા એક હોય છે ત્યારે વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ તરીકે ઓળખાય છે. IUPAC પ્રણાલિકા પ્રમાણે પ્રમાણિત રિડક્શન પોટૅન્શિયલને હવે પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ કહે છે. ગેલ્વેનિક કોષમાં જે અર્ધકોષમાં ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયા થાય છે તેને ઍનોડ કહે છે અને તેનો દ્રાવણની સાપેક્ષમાં પોટૅન્શિયલ ઋણ હોય છે. બીજા અર્ધકોષમાં જેમાં રિડક્શન પ્રક્રિયા થાય છે તેને કૅથોડ કહે છે અને તેને દ્રાવણની સાપેક્ષમાં ધન પોટૅન્શિયલ હોય છે. આથી બંને ધ્રુવો વચ્ચે પોટૅન્શિયલ તફાવત ઉદ્ભવે છે અને જેવી સ્વિચને ચાલુ (ON) સ્થિતિ પર મૂકવામાં આવે છે ત્યારે ઋણ વિદ્યુતધ્રુવથી ધન વિદ્યુતધ્રુવ તરફ ઇલેક્ટ્રૉનનો પ્રવાહ જાય છે. વિદ્યુતપ્રવાહ(current)નું વહન (flow) ઇલેક્ટ્રૉનના પ્રવાહની દિશાથી વિરુદ્ધ દિશામાં હોય છે.

ગેલ્વેનિક કોષના બંને વિદ્યુતધ્રુવો વચ્ચેના પોટેન્શિયલ તફાવતને કોષ પોટેન્શિયલ કહે છે અને તેને વૉલ્ટમાં મપાય છે. કેથોડ અને એનોડના વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલ (રિડક્શન પોટેન્શિયલ)નો તફાવત એટલે કોષ પોટેન્શિયલ. તેને કોષનો કોષ ઈલેક્ટ્રૉમોટિવ ફોર્સ (વિદ્યુત ચાલકબળ) (emf) કહે છે જ્યારે કોષમાંથી કોઈ પ્રવાહ ખેંચવામાં આવતો નથી. હવે એ સ્વીકારાયેલ પ્રણાલિકા છે કે ગેલ્વેનિક કોષમાં એનોડને ડાબી બાજુ પર અને કેથોડને જમણી બાજુ પર દર્શાવાય છે. ગેલ્વેનિક કોષને તેમાંની ધાતુ અને વિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવણ વચ્ચે એક ઊભી રેખા દોરીને દર્શાવાય છે અને ક્ષારસેતુ વડે જોડેલા બંને વિદ્યુત વિભાજ્યોને તેમની વચ્ચે બે ઊભી રેખા દોરીને દર્શાવવામાં આવે છે. આ પ્રણાલિકા પ્રમાણે કોષનો પોટૅન્શિયલ ધન હોય છે અને તેને જમણી બાજુના અર્ધકોષના પોટૅન્શિયલ અને ડાબી બાજુના અર્ધકોષના પોટૅન્શિયલમાંથી બાદ કરીને દર્શાવાય છે. એટલે કે,

$$E_{cell} = E_{right} - E_{left}$$

આને નીચેના ઉદાહરણથી દર્શાવી શકાય :

કોષ પ્રક્રિયા :

$$Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s) \qquad (3.4)$$

અર્ધકોષ પ્રક્રિયાઓ :

કેથોડ *(રિડક્શન)* : $2Ag^{+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow 2Ag(s)$ (3.5)

એનોડ *(ઑક્સિડેશન)* : $Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^{-}$ (3.6)

એ જોઈ શકાય છે કે (3.5) અને (3.6)નો સરવાળો કોષમાં કુલ પ્રક્રિયા (3.4) તરફ દોરે છે અને સિલ્વર વિદ્યુતધ્રુવ કેથોડ તરીકે અને કૉપર વિદ્યુતધ્રુવ એનોડ તરીકે વર્તે છે. આને આ રીતે રજૂ કરી શકાય :

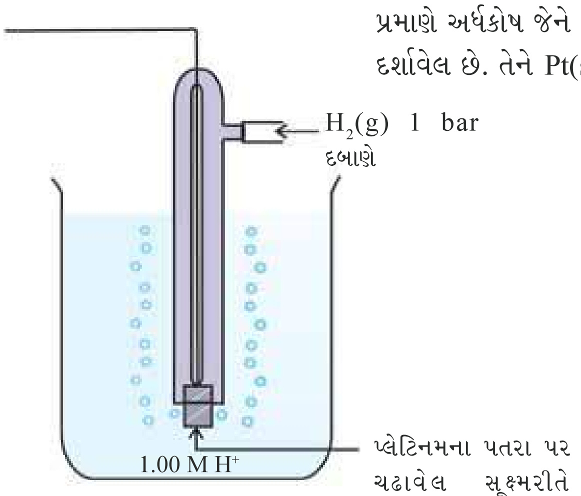
$$Cu(s) \mid Cu^{2+}(aq) \parallel Ag^{+}(aq) \mid Ag(s)$$

અને આપણને મળશે $E_{cell} = E_{right} - E_{left} = E_{Ag^{+}|Ag} - E_{Cu^{2+}|Cu}$ (3.7)

3.2.1 વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલનું માપન (Measurement of Electrode Potential)

વ્યક્તિગત અર્ધકોષનો પોટૅન્શિયલ માપી શકાય નહિ. આપણે બે અર્ધકોષ પોટૅન્શિયલ વચ્ચેનો તફાવત માપી શકીએ છીએ જે આપણને કોષનો ઈ.એમ.એફ. આપે છે. જો આપણે ઈચ્છાધીન (મનસ્વી) રીતે કોઈ એક અર્ધકોષનો પોટૅન્શિયલ પસંદ કરીએ તો આપણે આના સંદર્ભમાં બીજા અર્ધકોષનો પોટૅન્શિયલ નક્કી કરી શકીએ. પ્રણાલિકા પ્રમાણે અર્ધકોષ જેને પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવ કહે છે અને જે (આકૃતિ 3.3)માં દર્શાવેલ છે. તેને $Pt(s) \mid H_2(g) \mid H^{+}(aq)$ તરીકે દર્શાવાય છે અને તેનો પોટૅન્શિયલ બધા જ તાપમાને શૂન્ય આંકવામાં આવ્યો છે. આ પોટૅન્શિયલ નીચેની પ્રક્રિયા પ્રમાણે છે.

$$H^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$



આકૃતિ 3.3 : પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવ (SHE)

પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવ પ્લેટિનમ બ્લેકનું પડ ચઢાવેલ પ્લેટિનમ વિદ્યુતધ્રુવ છે. વિદ્યુતધ્રુવને ઍસિડના દ્રાવણમાં ડૂબાડવામાં આવે છે અને શુદ્ધ હાઇડ્રોજન વાયુ તેમાંથી પસાર કરવામાં આવે છે. હાઇડ્રોજનના રિડકશન પામેલા અને ઑક્સિડેશન પામેલા બંને સ્વરૂપોની સાંદ્રતા એક જળવાઈ રહે છે (આકૃતિ 3.3). આ એમ સૂચવે છે કે હાઇડ્રોજન વાયુનું દબાણ 1 bar છે અને દ્રાવણમાં હાઇડ્રોજન આયનની સાંદ્રતા એક મોલર છે.

298 K તાપમાને પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવને એનોડ (સંદર્ભ અર્ધકોષ) તરીકે અને બીજો અર્ધકોષ કેથોડ તરીકે લઈને રચાતો કોષ પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવ અર્ધકોષ || બીજો અર્ધકોષ. ઈ.એમ.એફનું મૂલ્ય બીજા અર્ધકોષના રિડક્શન પોટૅન્શિયલનું મૂલ્ય આપે છે. જો ઑક્સિડેશન પામેલી અને રિડક્શન પામેલી સ્પિસીઝના સ્વરૂપ જમણી બાજુના અર્ધકોષમાં એક એકમ હોય તો કોષ પોટૅન્શિયલ પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ બરાબર થશે. આપેલ અર્ધકોષનો $E^{\ominus}_R$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_R - E^{\ominus}_L$$

$E^{\ominus}_L$ પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવ માટે શૂન્ય છે.

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}_R - 0 = E^{\ominus}_R$$

કોષ Pt(s) | H_2(g, 1 bar) | H^+ (aq, 1 M) || Cu^{2+} (aq, 1M) | Cuનો માપન કરેલ ઇ.એમ.એફ. 0.34 V છે અને તે નીચેની પ્રક્રિયાને અનુરૂપ અર્ધકોષના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલના મૂલ્ય બરાબર થશે.

$$Cu^{2+} (aq, 1 M) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$$

એ જ પ્રમાણે,

કોષ Pt(s) | H_2(g, 1 bar) | H^+ (aq, 1 M) || Zn^{2+} (aq, 1 M) | Zn નો માપન કરેલો કોષ પોટૅન્શિયલ -0.76V છે જે અર્ધપ્રક્રિયા

$Zn^{2+} (aq, 1 M) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ માટેનો પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલને અનુરૂપ થશે.

પ્રથમ કિસ્સામાં ધન વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ સૂચવે છે કે Cu^{2+} આયન H^+ આયન કરતાં વધારે સહેલાઈથી રિડક્શન પામે છે. પ્રતિગામી પ્રક્રિયા થઈ શકશે નહિ એટલે કે હાઇડ્રોજન આયન Cuનું ઑક્સિડેશન નહિ કરી શકે (અથવા વૈકલ્પિક રીતે આપણે કહી શકીએ કે ઉપર દર્શાવેલ પ્રમાણિત શરતોમાં હાઇડ્રોજન વાયુ કૉપરનું રિડક્શન કરી શકે.) આમ Cu ધાતુ HClમાં ઓગળતી નથી. નાઇટ્રિક ઍસિડમાં તે નાઇટ્રેટ આયન વડે ઑક્સિડેશન પામે છે અને હાઇડ્રોજન આયન વડે નહિ. બીજા કિસ્સામાં ઋણ પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ સૂચવે છે કે હાઇડ્રોજન આયન ઝિંકનું ઑક્સિડેશન કરી શકશે (અથવા ઝિંક હાઇડ્રોજન આયનનું રિડક્શન કરી શકે).

આ પ્રણાલિકા પ્રમાણે આકૃતિ 3.1માં દર્શાવેલ ડેનિયલ કોષ માટેની અર્ધપ્રક્રિયાને નીચે પ્રમાણે લખી શકાય :

ડાબી બાજુનો વિદ્યુતધ્રુવ : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} (aq, 1 M) + 2e^-$

જમણી બાજુનો વિદ્યુતધ્રુવ : $Cu^{2+} (aq, 1 M) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$

કુલ પ્રક્રિયા ઉપરની બે પ્રક્રિયાઓનો સરવાળો છે અને તે આ સમીકરણથી મેળવી શકીએ.

$$Zn(s) + Cu^{2+} (aq) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + Cu(s)$$

કોષનો ઇ.એમ.એફ = $E^{\ominus}_{cell} = E^{\ominus}_R - E^{\ominus}_L$

$= 0.34 \text{ V} - (-0.76) \text{ V} = 1.10 \text{ V}$

કેટલીક વખત પ્લેટિનમ અને ગોલ્ડ જેવી ધાતુઓ નિષ્ક્રિય વિદ્યુતધ્રુવ તરીકે ઉપયોગમાં લેવાય છે. તેઓ પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતા નથી પરંતુ ઑક્સિડેશન અથવા રિડક્શન પ્રક્રિયા માટે સપાટી પૂરી પાડે છે અને ઇલેક્ટ્રૉનના વહનને અનુકૂળ કરે છે ઉદાહરણ તરીકે Pt નીચેના અર્ધકોષમાં વપરાય છે.

હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવ : Pt(s) | H_2(g) | H^+ (aq)

અર્ધકોષ પ્રક્રિયા સાથે : $H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g)$

બ્રોમિન વિદ્યુતધ્રુવ : Pt(s) | Br_2 (aq) | Br^- (aq)

અર્ધકોષ પ્રક્રિયા સાથે : $\frac{1}{2}Br_2\,(aq) + e^- \rightarrow Br^-(aq)$

પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ ઘણા અગત્યના છે અને આપણે તેમાંથી ઘણી બધી ઉપયોગી માહિતી નિષ્કર્ષિત કરી શકીએ. કેટલીક પસંદ કરેલી અર્ધકોષ પ્રક્રિયા માટેના પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલના મૂલ્યો કોષ્ટક 3.1માં દર્શાવેલ છે. જો વિદ્યુતધ્રુવનો પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ શૂન્ય કરતાં વધારે હોય તો તેનું રિડક્શન પામેલું સ્વરૂપ હાઇડ્રોજન વાયુ કરતાં વધારે સ્થાયી છે. એ જ પ્રમાણે જો પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ ઋણ હોય તો હાઇડ્રોજન સ્પિસીઝના રિડક્શન પામેલા સ્વરૂપ કરતાં વધારે સ્થાયી છે, એ જોઈ શકાય છે કે ફ્લોરિનનો પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ કોષ્ટકમાં સૌથી ઊંચો છે જે સૂચવે છે, કે, ફ્લોરિન વાયુ (F_2)ને ફ્લોરાઇડ આયન(F^-)માં રિડક્શન પામવાનું મહત્તમ વલણ છે. તેથી જ ફ્લોરિન વાયુ સૌથી પ્રબળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે અને ફ્લોરાઇડ આયન સૌથી નિર્બળ રિડક્શનકર્તા છે. લિથિયમને સૌથી ઓછો વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ છે જે સૂચવે છે કે લિથિયમ આયન સૌથી નિર્બળ ઑક્સિડેશનકર્તા છે, જ્યારે, લિથિયમ ધાતુ જલીય દ્રાવણમાં સૌથી વધુ શક્તિશાળી રિડક્શનકર્તા છે. એ પણ જોઈ શકાય છે કે આપણે કોષ્ટક 3.1માં ઉપરથી નીચે તરફ જઈએ છીએ તેમ પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ ઘટે છે. આની સાથે પ્રક્રિયાની ડાબીબાજુની સ્પિસીઝની ઑક્સિડેશનશક્તિ ઘટે છે. પ્રક્રિયાની જમણીબાજુની સ્પિસીઝની રિડક્શનશક્તિ વધે છે. વિદ્યુતરાસાયણિક કોષોનો વિશાળ પાયા પર ઉપયોગ, દ્રાવણની pH નક્કી કરવામાં, દ્રાવ્યતા ગુણાકાર, સંતુલન અચળાંક અને અન્ય ઉષ્માગતિકીય ગુણધર્મો અને પોટૅન્શ્યોમેટ્રિક (વિભવમાપી) અનુમાપનોમાં પણ ઉપયોગી છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

3.1 તમે Mg^{2+} / Mg પ્રણાલીનો પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ કેવી રીતે નક્કી કરશો ?

3.2 તમે ઝિંકના પાત્રમાં કૉપર સલ્ફેટનું દ્રાવણ ભરી રાખી શકો ?

3.3 પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ માટેના કોષ્ટકનો ઉપયોગ કરો અને એવા ત્રણ પદાર્થો સૂચવો જે યોગ્ય પરિસ્થિતિમાં ફેરસ આયનનું ઑક્સિડેશન કરી શકે ?

3.3 નર્ન્સ્ટ સમીકરણ (Nernst Equation)

આપણે આગળના વિભાગમાં એમ ધાર્યું હતું કે વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રિયામાં સમાવિષ્ટ સ્પિસીઝની સાંદ્રતા એક છે. આ હંમેશાં સાચું હોવું જરૂરી નથી. નર્ન્સ્ટે (nernst) દર્શાવ્યું કે :

$M^{n+}\,(aq) + ne^- \rightarrow M(s)$

વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રિયા માટે પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવના સંદર્ભમાં કોઈ પણ સાંદ્રતાએ વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ માપી શકીએ.

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

પરંતુ ઘન પદાર્થની સાંદ્રતા M એક એકમ લઈએ છીએ અને તેથી આપણને મળશે.

$$E_{(M^{n+}/M)} = E^{\ominus}_{(M^{n+}/M)} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{1}{[M^{n+}]} \qquad (3.8)$$

$E^{\ominus}_{M^{n+}/M}$ ને આપણે વ્યાખ્યાયિત કરી ચૂક્યા છીએ R વાયુ અચળાંક (8.314 J K^{-1} mol^{-1}) છે. F ફેરાડે અચળાંક (96487 C mol^{-1}), T તાપમાન કેલ્વિનમાં અને $[M^{n+}]$ સ્પિસીઝ M^{n+}ની સાંદ્રતા છે.

કોષ્ટક 3.1 : 298 K તાપમાને પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ

આયનો જલીય સ્પિસીઝ તરીકે હાજર છે અને H_2O પ્રવાહી તરીકે, વાયુઓ અને ઘનને અનુક્રમે g અને s તરીકે દર્શાવ્યા છે.

પ્રક્રિયા (ઑક્સિડેશન પામેલું સ્વરૂપ + ne^-)	→ રિડક્શન પામેલ સ્વરૂપ	$E^\ominus/V$
$F_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2F^-$	2.87
$Co^{3+} + e^-$	$\rightarrow Co^{2+}$	1.81
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.78
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Au^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Au(s)$	1.40
$Cl_2(g) + 2e^-$	$\rightarrow 2Cl^-$	1.36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$	$\rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^-$	$\rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	1.09
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\rightarrow NO(g) + 2H_2O$	0.97
$2Hg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Hg_2^{2+}$	0.92
$Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+} + e^-$	$\rightarrow Fe^{2+}$	0.77
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2O_2$	0.68
$I_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2I^-$	0.54
$Cu^+ + e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.52
$Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu(s)$	0.34
$AgCl(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Cl^-$	0.22
$AgBr(s) + e^-$	$\rightarrow Ag(s) + Br^-$	0.10
$2H^+ + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g)$	0.00
$Pb^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ni(s)$	-0.25
$Fe^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2e^-$	$\rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+} + 3e^-$	$\rightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Mg(s)$	-2.36
$Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Ca(s)$	-2.87
$K^+ + e^-$	$\rightarrow K(s)$	-2.93
$Li^+ + e^-$	$\rightarrow Li(s)$	-3.05

(ઉપર તરફ તીર) ઑક્સિડેશનકર્તાની વધતી પ્રબળતા

(નીચે તરફ તીર) રિડક્શનકર્તાની વધતી પ્રબળતા

1. ઋણ $E^\ominus$નો અર્થ થાય છે કે રેડોક્ષ યુગલ (couple) H^+/H_2 યુગલ કરતાં વધારે પ્રબળ રિડક્શનકર્તા છે.
2. ધન $E^\ominus$ના અર્થ એમ થાય છે કે રેડોક્ષ યુગલ H^+/H_2 યુગલ કરતાં વધારે નિર્બળ રિડક્શનકર્તા છે.

ડેનિયલ કોષમાં Cu^{2+} અને Zn^{2+} આયનની આપેલ કોઈ પણ સાંદ્રતા માટે વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ માટે લખી શકીએ.

કેથોડ માટે :

$$E_{(Cu^{2+}/Cu)} = E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} \quad (3.9)$$

એનોડ માટે :

$$E_{(Zn^{2+}/Zn)} = E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]} \quad (3.10)$$

કોષ પોટૅન્શિયલ $E_{(cell)} = E_{(Cu^{2+}/Cu)} - E_{(Zn^{2+}/zn)}$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

$$= E^{\ominus}_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^{\ominus}_{(Zn^{2+}/Zn)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}(aq)]} - \ln \frac{1}{[Zn^{2+}(aq)]}$$

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad (3.11)$$

એ જોઈ શકાય છેકે $E_{(cell)}$ બંને Cu^{2+} અને Zn^{2+} આયનોની સાંદ્રતા પર આધાર રાખે છે. તે Cu^{2+} આયનની સાંદ્રતામાં વધારા સાથે તથા Zn^{2+} આયનોની સાંદ્રતામાં ઘટાડા સાથે વધે છે.

સમીકરણ 3.11માં પ્રાકૃતિક લઘુગણક (natural logarithm)ને 10ના પાયામાં પરિવર્તિત કરતાં અને R, F ના મૂલ્યો અને T = 298 K મૂકીએ તો તે લઘુસ્વરૂપ પ્રાપ્ત કરશે.

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad (3.12)$$

આપણે બંને ધ્રુવો માટે સરખી સંખ્યાના ઇલેક્ટ્રૉનનો (n) ઉપયોગ કરવો જોઈએ અને આથી નીચેના કોષ

$Ni(s) \mid Ni^{2+}(aq) \parallel Ag^{+}(aq) \mid Ag$

માટે, કોષ પ્રક્રિયા $Ni(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Ni^{2+} + 2Ag(s)$ છે.

નર્ન્સ્ટ સમીકરણ આ પ્રમાણે લખી શકાય.

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ni^{2+}]}{[Ag^{+}]^2}$$

અને $aA + bB \xrightarrow{ne^-} cC + dD$ પ્રકારની સામાન્ય વિદ્યુતરાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે, નર્ન્સ્ટ સમીકરણ આ પ્રમાણે લખી શકાય.

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$= E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (3.13)$$

કોયડો 3.1 એ કોષ દર્શાવો જેમાં નીચેની પ્રક્રિયા થાય છે.

$Mg(s) + 2Ag^{+} (0.0001M) \rightarrow Mg^{2+} (0.130\ M) + 2Ag(s)$

જો $E^{\ominus}_{(cell)} = 3.17\ V$ હોય તો તેનો $E_{(cell)}$ ગણો.

ઉકેલ : કોષ આ પ્રમાણે લખી શકાય. $Mg|Mg^{2+} (0.130\ M)||Ag^{+} (0.0001M)|Ag$

$$E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\left[Mg^{2+}\right]}{\left[Ag^{+}\right]^2}$$

$$= 3.17\ V - \frac{0.059V}{2} \log \frac{0.130}{(0.0001)^2} = 3.17\ V - 0.21V = 2.96\ V.$$

3.3.1 નર્ન્સ્ટ સમીકરણમાંથી સંતુલન અચળાંક (Equilibrium Constant from Nernst Equation)

ડેનિયલ કોષ (આકૃતિ 3.1)માં પ્રવાહ બંધ કરી દઈએ, તો આપણે નોંધી શકીએ કે પ્રક્રિયા

$$Zn(s) + Cu^{2+} (aq) \rightarrow Zn^{2+} (aq) + Cu(s)$$

થાય છે અને જેમ સમય પસાર થાય છે તેમ Zn^{2+} આયનની સાંદ્રતા વધતી જાય છે અને Cu^{2+} આયનની સાંદ્રતા ઘટતી જાય છે. આ જ સમયે વૉલ્ટમીટર પર કોષનો વૉલ્ટેજ ઘટતો જાય છે. કેટલાક સમય પછી આપણે નોંધી શકીએ છીએ કે Cu^{2+} અને Zn^{2+} આયનની સાંદ્રતામાં ફેરફાર થતો નથી અને એ જ સમયે વૉલ્ટમીટર શૂન્ય વાંચન દર્શાવે છે. આ સૂચવે છે કે સંતુલન પ્રાપ્ત થઈ ગયેલ છે. આ પરિસ્થિતિમાં નર્ન્સ્ટ સમીકરણ આ પ્રમાણે લખી શકાય.

$$E_{(cell)} = 0 = E^{\ominus}_{(cell)} - \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

અથવા $$E^{\ominus}_{(cell)} = \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

પરંતુ સંતુલને

પ્રક્રિયા 3.1 માટે $\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = K_c$ થશે.

અને T = 298 K તાપમાને ઉપરનું સમીકરણ આ પ્રમાણે લખી શકાય.

$$E^{\ominus}_{(cell)} = \frac{0.059V}{2} \log K_C = 1.1V \qquad (E^{\ominus}_{(cell)} = 1.1V)$$

$$\log K_C = \frac{(1.1V \times 2)}{0.059\ V} = 37.288$$

298 K તાપમાને $K_C = 2 \times 10^{37}$

સામાન્ય રીતે

$$E^{\ominus}_{(cell)} = \frac{2.303RT}{nF} \log K_C \qquad (3.14)$$

આમ સમીકરણ (3.14) પ્રક્રિયાના સંતુલન અચળાંક અને જે કોષમાં પ્રક્રિયા થાય છે તેનો પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટેન્શિયલ છે. આમ પ્રક્રિયાનો સંતુલન અચળાંક અન્ય રીતે માપવો મુશ્કેલ હોય ત્યારે કોષના અનુરૂપ $E^{\ominus}$ મૂલ્યો પરથી ગણી શકાય છે.

કોયડો 3.2 $Cu(s) + 2Ag^{+}(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

પ્રક્રિયા માટે સંતુલન અચળાંક ગણો.

$E^{\ominus}_{(cell)} = 0.46\ V$

ઉકેલ : $E^{\ominus}_{(cell)} = \dfrac{0.059V}{2} \log K_C = 0.46\ V$ અથવા

$\log K_C = \dfrac{0.46\ V \times 2}{0.059\ V} = 15.6$

$K_C = 3.92 \times 10^{15}$

3.3.2 વિદ્યુતરાસાયણિક કોષ અને પ્રક્રિયાની ગિબ્સઊર્જા (Electrochemical Cell and Gibbs Energy of the Reaction)

એક સેકન્ડમાં થયેલ વિદ્યુતીય કાર્ય વિદ્યુતીય પોટૅન્શિયલ અને પસાર થયેલ કુલ વિદ્યુતભારના ગુણાકાર બરાબર છે. જો આપણે ગેલ્વેનિક કોષમાંથી મહત્તમ કાર્ય મેળવવું હોય, તો વિદ્યુતભાર પ્રતિવર્તી રીતે પસાર કરવો જોઈએ. ગેલ્વેનિક કોષ દ્વારા થયેલું પ્રતિવર્તીય કાર્ય તેની ગિબ્સ-ઊર્જામાં ઘટાડા બરાબર થાય છે અને આથી ધારો કે કોષનો ઇ.એમ.એફ E હોય અને nF પસાર કરેલ વિદ્યુતભાર હોય, તો $\Delta_r G$ પ્રક્રિયાની ગિબ્સ-ઊર્જા છે. આથી,

$$\Delta_r G = -nFE_{(cell)} \qquad (3.15)$$

એ યાદ રાખવું જોઈએ કે $E_{(cell)}$ ગહન (intensive) પરિબળ છે. પરંતુ $\Delta_r G$ માત્રાત્મક ઉષ્માગતિમય ગુણધર્મ છે અને તેનું મૂલ્ય n પર આધારિત છે. આથી આપણે પ્રક્રિયા લખીએ કે,

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

$$\Delta_r G = -2FE_{(cell)}$$

પણ આપણે જ્યારે પ્રક્રિયા

$2Zn(s) + 2Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2Zn^{2+}(aq) + 2Cu(s)$ લખીએ ત્યારે

$$\Delta_r G = -4FE_{(cell)}$$

જો બધી જ પ્રક્રિયા કરતી સ્પિસીઝની સાંદ્રતા એક હોય તો, $E_{(cell)} = E^{\ominus}_{(cell)}$ અને આપણને મળશે.

$$\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(cell)} \qquad (3.16)$$

આમ $E^{\ominus}_{(cell)}$ ના માપન પરથી આપણે અગત્યની ઉષ્માગતિકીય રાશિ પ્રક્રિયા માટેની પ્રમાણિત ગિબ્સ-ઊર્જા $\Delta_r G^{\ominus}$ મેળવી શકીએ. $\Delta_r G^{\ominus}$ના મૂલ્ય પરથી નીચેના સમીકરણથી સંતુલન અચળાંક ગણી શકીએ.

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K.$$

કોયડો 3.3 ડેનિયલ કોષ માટે પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ 1.1 V છે. $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$ પ્રક્રિયા માટે પ્રમાણિત ગિબ્સ-ઊર્જા ગણો.

ઉકેલ : $\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus}_{(cell)}$

ઉપરની પ્રક્રિયામાં $n = 2$ છે. $F = 96487\ C\ mol^{-1}$ અને $E^{\ominus}_{(cell)} = 1.1\ V$

આથી, $\Delta_r G^{\ominus} = -2 \times 1.1\ V \times 96487\ C\ mol^{-1}$

$= -21227\ J\ mol^{-1}$

$= -21.227\ kJ\ mol^{-1}$

લખાણ સંબંધી પ્રશ્નો

3.4 pH = 10 વાળા દ્રાવણ સાથે સંપર્કમાં રહેલા હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવનો પોટેન્શિયલ ગણો.

3.5 નીચેની પ્રક્રિયા થતી હોય તેવા કોષનો ઇ.એમ.એફ. ગણો.

$Ni(s) + 2Ag^{+}\ (0.002\ M) \rightarrow Ni^{2+}\ (0.160\ M) + 2Ag(s)$

$E^{\ominus}_{(cell)} = 1.05\ V$ આપેલ છે.

3.6 એક કોષ જેમાં નીચેની પ્રક્રિયા થાય છે.

$2Fe^{3+}\ (aq) + 2I^{-}\ (aq) \rightarrow 2Fe^{2+}\ (aq) + I_2(s)$

298 K તાપમાને તેનો $E^{\ominus}_{(cell)} = 0.236\ V$ છે. કોષ પ્રક્રિયાની પ્રમાણિત ગિબ્સ-ઊર્જા અને સંતુલન અચળાંક ગણો.

3.4 વિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવણોની વાહકતા (Conductance of Electrolytic Solutions)

વિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવણોમાંથી વિદ્યુતની વાહકતાના અભ્યાસ પહેલાં આપણે કેટલાક પર્યાયોને વ્યાખ્યાયિત કરવા જરૂરી છે. વિદ્યુતીય અવરોધને સંજ્ઞા ‘R’ વડે દર્શાવાય છે અને તે ઓહ્મ (ohm) (Ω)માં મપાય છે. જે SI પાયાના એકમોમાં $(kg\ m^2)\ /\ (S^3\ A^2)$ બરાબર છે. તેને વ્હીટસ્ટોન બ્રિજ **(Wheatstone bridge)** જેના વિષે તમે ભૌતિકવિજ્ઞાનના અભ્યાસથી પરિચિત છો તેના વડે માપી શકાય છે. કોઈ પણ પદાર્થનો વિદ્યુતીય અવરોધ (R) તેની લંબાઈના (l) સમપ્રમાણમાં અને તેના આડછેદ (A)ના વ્યસ્ત પ્રમાણમાં હોય છે. એટલે કે,

$$R \propto \frac{l}{A} \quad \text{અથવા} \quad R = \rho\frac{l}{A} \tag{3.17}$$

સમપ્રમાણતાનો અચળાંક ρ ને (ગ્રીક શબ્દ રૂહો(rho)) પ્રતિરોધકતા **(resistivity)** (વિશિષ્ટ અવરોધ) કહે છે. તેના SI એકમ ohm metre (Ω m) અને ઘણી વાર તેનો ઉપગુણક ohm centimetre (Ω cm) પણ વપરાય છે. IUPAC વિશિષ્ટ અવરોધને બદલે પ્રતિરોધકતાની ભલામણ કરે છે અને તેથી આ પુસ્તકમાં બાકીના સ્થળોએ પ્રતિરોધકતા પર્યાયનો ઉપયોગ કરીશું. ભૌતિક રીતે, પદાર્થની અવરોધકતા તે તેનો અવરોધ છે, જ્યારે તે એક મીટર લાંબો હોય અને તેના આડછેદનું ક્ષેત્રફળ એક m^2 હોય છે. એ જોઈ શકાય છે કે,

$1\ \Omega\ m = 100\ \Omega\ cm$ અથવા $1\ \Omega\ cm = 0.01\ \Omega\ m$

અવરોધના વ્યસ્ત(inverse)ને વાહકતા G કહે છે અને આપણને સંબંધ મળશે કે,

$$G = \frac{l}{R} = \frac{A}{\rho l} = \kappa\frac{A}{l} \tag{3.18}$$

વાહકતાનો SI એકમ સીમેન્સ (siemens) છે. જે સંજ્ઞા S વડે દર્શાવાય છે અને તે ohm^{-1} બરાબર થાય છે તે mho અથવા Ω^{-1} વડે પણ ઓળખાય છે. પ્રતિરોધકતાના વ્યસ્તને વાહકતા (વિશિષ્ટ વાહકતા) કહે છે જેને સંજ્ઞા κ (ગ્રીક કાપ્પા-kappa) કહે છે. IUPACએ વિશિષ્ટ વાહકતાને બદલે વાહકતા પર્યાયની ભલામણ કરેલ છે અને તેથી આપણે આ પુસ્તકના શેષ ભાગમાં વાહકતા પર્યાયનો ઉપયોગ કરીશું. વાહકતાનો SI એકમ Sm^{-1} છે પણ ઘણી વાર κ ને Scm^{-1} તરીકે અભિવ્યક્ત કરે છે. કોઈ પદાર્થની વાહકતા Sm^{-1}માં ત્યારે હોય છે જ્યારે તેની લંબાઈ 1 m અને તેના આડછેદનું ક્ષેત્રફળ $1m^2$ હોય છે. એ નોંધવું જોઈએ કે $1\ Scm^{-1} = 100\ Sm^{-1}$

કોષ્ટક 3.2 : 298.15 K તાપમાને પસંદ કરેલા કેટલાક પદાર્થોની વાહકતાના મૂલ્યો

પદાર્થ	વાહકતા Sm^{-1}	પદાર્થ	વાહકતા Sm^{-1}
વાહકો		*જલીય દ્રાવણો*	
સોડિયમ	2.1×10^3	શુદ્ધ પાણી	3.5×10^{-5}
કૉપર	5.9×10^3	0.1 M HCl	3.91
સિલ્વર	6.2×10^3	0.01 M kCl	0.14
ગોલ્ડ	4.5×10^3	0.01 M NaCl	0.12
આયર્ન	1.0×10^3	0.1 M HAc	0.047
ગ્રેફાઈટ	1.2×10	0.01 M HAc	0.016
અવાહકો		*અર્ધવાહકો*	
કાચ	1.0×10^{-16}	CuO	1×10^{-7}
ટેફલોન	1.0×10^{-18}	Si	1.5×10^{-2}
		Ge	2.0

કોષ્ટક 3.2 પરથી જોઈ શકાય છે કે વાહકતાની માત્રા વિશાળ પ્રમાણમાં ચલિત થાય છે અને તે પદાર્થના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધાર રાખે છે. વળી તે તાપમાન અને દબાણ કે જ્યારે માપન કરવામાં આવેલ છે તેના પર પણ આધાર રાખે છે. પદાર્થોને તેમની વાહકતાના માત્રાના આધારે, વાહકો, અવાહકો તથા અર્ધવાહકો તરીકે વર્ગીકૃત કરવામાં આવ્યા છે. ધાતુઓ અને તેમની મિશ્રધાતુઓની વાહકતા ઘણી જ વધારે હોય છે અને તેઓ વાહક તરીકે ઓળખાય છે. કેટલીક અધાતુઓ જેવી કે કાર્બન બ્લેક, ગ્રેફાઈટ અને કેટલાક કાર્બનિક પોલિમર* પણ ઇલેક્ટ્રૉનીય વાહક છે. કાચ, સિરેમિક વગેરે પદાર્થો જેમને ઘણી ઓછી વાહકતા હોય છે તે અવાહકો તરીકે ઓળખાય છે. સિલિકૉન, ડૉપિંગ કરેલ સિલિકૉન અને ગેલિયમ આર્સેનાઇડ જેમની વાહકતા વાહકો અને અવાહકોની વચ્ચે હોય છે તેમને અર્ધવાહકો કહે છે અને તે ઉપયોગી ઇલેક્ટ્રૉનીય પદાર્થો છે. કેટલાંક પદાર્થો જેમને વ્યાખ્યા પ્રમાણે અતિવાહકો કહે છે તેમની પ્રતિરોધકતા શૂન્ય હોય છે અથવા અનંત વાહકતા હોય છે. અગાઉ ધાતુઓ અને તેમની મિશ્રધાતુઓ ઘણા નીચા તાપમાને (0થી 15 K) અતિવાહકો તરીકે જાણીતા હતા પરંતુ હવે અસંખ્ય સિરેમિક પદાર્થો અને મિશ્ર ઑક્સાઇડ 150 K જેટલા ઊંચા તાપમાને અતિવાહકતા દર્શાવે છે.

ધાતુઓ દ્વારા વિદ્યુતીય વાહકતાને ધાત્વીય અથવા ઇલેક્ટ્રૉનીય વાહકતા કહે છે અને તે ઇલેક્ટ્રૉનના સંચલન(movement)ને લીધે હોય છે. ઇલેક્ટ્રૉનીય વાહકતા નીચેના પર આધાર રાખે છે.

(i) ધાતુનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) અને બંધારણ

(ii) સંયોજકતા ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા પ્રતિ પરમાણુ

(iii) તાપમાન (તે તાપમાનના વધારા સાથે ઘટે છે.)

* *ઇલેક્ટ્રૉનીય વાહકતાવાળા પોલિમર-1977માં મેક ડાયમીડ (Mac Diamid), હીજર (Heeger) અને શીરાકાવા (Shirakawa) એ શોધી કાઢ્યું કે એસિટિલીનનું પોલિમરાઇઝેશન (બહુલીકરણ) કરીને પોલિએસિટિલીન તરીકે ઓળખાતો પોલિમર જ્યારે આયોડિનની બાષ્પમાં રાખવામાં (exposed) આવે છે. ત્યારે ધાત્વીય ચળકાટ અને વાહકતા પ્રાપ્ત કરે છે. ત્યારબાદ ઘણા કાર્બનિક વાહક પોલિમર જેવા કે પોલિએનીલીન, પોલિપાયરોલ અને પોલિથાયોફિન બનાવાયા છે. આ કાર્બનિક ધાતુઓ સૂંપર્ણપણે કાર્બન, હાઇડ્રોજન અને પ્રસંગોપાત નાઇટ્રોજન ઑક્સિજન અથવા સલ્ફરના બનેલા હોય છે તે સામાન્ય ધાતુઓ કરતાં ઘણા હલકાં હોય છે અને તેમનો ઉપયોગ હલકા વજનની બૅટરી બનાવવામાં થાય છે. વળી, તેમનો પોલિમરના યાંત્રિક ગુણધર્મો જેવાં કે લચક (નમ્યતા) તેથી ઇલેક્ટ્રૉનીય ઉપકરણો જેવાં કે ટ્રાન્ઝિસ્ટર, જે પ્લાસ્ટિકની જેમ વાળી શકાય છે તે પણ બનાવી શકાય. વાહકતા પોલિમરની શોધ માટે મેક ડાયામીડ, હીજર અને શીરાકોવાને 2000માં રસાયણવિજ્ઞાનનું નૉબેલ પારિતોષિક પુરસ્કૃત કરવામાં આવેલું.*

ઈલેક્ટ્રૉન એક છેડેથી દાખલ થઈને બીજા છેડેથી બહાર નીકળી જાય છે તેથી ધાત્વીય વાહકતાનું સંઘટન બદલાયા વગરનું રહે છે. અર્ધવાહકમાંથી વાહકતાની ક્રિયાવિધિ ઘણી જ જટિલ છે.

આપણે એ જાણીએ જ છીએ (ધોરણ XI, એકમ 7) કે અતિશુદ્ધ પાણીમાં પણ ઓછા પ્રમાણમાં હાઇડ્રોજન અને હાઇડ્રૉક્સિલ આયન ($\sim 10^{-7}$ M) હોય છે જે તેને ઘણી ઓછી વાહકતા ઉછીની (lend) આપે છે (3.5×10^{-5} S m^{-1}). જ્યારે વિદ્યુત વિભાજયને પાણીમાં ઓગાળવામાં આવે છે ત્યારે તેઓ તેમના પોતાના આયનો દ્રાવણને પૂરા પાડે છે અને તેથી તેની વાહકતા વધે છે. દ્રાવણમાં હાજર આયનો વડે વિદ્યુતના વહનને વિદ્યુત વિભાજનીય અથવા આયનીય વાહકતા કહેવામાં આવે છે. વિદ્યુતવિભાજ્ય (આયનીય) વાહકતા નીચેના પર આધાર રાખે છે.

(i) ઉમેરેલા વિદ્યુતવિભાજ્યનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ)

(ii) નીપજેલા આયનોનું કદ અને તેમનું દ્રાવકયોજન (solvation)

(iii) દ્રાવકનો સ્વભાવ અને તેની સ્નિગ્ધતા

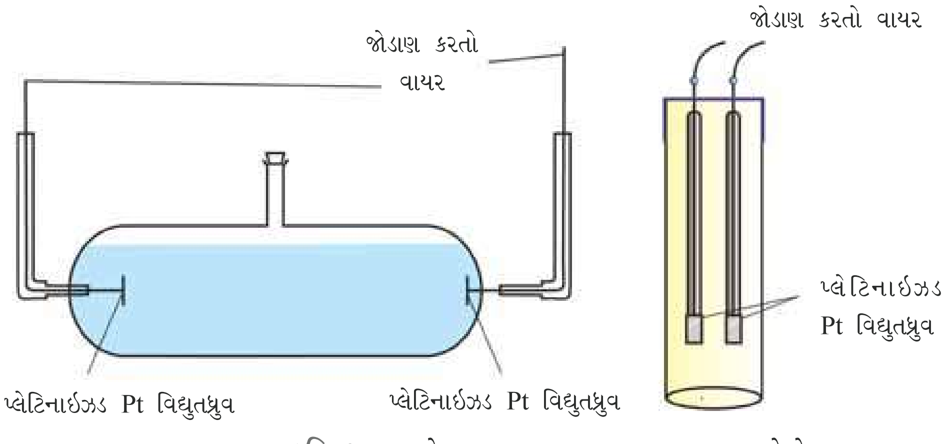
(iv) વિદ્યુતવિભાજ્યની સાંદ્રતા

(v) તાપમાન (તે તાપમાનના વધારા સાથે વધે છે.)

આયનીય દ્રાવણમાંથી સીધો (DC) વિદ્યુતપ્રવાહ લાંબા સમય માટે પસાર કરવામાં આવે તો વિદ્યુતરાસાયણિક પ્રક્રિયાને લીધે તેના સંઘટનના ફેરફાર તરફ દોરી જાય છે (વિભાગ 3.4.1).

3.4.1 આયનીય દ્રાવણોની વાહકતાનું માપન (Measurement of the Conductivity of Ionic Solutions)

આપણે જાણીએ છીએ કે અજ્ઞાત અવરોધનું ચોક્કસ માપન વ્હીટસ્ટોન બ્રિજની મદદથી કરી શકીએ છીએ. તેમ છતાં પણ, આયનીય દ્રાવણનો અવરોધ માપવામાં બે સમસ્યાનો સામનો કરવો પડે છે. પ્રથમ, સીધો પ્રવાહ (DC) પસાર કરવાથી દ્રાવણનું સંઘટન બદલાય છે. બીજું કે દ્રાવણને વ્હીટસ્ટોન બ્રિજ સાથે ધાત્વીય વાયર અથવા ધન વાહકથી જોડી શકાતું નથી. પ્રથમ સમસ્યાનું નિરાકરણ શક્તિનો ઉલટસુલટ પ્રવાહ (AC) સ્રોત વાપરીને દૂર કરી શકાય છે. બીજી સમસ્યા ખાસ ડિઝાઈન કરેલું પાત્ર જેને વાહકતા કોષ કહે છે તેનો ઉપયોગ કરી ઉકેલી શકાય. તે ઘણી ડિઝાઈનમાં મળે છે અને બે સાદી ડિઝાઈન આકૃતિ 3.4માં દર્શાવેલ છે.



આકૃતિ 3.4 : બે જુદા જુદા પ્રકારના વાહકતા કોષો

મૂળભૂત રીતે તે બે પ્લેટિનમ ધ્રુવો જેના પર પ્લેટિનમ બ્લેકનું પડ હોય છે (સૂક્ષ્મ વિભાજિત ધાત્વીય Pt પર વિદ્યુતરાસાયણિક રીતે વિદ્યુતધ્રુવ પર નિક્ષેપિત કરેલ હોય છે.) તે આડછેદનું ક્ષેત્રફળ 'A' જેટલું અને વિદ્યુતધ્રુવો અંતર 'l' થી અલગ રાખેલ હોય છે. તેથી આ બંને વિદ્યુતધ્રુવો તેમની વચ્ચે રહેલું દ્રાવણ લંબાઈ 'l' અને આડછેદ ક્ષેત્રફળ 'A' ધરાવતા હોય છે. આવા કૉલમમાં લંબાઈ l અને આડછેદ ક્ષેત્રફળ A થાય છે. દ્રાવણના આવા કૉલમનો અવરોધ નીચેના સમીકરણથી આપી શકાય :

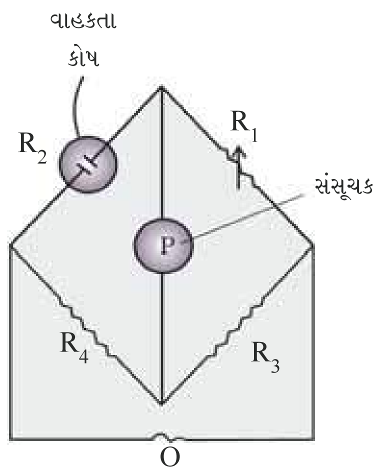
$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{l}{kA} \qquad (3.17)$$

$\frac{l}{A}$ રાશિને કોષ અચળાંક કહે છે. અને તેને સંજ્ઞા G* વડે દર્શાવાય છે. તેનો આધાર બંને ધ્રુવો વચ્ચેના અંતર અને તેમના આડછેદ ક્ષેત્રફળ પર રહે છે. તેના પરિમાણ લંબાઈ-l હોય છે અને જો l અને A જાણતા હોઈએ તો ગણી શકાય. l અને Aના માપન સગવડ ભરેલા નથી એટલું જ નહિ પરંતુ અવિશ્વસનીય હોય છે. કોષ અચળાંકનું માપન સામાન્ય રીતે જેની વાહકતા જાણતા હોઈએ તેવું દ્રાવણ ધરાવતા કોષનો અવરોધ માપીને કરી શકીએ છીએ. આ હેતુ માટે સામાન્ય રીતે આપણે KClનું દ્રાવણ વાપરીએ છીએ જેની વાહકતા જુદી જુદી સાંદ્રતાએ અને જુદા જુદા તાપમાને ચોકસાઈપૂર્વક જાણીતી હોય છે (કોષ્ટક 3.3). કોષ અચળાંક G* નીચેના સમીકરણથી દર્શાવી શકાય.

$$G^* = \frac{l}{A} = R\,\kappa \qquad (3.18)$$

કોષ્ટક 3.3 : 298.15 K તાપમાને KCl દ્રાવણોની વાહકતા અને મોલર વાહકતા

સાંદ્રતા /	મોલારિટી	વાહકતા		મોલર વાહકતા	
$mol\ L^{-1}$	$mol\ m^{-3}$	$S\ cm^{-1}$	$S\ m^{-1}$	$S\ cm^2 mol^{-1}$	$S\ m^2\ mol^{-1}$
1.000	1000	0.1113	11.13	111.3	111.3×10^{-4}
0.100	100.0	0.0129	1.29	129.0	129.0×10^{-4}
0.010	10.00	0.00141	0.141	141.0	141.0×10^{-4}



આકૃતિ 3.5 : વિદ્યુતવિભાજ્યના દ્રાવણનો અવરોધ નક્કી કરવા માટેની ગોઠવણ

એકવાર કોષ અચળાંક નક્કી થઈ જાય પછી આપણે તેનો ઉપયોગ કોઈ પણ દ્રાવણનો અવરોધ અથવા વાહકતા નક્કી કરવામાં કરી શકીએ. અવરોધના માપન માટેની ગોઠવણી આકૃતિ 3.5માં દર્શાવેલ છે.

તે બે અવરોધ R_3 અને R_4 ધરાવે છે, ચલ (variable) અવરોધ R_1 અને વાહકતા કોષ જેનો અજ્ઞાત અવરોધ R_2 છે. વ્હીટસ્ટોન બ્રિજને આંદોલક O વડે પુરવઠો પૂરો પાડવામાં આવે છે. (આંદોલક ઉલટસુલટ પ્રવાહ શક્તિ પ્રતિ સેકન્ડ 550થી 5000 સાયકલ્સ શ્રાવ્ય આવૃત્તિનો સ્રોત). P યોગ્ય સંસૂચક(હેડફોન અથવા ઈલેક્ટ્રોનીય ઉપકરણ) છે અને જ્યારે પ્રવાહ સંસૂચકમાંથી વહેતો હોતો નથી. બ્રિજને સમતોલિત કરવામાં આવે છે. ત્યારે આ પરિસ્થિતિમાં

$$\text{અજ્ઞાત અવરોધ } R_2 = \frac{R_1 R_4}{R_3} \qquad (3.19)$$

હાલના સમયમાં બહુ ખર્ચાળ નહિ તેવા વાહકતામીટર પ્રાપ્ય છે જે સીધા જ વાહકતા કોષમાંના દ્રાવણની વાહકતા અથવા અવરોધ વાંચે છે. એકવાર વાહકતા અચળાંક અને કોષમાંના દ્રાવણનો અવરોધ નક્કી કરવામાં આવે, તો દ્રાવણની વાહકતા નીચેના સમીકરણથી આપી શકાય.

$$\kappa = \frac{\text{કોષ અચળાંક}}{R} = \frac{G^*}{R} \qquad (3.20)$$

એક જ દ્રાવકમાં જુદા જુદા વિદ્યુતવિભાજ્યોના દ્રાવણો અને આપેલ તાપમાને વાહકતાના મૂલ્યો જુદા પડે છે. તેનું દ્રાવણ આયનના ભાર અને કદ જેમાં તે વિયોજિત

થાય છે. આયનની સાંદ્રતા અથવા આપેલ પોટૅન્શિયલ દ્રવણતા હેઠળ આયન જેટલી સરળતાથી ઘૂમે છે તે છે. આથી એ જરૂરી બને છે કે એક ભૌતિક દૃષ્ટિએ વધુ અર્થપૂર્ણ રાશિ જેને **મોલર વાહકતા** કહે છે અને સંજ્ઞા Λ_m (ગ્રીક, લામ્બડા) વડે દર્શાવાય છે તેને વ્યાખ્યાયિત કરીએ. તે દ્રાવણની વાહકતા સાથે નીચેના સમીકરણથી સંબંધિત છે.

$$\text{મોલર વાહકતા} \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \qquad (3.21)$$

ઉપરના સમીકરણ κને Sm^{-1}માં દર્શાવાય છે અને સાંદ્રતા cને $mol\ m^{-3}$માં દર્શાવાય છે. આથી Λ_mના એકમ $Sm^2\ mol^{-1}$ થશે. એ નોંધવું જોઈએ કે

$1\ mol\ m^{-3} = 1000\ (L/m^3) \times$ મોલારિટી (mol/L) અને તેથી

$$\Lambda_m\ (S\,cm^2\ mol^{-1}) = \frac{\kappa\ (S\,cm^{-1})}{1000\ L\ m^{-3} \times \text{મોલારિટી}\ (mol\ L^{-1})}$$

જો આપણે k માટે એકમ $S\ cm^{-1}$ અને સાંદ્રતાને માટે $mol\ cm^{-3}$ એકમ વાપરીએ, તો Λ_mનો એકમ $Scm^2\ mol^{-1}$ થશે. તે નીચેનું સમીકરણ વાપરીને ગણી શકાય.

$$\Lambda_m\ (S\,cm^2\ mol^{-1}) = \frac{\kappa\ (Scm^{-1}) \times 1000\ (cm^3/L)}{\text{મોલારિટી}\ (mol/L)}$$

સાહિત્યમાં બંને પ્રકારના એકમ વપરાય છે અને તેઓ એકબીજા સાથે નીચેના સમીકરણોથી સંબંધિત છે.

$1\ S\ m^2mol^{-1} = 10^4\ S\ cm^2mol^{-1}$ અથવા

$1\ S\ cm^2mol^{-1} = 10^{-4}\ S\ m^2mol^{-1}$

કોયડો 3.4 $0.1\ mol\ L^{-1}$ KCl દ્રાવણ ભરેલા એક વાહકતા કોષનો અવરોધ $100\ \Omega$ છે. તે જ કોષને જો $0.02\ mol\ L^{-1}$ KCl દ્રાવણ વડે ભરીએ તો અવરોધ $520\ \Omega$ છે. 0.02 M KCl દ્રાવણની વાહકતા અને મોલર વાહકતા ગણો. $0.1\ mol\ L^{-1}$ KCl દ્રાવણની વાહકતા 1.29 S/m છે.

ઉકેલ : કોષ અચળાંક આ સમીકરણથી આપી શકાય :

કોષ અચળાંક = G^* = વાહકતા $\times$ અવરોધ

$= 1.29\ S/m \times 100\ \Omega = 129\ m^{-1} = 1.29\ cm^{-1}$

$0.02\ mol\ L^{-1}$ KCl દ્રાવણની વાહકતા = કોષ અચળાંક/ અવરોધ

$$= \frac{G^*}{R} = \frac{129\ m^{-1}}{520\ \Omega} = 0.248\ S\ m^{-1}$$

સાંદ્રતા $\quad c = 0.02\ mol\ L^{-1}$

$= 1000 \times 0.02\ mol\ m^{-3}$

$= 20\ mol\ m^{-3}$

$$\text{મોલર વાહકતા} = \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

$$= \frac{248 \times 10^{-3}\ S\ m^{-1}}{20\ mol\ m^{-3}}$$

$= 1.24 \times 10^{-4}\ S\ m^2mol^{-1}$

$$\text{વૈકલ્પિક રીતે,} \quad \kappa = \frac{1.29\ cm^{-1}}{520\ \Omega}$$

$= 0.248 \times 10^{-2}\ S\ cm^{-1}$

અને Λ_m = $\kappa \times 1000\ cm^3\ L^{-1}$ મોલારિટી$^{-1}$

$$= \frac{0.248 \times 10^{-2}\ S\ cm^{-1} \times 1000\ cm^3\ L^{-1}}{0.02\ mol\ L^{-1}}$$

$= 124\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

કોયડો 3.5 1 cm વ્યાસ અને 50 cm લંબાઈના સ્તંભમાંના $0.05\ mol\ L^{-1}$ NaOH દ્રાવણનો અવરોધ 5.55×10^3 ohm છે, તો અવરોધકતા, વાહકતા અને મોલર વાહકતા ગણો.

ઉકેલ : $A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.5^2\ cm^2 = 0.785\ cm^2 = 0.785 \times 10^{-4}\ m^2$

$l = 50\ cm = 0.5\ m$

$$R = \frac{\rho l}{A} \text{ અથવા } \rho = \frac{RA}{l} = \frac{5.55 \times 10^3\ \Omega \times 0.785\ cm^2}{50\ cm}$$

$= 87.135\ \Omega\ cm$

વાહકતા $= \kappa = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{1}{87.135}\right) S\ cm^{-1}$

$= 0.01148\ S\ cm^{-1}$

મોલર વાહકતા $\Lambda_m = \frac{\kappa \times 1000}{c}\ cm^3\ L^{-1}$

$$= \frac{0.01148\ S\ cm^{-1} \times 1000\ cm^3 L^{-1}}{0.05\ mol\ L^{-1}}$$

$= 229.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

જો આપણે જુદી જુદી રાશિઓના મૂલ્યો ‘cm’ ને બદલે ‘m’ના પર્યાયમાં ગણવા હોય તો,

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

$$= \frac{5.55 \times 10^3\ \Omega \times 0.785 \times 10^{-4}\ m^2}{0.5\ m}$$

$= 87.135 \times 10^{-2}\ \Omega\ m$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{100}{87.135}\ \Omega\ m = 1.148\ S\ m^{-1}$$

અને $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{1.148\ S\ m^{-1}}{50\ mol\ m^{-3}}$

$= 229.6 \times 10^{-4}\ S\ m^2\ mol^{-1}$

3.4.2 વાહકતા અને મોલર વાહકતાનું સાંદ્રતા સાથે વિચરણ (Variation of Conductivity and Molar Conductivity with Concentration)

વિદ્યુત વિભાજ્યની સાંદ્રતા સાથે વાહકતા અને મોલર વાહકતા બંને બદલાય છે. નિર્બળ અને પ્રબળ બંને વિદ્યુત વિભાજ્યો માટે સાંદ્રતાના ઘટાડા સાથે વાહકતા હંમેશાં ઘટે છે આને એ હકીકત વડે સમજાવી શકાય કે દ્રાવણનું મંદન કરતાં પ્રતિ એકમ કદમાં આયનોની સંખ્યા જે પ્રવાહને લઈ જાય છે તે ઘટે છે. કોઈ પણ આપેલ

સાંદ્રતાએ એકમ આડછેદ અને એક એકમ લંબાઈ રાખેલ પ્લેટિનમ ધ્રુવો વચ્ચે રાખેલા દ્રાવણની એકમ કદની વાહકતા હોય છે. આ નીચેના સમીકરણથી સ્પષ્ટ છે.

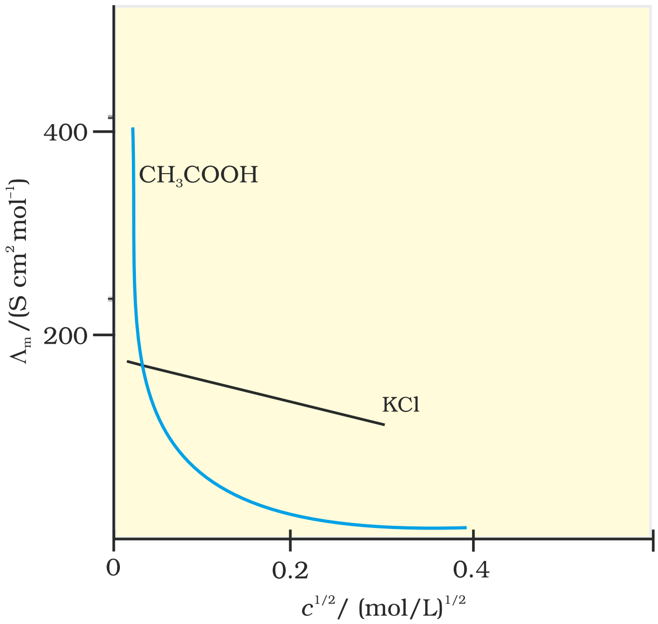
$G = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$ (બંને A અને l તેમના યોગ્ય એકમો m કે cm માં એક હોય છે.)

દ્રાવણની **મોલર વાહકતા** આપેલ સાંદ્રતાએ બે ધ્રુવો જેમના આડછેદ A અને l એકમ કદની લંબાઈના ધ્રુવો વચ્ચે રાખેલા કદ V જે એક મોલ વિદ્યુતવિભાજ્ય ધરાવે છે તે છે. આથી,

$$\Lambda_m = \frac{\kappa A}{l} = \kappa$$

l = 1 અને A = V (1 મોલ વિદ્યુતવિભાજ્ય ધરાવતું કદ)

$$\Lambda_m = \kappa V \qquad (3.22)$$



આકૃતિ 3.6 : એસિટિક ઍસિડના (નિર્બળ વિદ્યુતવિભાજ્ય) મોલર વાહકતા વિરુદ્ધ $c^{1/2}$ આલેખ એસિટિક ઍસિડ (નિર્બળ વિદ્યુતવિભાજ્ય) અને પોટૅશિયમ ક્લોરાઇડ (પ્રબળ વિદ્યુતવિભાજ્યના પાણીમાં દ્રાવણ)

મોલર વાહકતા સાંદ્રતામાં ઘટાડા સાથે વધે છે આનું કારણ એ છે કે 1 મોલ વિદ્યુતવિભાજ્ય ધરાવતા દ્રાવણનું કુલ કદ V પણ વધે છે. એ જણાયું છે કે દ્રાવણના મંદનને કારણે κ માં ઘટાડો તેના કદમાં થયેલા વધારાને સરભર કરતાં વધારે હોય છે. ભૌતિક રીતે, એનો અર્થ એમ થાય છે કે આપેલ સાંદ્રતાએ Λ_m ને વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય કે તે વિદ્યુતવિભાજ્ય દ્રાવણની વાહકતા છે જેને વાહકતા કોષના બે ધ્રુવો વચ્ચે એકમ અંતરે રાખેલા પરંતુ એટલો મોટો આડછેદ કે દ્રાવણના પૂરતા કદને સમાવી શકે. જે 1 મોલ વિદ્યુતવિભાજ્ય ધરાવે છે. જ્યારે સાંદ્રતા શૂન્ય તરફ જાય છે ત્યારે મોલર વાહકતા **સીમિત મોલર વાહકતા** તરીકે ઓળખાય છે અને તેને સંજ્ઞા Λ_m^0 તરીકે દર્શાવાય છે. ચલની સાંદ્રતા સાથેના ફેરફાર પ્રબળ અને નિર્બળ વિદ્યુતવિભાજ્ય માટે અલગ હોય છે (આકૃતિ 3.6)

પ્રબળ વિદ્યુતવિભાજ્યો

પ્રબળ વિદ્યુતવિભાજ્ય માટે Λ_m મંદન સાથે ધીરે ધીરે વધે છે અને તેને નીચેના સમીકરણથી રજૂ કરી શકાય.

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - A\,c^{1/2} \qquad (3.23)$$

એ જોઈ શકાય છે કે જો આપણે (આકૃતિ 3.6) Λ_m વિરુદ્ધ $c^{1/2}$નો આલેખ દોરીએ તો આપણને સીધી રેખા મળશે અને આંતરછેદ બરાબર Λ_m^0 અને ઢાળ બરાબર '-A'. અચળાંક 'A'નું મૂલ્ય આપેલ તાપમાન અને દ્રાવક માટે વિદ્યુતવિભાજ્યના પ્રકાર એટલે કે દ્રાવણમાં વિયોજિત થયેલા વિદ્યુતવિભાજ્યના ધન આયન અને ઋણ આયન પર આધાર રાખે છે. આમ NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$ જે અનુક્રમે 1 - 1, 2 - 1 અથવા 2 - 2 પ્રકારના વિદ્યુતવિભાજ્ય તરીકે ઓળખાય છે. કોઈ એક પ્રકારના બધા જ વિદ્યુતવિભાજ્યો માટે 'A'નું મૂલ્ય સરખું હોય છે.

કોયડો 3.6 298 K તાપમાને KCl દ્રાવણની જુદી જુદી સાંદ્રતાની મોલર વાહકતા નીચે આપેલી છે.

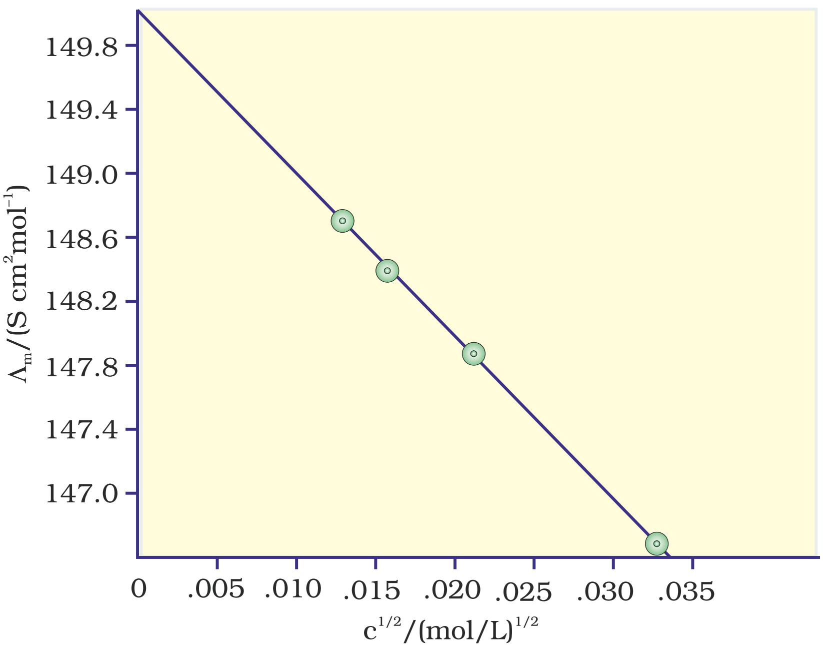
c/mol L^{-1}	Λ_m/S cm^2 mol^{-1}
0.000198	148.61
0.000309	148.29
0.000521	147.81
0.000989	147.09

દર્શાવો કે Λ_m અને $c^{1/2}$ વચ્ચેનો આલેખ સીધી રેખા છે. KCl માટે Λ_m^0 અને Aના મૂલ્યો નક્કી કરો.

ઉકેલ : સાંદ્રતાનું વર્ગમૂળ લેતાં આપણને મળશે.

$c^{1/2}$ / (mol $L^{-1})^{1/2}$	Λ_m/S cm^2 mol^{-1}
0.01407	148.61
0.01758	148.29
0.02283	147.81
0.03145	147.09

Λ_m (y - ધરી) અને $c^{1/2}$ (x - ધરી) પરનો આલેખ આકૃતિ 3.7 માં દર્શાવેલ છે. એ જોઈ શકાય છે કે તે લગભગ સીધી રેખા છે. આંતરછેદ ($c^{1/2}$ = 0) પરથી આપણને મળશે. Λ_m^0 = 150.0 S cm^2 mol^{-1} અને A = - ઢાળ = 87.46 S cm^2 mol^{-1} / (mol /$L^{-1})^{1/2}$



આકૃતિ 3.7 : Λ_m વિરુદ્ધ $c^{1/2}$ નું વિચરણ

કોહલરોશે (Kohlrausch) ઘણા પ્રબળ વિદ્યુતવિભાજ્યોના Λ_m^0 તપાસ્યા અને કેટલીક નિયમિતતા અવલોકિત કરી. તેમણે NaX અને KX જેવા વિદ્યુતવિભાજ્યો જેમાં X લગભગ અચળ છે. તેમના Λ_m^0 ના મૂલ્યોમાં તફાવત નોંધ્યાં. ઉદાહરણ તરીકે 298 K તાપમાને

$$\Lambda^0_{m(KCl)} - \Lambda^0_{m(NaCl)} = \Lambda^0_{m(KBr)} - \Lambda^0_{m(NaBr)}$$

$$= \Lambda^0_{m(KI)} = \Lambda^0_{m(NaI)} \simeq 23.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

અને તે જ પ્રમાણે શોધ્યું હતું કે,

$$\Lambda^0_{m(NaBr)} - \Lambda^0_{m(NaCl)} = \Lambda^0_{m(KBr)} - \Lambda^0_{m(KCl)} \simeq 1.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

ઉપરના અવલોકનનો પરથી તેમણે **આયનોના સ્વતંત્ર અભિગમના કોહલરોશના નિયમનું** સ્પષ્ટ નિરૂપણ (enunciation) કર્યું. આ નિયમ નિવેદિત કરે છે કે વિદ્યુતવિભાજ્યની સીમિત મોલર વાહકતાને વિદ્યુત વિભાજ્યના ધન આયન અને ઋણ આયનના વ્યક્તિગત ફાળાના સરવાળા બરાબર હોય છે. આમ, જો $\lambda^0_{Na^+}$ અને $\lambda^0_{Cl^-}$ અનુક્રમે સોડિયમ અને ક્લોરાઇડ આયનની સીમિત મોલર વાહકતા હોય તો સોડિયમ ક્લોરાઇડની મોલર વાહકતા નીચેના સમીકરણથી આપી શકાય.

$$\Lambda^0_{m(NaCl)} = \lambda^0_{Na^+} + \lambda^0_{Cl^-} \quad (3.24)$$

સામાન્ય રીતે, જો કોઈ વિદ્યુતવિભાજ્ય વિયોજનને કારણે v_+ ધનાયન અને v_- ઋણાયન આપતા હોય, તો તેની સીમિત મોલર વાહકતા નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય.

$$\Lambda^0_m = v_+ \lambda^0_+ + v_- \lambda^0_- \quad (3.25)$$

અહીં λ^0_+ અને λ^0_- અનુક્રમે ધનાયન અને ઋણાયનની સીમિત મોલર વાહકતા છે. 298 K તાપમાને કેટલાક ધનાયન અને ઋણાયનના λ^0 ના મૂલ્યો કોષ્ટક 3.4માં આપ્યા છે.

કોષ્ટક 3.4 : 298 K તાપમાને કેટલાક આયનોની પાણીમાં સીમિત મોલર વાહકતા

આયન	λ^0 / (S cm^{2}mol^{-1})	આયન	λ^0 / (S cm^{2}mol^{-1})
H^+	349.6	OH^-	199.1
Na^+	50.1	Cl^-	76.3
K^+	73.5	Br^-	78.1
Ca^{2+}	119.0	CH_3COO^-	40.9
Mg^{2+}	106.0	SO_4^{2-}	160.0

નિર્બળ વિદ્યુતવિભાજ્યો

એસિટિક ઍસિડ જેવા નિર્બળ વિદ્યુતવિભાજ્યને ઊંચી સાંદ્રતાએ વિયોજન અંશ નીચાં હોય છે અને તેથી આવા વિદ્યુતવિભાજ્ય માટે Λ_mમાં મંદન સાથે ફેરફાર વિયોજન અંશના વધારાને કારણે હોય છે અને પરિણામરૂપે દ્રાવણમાં રહેલા કુલ કદ જે 1 mol વિદ્યુતવિભાજ્ય ધરાવે છે. આવા કિસ્સામાં Λ_m તીવ્ર રીતે (steeply) (આકૃતિ 3.6) મંદન સાથે વધે છે અને તે પણ ખાસ કરીને નીચી સાંદ્રતાએ આથી Λ^0_m નું મૂલ્ય Λ_mના મૂલ્યોને શૂન્ય સાંદ્રતાએ આંતરછેદ કરીને મેળવી શકાય નહિ. અનંત મંદને (એટલે કે સાંદ્રતા $c \rightarrow 0$) વિદ્યુતવિભાજ્ય સંપૂર્ણપણે ($\alpha = 1$) વિયોજિત થાય છે પરંતુ આટલી નીચી સાંદ્રતાએ આવા દ્રાવણોની વાહકતા એટલી ઓછી હોય છે કે ચોકસાઈપૂર્વક માપી શકાતી નથી. આથી, નિર્બળ વિદ્યુતવિભાજ્ય માટે Λ^0_m નું મૂલ્ય કોહલરોશના આયનોના સ્વતંત્ર અભિગમન નિયમથી મેળવી શકાય છે (કોયડો 3.8). કોઈ પણ સાંદ્રતા c એ

જો α વિયોજન અંશ હોય તો તેને તેની c સાંદ્રતાએ મોલર વાહકતા Λ_m અને સીમિત મોલર વાહકતા Λ_m^0 ના ગુણોત્તર તરીકે સન્નિકટન કરી શકાય. આથી આપણને મળશે.

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \quad (3.26)$$

પરંતુ આપણે જાણીએ છીએ કે એસિટિક ઍસિડ (ધોરણ XI એકમ 7) જેવા નિર્બળ વિદ્યુત વિભાજ્ય માટે

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{0\,2}\left(1-\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}\right)} = \frac{c\Lambda_m^2}{\Lambda_m^0\,(\Lambda_m^0 - \Lambda_m)} \quad (3.27)$$

કોહલરોશ નિયમના અનુપ્રયોગો

કોહલરોશનો આયનોના સ્વતંત્ર અભિગમનનો ઉપયોગ કરીને એ શક્ય છે કે કોઈ વિદ્યુતવિભાજ્ય માટે Λ_m^0 નું મૂલ્ય વ્યક્તિગત આયનોના λ^0 મૂલ્યો પરથી ગણી શકાય. વળી, એસિટિક ઍસિડ જેવા નિર્બળ વિદ્યુતવિભાજ્યનો વિયોજન અચળાંક જો Λ_m^0 અને આપેલ સાંદ્રતાએ Λ_mના મૂલ્યો પરથી ગણી શકાય.

કોયડો 3.7 કોષ્ટક 3.4માં આપેલ માહિતી પરથી $CaCl_2$ અને $MgSO_4$ માટે Λ_m^0 ગણો.

ઉકેલ : આપણે કોહલરોશના નિયમ પરથી જાણીએ છીએ કે

$$\Lambda^0_{m(CaCl_2)} = \lambda^0_{Ca^{2+}} + 2\lambda^0_{Cl^-} = 119.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 2\,(76.3)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$= (119.0 + 152.6)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

$= 271.6\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

$$\Lambda^0_{m(MgSO_4)} = \lambda^0_{Mg^{2+}} + \lambda^0_{SO_4^{2-}} = 106.0\ S\ cm^2\ mol^{-1} + 160.0\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$= 266\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

કોયડો 3.8 NaCl, HCl અને NaAc ના Λ_m^0 ના મૂલ્યો અનુક્રમે 126.4, 425.9 અને 91.0 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ છે. HAc માટે Λ^0 ગણો.

ઉકેલ :

$$\Lambda^0_{m(HAc)} = \lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{Ac^-} = \lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{Cl^-} + \lambda^0_{Ac^-} + \lambda^0_{Na^+} - \lambda^0_{Cl^-} - \lambda^0_{Na^+}$$

$$= \Lambda^0_{m(HCl)} + \Lambda^0_{m(NaAc)} - \Lambda^0_{m(NaCl)}$$

$= (425.9 + 91.0 - 126.4)\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

$= 390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}$

કોયડો 3.9 0.001028 $mol\ L^{-1}$ એસિટિક ઍસિડની વાહકતા $4.95 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1}$ છે. જો એસિટિક ઍસિડ માટે Λ_m^0 390.5 $S\ cm^2\ mol^{-1}$ હોય, તો તેનો વિયોજન અચળાંક ગણો.

ઉકેલ :

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{4.95 \times 10^{-5}\ S\ cm^{-1}}{0.001028\ mol\ L^{-1}} \times \frac{1000\ cm^3}{L} = 48.15\ S\ cm^2\ mol^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \frac{48.15\ S\ cm^2\ mol^{-1}}{390.5\ S\ cm^2\ mol^{-1}} = 0.1233$$

$$\kappa = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{0.001028\ mol\ L^{-1} \times (0.1233)^2}{(1-0.1233)} = 1.78 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1}$$

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

3.7 દ્રાવણની વાહકતા મંદન સાથે શા માટે ઘટે છે ?

3.8 પાણી માટે Λ_m^0 નું મૂલ્ય નક્કી કરવાનો માર્ગ સૂચવો.

3.9 0.025 mol L^{-1} મિથેનોઇક ઍસિડની મોલર વાહકતા 46.1 S cm^2 mol^{-1} છે. વિયોજન અંશ અને વિયોજન અચળાંક ગણો. $\lambda^0(H^+)$ = 349.6 S cm^2 mol^{-1} અને $\lambda^0(HCOO^-)$ = 54.6 S cm^2 mol^{-1} આપેલ છે.

3.5 વિદ્યુતવિભાજનીય કોષ અને વિદ્યુતવિભાજન (Electrolytic cell and Electrolysis)

વિદ્યુતવિભાજનીય કોષમાં બાહ્ય સ્રોતના વૉલ્ટેજનો ઉપયોગ રાસાયણિક પ્રક્રિયા કરવા માટે થાય છે. વિદ્યુતરાસાયણિક પ્રક્રમો પ્રયોગશાળામાં તેમજ રાસાયણિક ઉદ્યોગમાં ખૂબ જ ઉપયોગી હોય છે. વિદ્યુતવિભાજ્ય કોષમાંનો સૌથી સાદો કોષ કૉપર સલ્ફેટના જલીય દ્રાવણમાં ડૂબાડેલી બે કૉપરની પટ્ટીઓ ધરાવે છે. જો બંને ધ્રુવોને સીધો પ્રવાહ (DC) લાગુ પાડવામાં આવે તો કેથોડ (ઋણભારિત) પર Cu^{2+} આયન વિસર્જિત થાય છે અને નીચે પ્રમાણેની પ્રક્રિયા થાય છે.

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s) \qquad (3.28)$$

કેથોડ ઉપર કૉપર ધાતુ નિક્ષેપિત થાય છે. એનોડ પર કૉપર, Cu^{2+} આયનમાં નીચેની પ્રક્રિયા પ્રમાણે પરિવર્તિત થાય છે.

$$Cu(s) \rightarrow Cu^{2+}(s) + 2e^- \qquad (3.29)$$

આમ કૉપર એનોડ પર ઓગળે છે (ઑક્સિડેશન પામે છે) અને કેથોડ પર (રિડક્શન પામે છે) નિક્ષેપિત થાય છે. આ ઔદ્યોગિક પ્રક્રમ જેમાં અશુદ્ધ કૉપર ઊંચી શુદ્ધતાવાળા કૉપરમાં ફેરવાય છે તેનો આ પાયો (basis) છે. અશુદ્ધ કૉપરને એનોડ બનાવવામાં આવે છે જે પ્રવાહ પસાર કરતાં ઓગળે છે અને શુદ્ધ કૉપર કેથોડ પર નિક્ષેપિત થાય છે ઘણી ધાતુઓ જેવી કે Na, Mg, Al વગેરે વિદ્યુતરાસાયણિક તેમના અનુરૂપ આયનોનું રિડક્શન કરીને વિશાળ પાયા પર પેદા કરવામાં આવે છે. આ પદ્ધતિ કોઈ યોગ્ય રાસાયણિક રિડક્શનકર્તા આ હેતુ માટે મળતો નથી ત્યારે ખૂબ ઉપયોગી છે.

સોડિયમ અને મૅગ્નેશિયમ ધાતુ તેમના પિગલિત ક્લોરાઇડના અને ઍલ્યુમિનિયમ (ધોરણ XII એકમ 6) ક્રાયોલાઇટની હાજરીમાં ઍલ્યુમિનિયમ ઑક્સાઇડના વિદ્યુતવિભાજનથી પેદા કરી શકાય છે.

વિદ્યુતવિભાજનની જથ્થાત્મક (માત્રાત્મક) બાબતો

માઇકલ ફેરાડે (**Michael Faraday**) સૌપ્રથમ વૈજ્ઞાનિક હતા, જેમણે વિદ્યુતવિભાજનની જથ્થાત્મક બાબતોનું વર્ણન કર્યું. અગાઉ જેની ચર્ચા કરી તેમાંથી હવે ફેરાડેના નિયમો તરી આવે છે.

ફેરાડેના વિદ્યુત વિભાજનના નિયમો

વિદ્યુતવિભાજ્યના દ્રાવણો અને વિદ્યુતવિભાજ્યના પિગલિત(melt)ના સઘન સંશોધન બાદ 1833-34માં ફેરાડેએ પરિણામોને ખૂબ જ જાણીતા ફેરાડેના વિદ્યુત વિભાજનના બે નિયમો સ્વરૂપે રજૂ કર્યા.

(i) *પ્રથમ નિયમ :* પ્રવાહને કારણે વિદ્યુતવિભાજન દરમિયાન કોઈ પણ વિદ્યુતધ્રુવ પર થતી પ્રક્રિયાનો જથ્થો (amount) વિદ્યુતવિભાજનીય(દ્રાવણ અથવા પિગલિત)માંથી પસાર થતા વિદ્યુત જથ્થાને સમપ્રમાણ હોય છે.

(ii) *દ્વિતીય નિયમ :* વિદ્યુતવિભાજ્યનીય દ્રાવણમાંથી વિદ્યુતનો સમાન જથ્થો પસાર કરતાં જુદા જુદા પદાર્થોમાંથી મુક્ત થયેલા જથ્થાઓ તેમના રાસાયણિક તુલ્યભારના (ધાતુનું પરમાણ્વીય દળ ÷ ધનાયનનું રિડક્શન કરવા માટે જરૂરી ઇલેક્ટ્રૉનની સંખ્યા) સમપ્રમાણમાં હોય છે.

ફેરાડેના સમય દરમિયાન અચળ પ્રવાહના સ્રોત પ્રાપ્ય હતા નહિ. સામાન્ય રીત એ હતી કે કુલોમીટર (પ્રમાણિત વિદ્યુતવિભાજનીય કોષ) મૂકવામાં આવતું હતું. જે ધાતુના નિક્ષેપિત અથવા વપરાયેલા જથ્થામાંથી (સામાન્ય રીતે સિલ્વર અથવા કૉપર) પસાર થતા વિદ્યુતપ્રવાહના જથ્થા પરથી ગણી શકાતું. હવે આ રીત લુપ્ત થઈ ગઈ છે અને હવે આપણી પાસે અચળ પ્રવાહ (I)ના સ્રોત પ્રાપ્ય છે અને પસાર થયેલ વિદ્યુતનો જથ્થો Q નીચેના સમીકરણથી આપી શકાય છે.

$Q = It$

Q કુલંબમાં છે જ્યારે I એમ્પિયરમાં અને t સેકન્ડમાં છે.

ઑક્સિડેશન અથવા રિડક્શન માટે જરૂરી વિદ્યુતના જથ્થા (અથવા વીજભાર)નો આધાર વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રિયાની તત્ત્વયોગમિતિ પર રહેલ છે. ઉદાહરણ તરીકે નીચેની પ્રક્રિયામાં

$$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightarrow Ag(s) \qquad (3.30)$$

એક મોલ સિલ્વર આયનના રિડક્શન માટે એક મોલ ઈલેક્ટ્રૉનની જરૂર પડે છે. આપણે જાણીએ છીએ કે એક ઈલેક્ટ્રૉન પર વીજભાર 1.6021×10^{-19} C છે.

તેથી 1 મોલ ઈલેક્ટ્રૉન પર વીજભાર બરાબર

$$N_A \times 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6021 \times 10^{-19} \text{ C} = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

વિદ્યુતના આ જથ્થાને **ફેરાડે** કહે છે અને તેને સંજ્ઞા **F** વડે દર્શાવવામાં આવે છે.

ગણતરી માટે આપણે $1F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$નો ઉપયોગ કરીએ છીએ.

વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રિયા :

$$Mg^{2+}(l) + 2e^{-} \rightarrow Mg(s) \qquad (3.31)$$

$$Al^{3+}(l) + 3e^{-} \rightarrow Al(s) \qquad (3.32)$$

એ સ્પષ્ટ છે કે Mg^{2+} અને Al^{3+}ને અનુક્રમે 2 મોલ (2F) અને 3 મોલ ઈલેક્ટ્રૉન (3F)ની જરૂર છે. વિદ્યુતવિભાજન દરમિયાન પસાર થતો વીજભાર વિદ્યુતપ્રવાહ એમ્પિયરમાં અને સમય સેકન્ડના ગુણાકાર બરાબર છે. ધાતુના વ્યાપારિક ઉત્પાદનમાં 50000 એમ્પિયર જેટલો ઊંચો પ્રવાહ ઉપયોગમાં લેવાય છે જે લગભગ 0.518 F પ્રતિ સેકન્ડ જેટલો થાય છે.

કોયડો 3.10 $CuSO_4$નું દ્રાવણ 10 મિનિટ માટે 1.5 એમ્પિયર પ્રવાહ વડે વિદ્યુતવિભાજિત કરવામાં આવ્યું. કેથોડ પર નિક્ષેપિત થયેલ કૉપરનું દળ કેટલું હશે ?

ઉકેલ : t = 600 s વીજભાર = વિદ્યુત પ્રવાહ × સમય = 1.5 A × 600 s = 900 C

પ્રક્રિયા $Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

પ્રમાણે, આપણને 1 mol અથવા 63 g Cu નિક્ષેપિત કરવા માટે 2F અથવા 2 × 96487 Cની જરૂર પડશે.

900 C માટે નિક્ષેપિત થયેલ Cuનું દળ = $(63 \text{ g mol}^{-1} \times 900 \text{ C}) / (2 \times 96487 \text{ C mol}^{-1})$

$= 0.2938$ g

3.5.1 વિદ્યુતવિભાજનની નીપજો (Products of Electrolysis)

વિદ્યુતવિભાજનની નીપજોનો આધાર વિદ્યુતવિભાજિત પદાર્થના સ્વભાવ(પ્રકૃતિ) પર અને ઉપયોગ કરેલા વિદ્યુતધ્રુવો પર રહેલો છે. જો વિદ્યુતધ્રુવો નિષ્ક્રિય (દા.ત., પ્લેટિનમ અથવા ગોલ્ડ) હોય તો તે રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતા નથી અને માત્ર ઈલેક્ટ્રૉનના સ્રોત અથવા અપવાહિકા (sink) તરીકે કાર્ય કરે છે. બીજી તરફ જ્યારે વિદ્યુતધ્રુવ સક્રિય હોય ત્યારે વિદ્યુતધ્રુવીય પ્રક્રિયામાં ભાગ લે છે. આમ વિદ્યુતવિભાજનની નીપજ નિષ્ક્રિય અને સક્રિય વિદ્યુતધ્રુવો માટે અલગ હશે. વિદ્યુતવિભાજનની નીપજોનો આધાર

વિદ્યુતવિભાજનીય કોષમાં હાજર ઑક્સિડેશનકર્તા અથવા રિડક્શનકર્તા સ્પિસીઝ પર અને પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ પર રહેલો હોય છે. આ ઉપરાંત કેટલાક વિદ્યુતરાસાયણિક પ્રક્રમો શક્ય હોવા છતાં પણ નીચા વૉલ્ટેજે ગતિકીય રીતે ધીમા હોય છે અને તે થતા હોય તેમ જણાતું નથી અને વધારાનો પોટૅન્શિયલ (જેને ઑવર-પોટૅન્શિયલ-અધિવિભવ કહે છે) લગાડવો પડે છે જેથી આવા પ્રક્રમોને થવા ઘણા જ મુશ્કેલ બને છે.

ઉદાહરણ તરીકે, આપણે પિગલિત NaClનો ઉપયોગ કરીએ તો વિદ્યુત વિભાજનની નીપજો સોડિયમ ધાતુ અને Cl_2 વાયુ છે. અહીંયા આપણી પાસે એક જ ધનાયન (Na^+) છે જે કેથોડ પર રિડક્શન પામે છે ($Na^+ + e^- \rightarrow Na$) અને એક ઋણાયન ($Cl^-$) જે એનોડ પર ($Cl^- \rightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e^-$) ઑક્સિડેશન પામે છે. સોડિયમ ક્લોરાઇડના જલીય દ્રાવણના વિદ્યુત વિભાજન દરમિયાન નીપજો NaOH, Cl_2 અને H_2 મળે છે. આ કિસ્સામાં Na^+ અને Cl^- આયન ઉપરાંત H^+ અને OH^- આયન પણ દ્રાવકના અણુ H_2Oની સાથે હાજર હોય છે.

કેથોડ પર નીચેની રિડક્શન પ્રક્રિયાઓ વચ્ચે હરીફાઈ થાય છે.

$$Na^+ (aq) + e^- \rightarrow Na (s) \qquad E^\theta_{(cell)} = -2.71 \text{ V}$$

$$H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) \qquad E^\theta_{(cell)} = 0.00 \text{ V}$$

E^θના વધારે મૂલ્ય ધરાવતી પ્રક્રિયા પસંદગી પામે છે અને તેથી વિદ્યુતવિભાજન દરમિયાન કેથોડ પર થતી પ્રક્રિયા છે.

$$H^+ (aq) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 (g) \qquad (3.33)$$

પરંતુ H^+ (aq), H_2Oના વિયોજનથી નીપજે છે એટલે કે

$$H_2O (l) \rightarrow H^+ (aq) + OH^- (aq) \qquad (3.34)$$

આથી કેથોડ પર ચોખ્ખી (net) પ્રક્રિયા (3.33) અને (3.34)ના સરવાળા બરાબર થશે. આથી આપણને મળશે.

$$H_2O (l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + OH^- \qquad (3.35)$$

એનોડ પર, નીચેની ઑક્સિડેશન પ્રક્રિયાઓ શકય છે.

$$Cl^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2(g) + e^- \qquad E^\theta_{(cell)} = 1.36 \text{ V} \qquad (3.36)$$

$$2H_2O (l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\theta_{(cell)} = 1.23 \text{ V} \qquad (3.37)$$

E^θનું નીચું મૂલ્ય ધરાવતી પ્રક્રિયા એનોડ પર પસંદગી પામશે અને તેથી Cl^-ની પ્રક્રિયાને બદલે પાણીનું ઑક્સિડેશન થવું જોઈએ. ઑક્સિજનના ઑવરપોટૅન્શિયલને કારણે પ્રક્રિયા (3.36) પસંદગી પામશે. આમ ચોખ્ખી પ્રક્રિયાનો નીચે પ્રમાણે ઉપસંહાર કહી શકાય.

$$NaCl (aq) \xrightarrow{H_2O} Na^+ (aq) + Cl^- (aq)$$

કેથોડ : $H_2O (l) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g) + OH^-(aq)$

એનોડ : $Cl^- (aq) \rightarrow \frac{1}{2} Cl_2(g) + e^-$

ચોખ્ખી(net) પ્રક્રિયા

$$NaCl(aq) + H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) + \frac{1}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} Cl_2(g)$$

પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલને સાંદ્રતાની અસર થતી હોવાને લીધે નર્ન્સ્ટ સમીકરણ (3.8) પ્રમાણે પોટૅન્શિયલ વડે વિસ્થાપિત કરવો પડે છે. સલ્ફ્યુરિક ઍસિડના વિદ્યુત વિભાજન દરમિયાન, એનોડ પર નીચેની પ્રક્રિયાઓ શકાય છે.

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \qquad E^\theta_{(cell)} = +1.23 \text{ V} \quad (3.38)$$

$$2SO_4^{2-}(aq) \rightarrow S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \quad E^\theta_{(cell)} = 1.96 \text{ V} \qquad (3.39)$$

મંદ સલ્ફ્યુરિક ઍસિડ માટે પ્રક્રિયા (3.38) પસંદગી પામે છે. પરંતુ H_2SO_4ની ઊંચી સાંદ્રતાએ પ્રક્રિયા (3.39) પસંદગી પામે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

3.10 જો 0.5 એમ્પિયર પ્રવાહ ધાત્વીય તારમાંથી 2 કલાક માટે વહે છે, તો તારમાંથી કેટલા ઇલેક્ટ્રૉન વહી ગયા હશે ?

3.11 ધાતુઓ જેનું વિદ્યુતવિભાજન રીતથી નિષ્કર્ષણ થાય છે તેની યાદી સૂચવો.

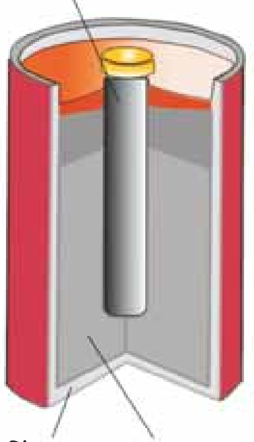
3.12 $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ પ્રક્રિયાને ધ્યાનમાં લો. $1\,mol\,Cr_2O_7^{2-}$ નું રિડક્શન કરવા માટે વિદ્યુતનો કેટલો જથ્થો ઇલેક્ટ્રૉનના પર્યાયમાં જરૂરી પડશે ?

3.6 બૅટરી (Batteries)

કોઈ પણ બૅટરી (ખરેખર તો તેમાં એક અથવા વધારે કોષ શ્રેણીમાં જોડેલા હોય છે) અથવા કોષ જેનો આપણે વિદ્યુતીય ઊર્જા માટે સ્રોત તરીકે ઉપયોગ કરીએ છીએ તે મૂળભૂત રીતે તો ગેલ્વેનિક કોષ છે જેમાં રેડોક્ષ પ્રક્રિયાની રાસાયણિક ઊર્જાને વિદ્યુતીય ઊર્જામાં પરિવર્તિત કરીએ છીએ તેમ છતાં બૅટરીના પ્રાયોગિક ઉપયોગ માટે તે શક્ય તેટલી હલકી, નક્કર (compact) અને તેનો વૉલ્ટેજ વપરાશ દરમિયાન નોંધપાત્ર રીતે બદલાવો જોઈએ નહિ. મુખ્યત્વે બે પ્રકારની બૅટરી હોય છે.

3.6.1 પ્રાથમિક બૅટરી (Primary Batteries)

પ્રાથમિક બૅટરીમાં પ્રક્રિયા માત્ર એક જ વખત થાય છે અને કેટલાક સમયના ઉપયોગ પછી બૅટરી મૃત થઈ જાય છે અને તેને ફરી વાપરી શકાતી નથી. આ પ્રકારની ખૂબ જ જાણીતી બૅટરીમાં સૂકો કોષ (લૅંક્લાસે કોષ - તેના શોધકના નામ પરથી પણ કહેવાય છે) છે જે સામાન્ય રીતે ટ્રાન્ઝિસ્ટર અને ઘડિયાળમાં વપરાય છે કોષ ઝિંકનું પાત્ર ધરાવે છે જે એનોડ તરીકે કાર્ય કરે છે અને કેથોડ કાર્બન(ગ્રેફાઇટ)નો સળિયો હોય છે જેની આજુબાજુ પાઉડર કરેલો મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડ અને કાર્બન (આકૃતિ 3.8) વિદ્યુતધ્રુવોની વચ્ચેની જગ્યામાં એમોનિયમ ક્લોરાઇડ (NH_4Cl) અને ઝિંક ક્લોરાઇડ ($ZnCl_2$)ની ભીની લૂગદી (paste) ભરેલી હોય છે. વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રિયાઓ જટિલ છે. પરંતુ તેમને લગભગ નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.



આકૃતિ 3.8 : વ્યાપારિક સૂકા કોષમાં ગ્રેફાઇટ (કાર્બન) કેથોડ, ઝિંકના પાત્રમાં હોય છે અને ઝિંકનું પાત્ર એનોડ તરીકે વર્તે છે.

એનોડ : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

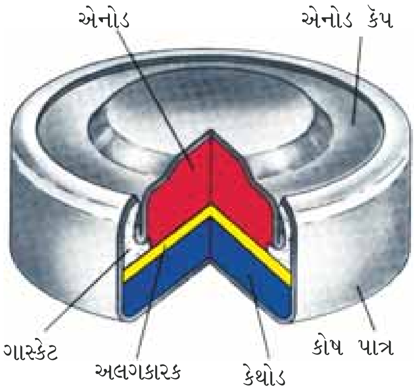
કેથોડ : $MnO_2 + NH_4^+ + e^- \rightarrow MnO(OH) + NH_3$

પ્રક્રિયામાં કેથોડ પર મૅંગેનીઝ + 4 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાંથી +3 ઑક્સિડેશન અવસ્થામાં રિડક્શન પામે છે. પ્રક્રિયામાં ઉત્પન્ન થયેલા એમોનિયા, Zn^{2+} આયન સાથે $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ સંકીર્ણ આપે છે. આ કોષનો પોટૅન્શિયલ લગભગ 1.5 V હોય છે.

મરક્યુરિ કોષ (આકૃતિ 3.9) જે નિમ્ન પ્રવાહ ઉપકરણ જેવાં કે સાંભળવાનાં સાધનો (aids), ઘડિયાળો વગેરે માટે યોગ્ય છે તે ઝિંકનો મરક્યુરિ સાથેનો સંરસ એનોડ તરીકે અને HgO અને કાર્બનની લૂગદી કેથોડ તરીકે ધરાવે છે. વિદ્યુતવિભાજ્ય KOH અને ZnOની લૂગદી હોય છે. વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રિયાઓ નીચે આપેલી છે.

એનોડ : $Zn(Hg) + 2OH^- \rightarrow ZnO(s) + H_2O + 2e^-$

કેથોડ : $HgO + H_2O + 2e^- \rightarrow Hg(l) + 2OH^-$



આકૃતિ 3.9 : સામાન્ય રીતે વપરાતો મરક્યુરિ કોષ રિડક્શનકર્તા ઝિંક છે અને ઑક્સિડેશન-કર્તા મરક્યુરિ (II) ઑક્સાઈડ છે.

એકંદરે પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે રજૂ કરી શકાય :

$$Zn(Hg) + HgO(s) \rightarrow ZnO(s) + Hg(l)$$

કોષ પોટૅન્શિયલ લગભગ 1.35 V છે અને તેના આવરદા દરમિયાન તે અચળ રહે છે. કારણ કે એકંદરે પ્રક્રિયા કોઈ પણ આયનને કોષના આવરદા દ્રાવણમાં સમાવિષ્ટ કરતાં નથી.

3.6.2 દ્વિતીયક કોષ (Secondary Batteries)

દ્વિતીયક કોષનો ઉપયોગ કર્યા પછી તેનાથી વિરુદ્ધ દિશામાં પ્રવાહ પસાર કરીને ફરી પુનર્જિવિત (Recharge) કરી શકાય છે. જેથી તેનો ફરી ઉપયોગ થઈ શકે. સારો દ્વિતીયક કોષ ઘણી બધી ડિસચાર્જિંગ અને ચાર્જિંગ પ્રક્રિયાઓ કરે છે. સૌથી અગત્યનો દ્વિતીયક કોષ લેડ સંગ્રાહક બૅટરી (આકૃતિ 3.10) ઓટોમોબાઈલ અને ઇન્વર્ટર્સ(પરિવર્તકો)માં સામાન્ય રીતે વપરાય છે. તે લેડ એનોડ અને લેડની ગ્રીડ (grid) જેના પર લેડ ડાયૉક્સાઇડ (PbO_2) ચોંટાડેલો હોય છે તે કેથોડ તરીકે વર્તે છે. 38 % સલ્ફ્યુરિક ઍસિડનું દ્રાવણ વિદ્યુતવિભાજ્ય તરીકે વપરાય છે.

કોષ જ્યારે ઉપયોગમાં હોય ત્યારે થતી કોષ પ્રક્રિયાઓ નીચે આપેલ છે.

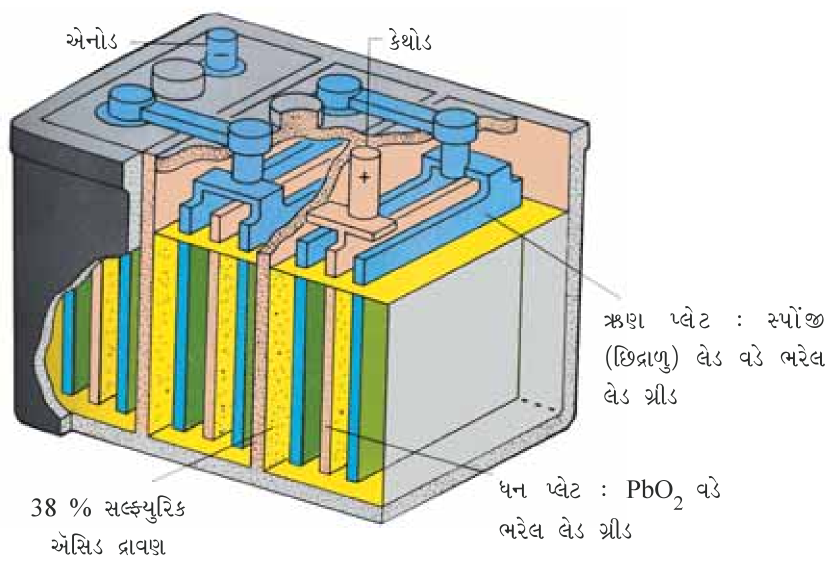
એનોડ : $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

કેથોડ : $PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

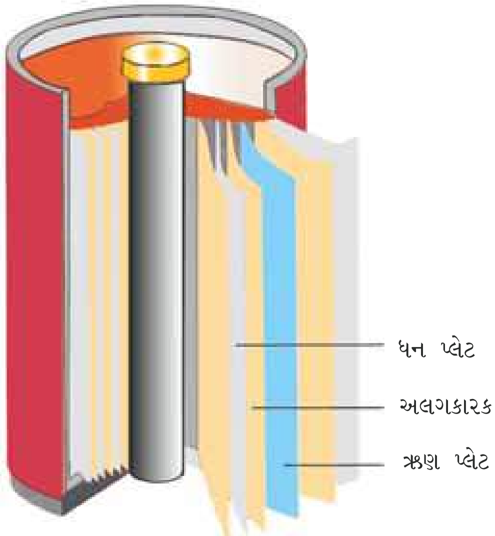
એટલે કે કેથોડ અને એનોડ પ્રક્રિયા ધરાવતી એકંદર પ્રક્રિયા છે.

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

ચાર્જિંગ કરતા પ્રક્રિયા પ્રતિગામી બને છે અને એનોડ પરનો અને કેથોડ પરનો $PbSO_4(s)$ અનુક્રમે Pb અને PbO_2માં પરિવર્તિત થાય છે.



આકૃતિ 3.10 : લેડ સંગ્રાહક બૅટરી



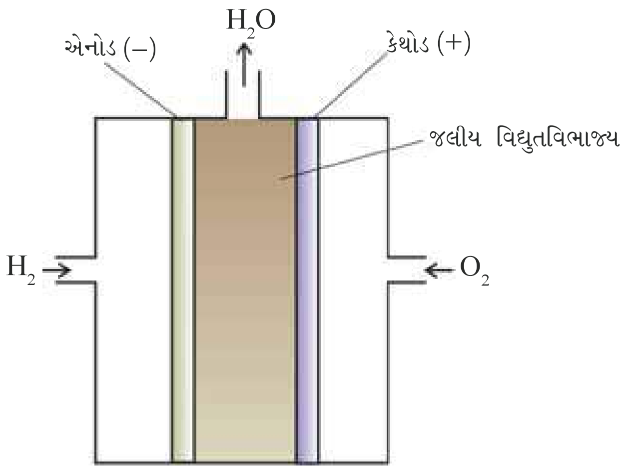
આકૃતિ 3.11 : જેલી રોલ(roll)માં અને ભીના સોડિયમ અથવા પોટેશિયમ હાઇડ્રોક્સાઇડમાં ડૂબેલો પુનઃકાર્યરત કરી શકાતો નિકલ-કેડ્મિયમ કોષ

બીજો અગત્યનો દ્વિતીયક કોષ નિકલ-કેડ્મિયમ કોષ (આકૃતિ 3.11) જેનું આયુષ્ય લેડ સંગ્રાહક કોષ કરતાં વધારે છે તે છે, પણ ઉત્પાદન કરવું ઘણું મોઘું છે. આપણે આ કોષની કાર્ય કરવાની પદ્ધતિની અને ચાર્જિંગ તથા ડિસ્ચાર્જિંગ દરમિયાનની ધ્રુવો પર થતી પ્રક્રિયાઓની વિગતોમાં નહિ જઈએ, ડિસ્ચાર્જ દરમિયાન એકંદર પ્રક્રિયા આ પ્રમાણે છે.

$$Cd\,(s) + 2Ni(OH)_3\,(s) \rightarrow CdO(s) + 2Ni(OH)_2\,(s) + H_2O(l)$$

3.7 બળતણ (ઈંધણ) કોષ (Fuel Cells)

તાપીય (thermal) પ્લાન્ટમાં વિદ્યુતનું ઉત્પાદન વધુ અસરકારક પદ્ધતિ નથી અને તે પ્રદૂષણનો મુખ્ય (major) સ્રોત છે. આવા પ્લાન્ટમાં અશ્મિગત ઈંધણ (કોલવાયુ અથવા તેલ) રાસાયણિક ઊર્જા (દહનની ઉષ્મા). શરૂઆતમાં પાણીને ઊંચા દબાણે વરાળમાં ફેરવવામાં વપરાઈ જાય છે અને આને તે પછી વિદ્યુત ઉત્પન્ન કરવા માટે ટર્બાઇનને ચાલુ રાખવામાં વપરાય છે. આપણે જાણીએ છીએ કે ગેલ્વેનિક કોષ રાસાયણિક ઊર્જાનું સીધું જ વિદ્યુત-ઊર્જામાં પરિવર્તન કરે છે અને તે ખૂબ જ ક્ષમતાવાળો છે. હવે એ શક્ય બન્યું છે કે આવા કોષ જેમાં પ્રક્રિયકો સતતરીતે વિદ્યુતધ્રુવોને પૂરા પાડવામાં આવે છે અને નીપજોને વિદ્યુતવિભાજનીય ભાગ(કંપાર્ટમેન્ટ)માંથી સતત દૂર કરવામાં આવે છે. ગેલ્વેનિક કોષ જેમને એવી રીતે ડિઝાઇન કરેલા હોય છે જેથી હાઇડ્રોજન, મિથેન, મિથેનોલ વગેરે જેવા ઈંધણોની રાસાયણિક ઊર્જા સીધી જ વિદ્યુતીય ઊર્જામાં પરિવર્તિત થાય આવા કોષને બળતણ(ઈંધણ) કોષ કહે છે.



આકૃતિ 3.12 : H_2 અને O_2નો ઉપયોગ કરીને વિદ્યુત પેદા કરતો બળતણ કોષ

સૌથી વધુ સફળ એક બળતણ કોષમાં હાઇડ્રોજનની ઑક્સિજન સાથેની પ્રક્રિયાથી પાણી બનવાની દહન પ્રક્રિયાનો ઉપયોગ થાય છે (આકૃતિ 3.12). આ કોષનો ઉપયોગ એપોલો અવકાશ કાર્યક્રમમાં વિદ્યુતીય શક્તિ પૂરી પાડવા માટે કરવામાં આવેલો. પ્રક્રિયા દરમિયાન ઉત્પન્ન થતી પાણીની બાષ્પને સંઘનિત કરીને અવકાશયાત્રીને પીવાના પાણીના પુરવઠામાં ઉમેરવામાં આવતો હતો. આ કોષમાં હાઇડ્રોજન અને ઑક્સિજન છિદ્રાળુ કાર્બન વિદ્યુતધ્રુવ મારફતે સાંદ્ર જલીય સોડિયમ હાઇડ્રૉક્સાઇડના દ્રાવણમાં પસાર કરવામાં આવે છે. ખૂબ જ ઝીણો કરેલ પ્લેટિનમ અથવા પેલેડિયમ ધાતુ જેવા ઉદ્દીપકો વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રિયાઓના વેગ વધે તે માટે વપરાય છે. વિદ્યુતધ્રુવ પ્રક્રિયાઓ નીચે આપેલી છે.

કેથોડ : $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

એનોડ : $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

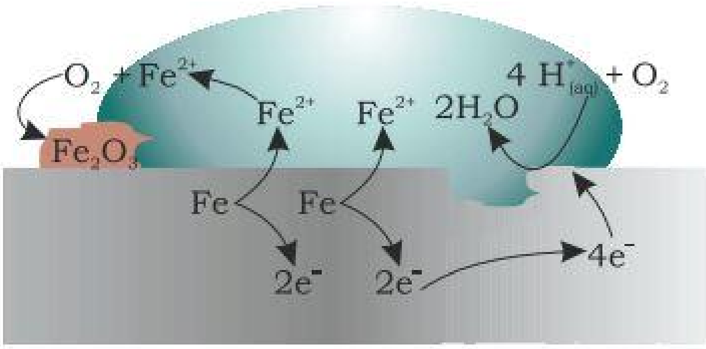
એકંદર પ્રક્રિયા $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$ હોય છે.

આ કોષ જ્યાં સુધી પ્રક્રિયકો પૂરા પાડવામાં આવે છે ત્યાં સુધી સતત કાર્ય કરે છે. બળતણ કોષ તાપીય પ્લાન્ટની સરખાણીમાં જેની ક્ષમતા 40 % હોય છે

તેને સ્થાને 70 % જેટલી ક્ષમતાથી કાર્ય કરે છે. બળતણ કોષની ક્ષમતા વધારવા માટે, નવા વિદ્યુતધ્રુવના પદાર્થો, વધુ સારા ઉદ્દીપકો અને વિદ્યુત વિભાજ્યોના વિકાસમાં પ્રભાવશાળી (પ્રચંડ-tremedous) પ્રગતિ સધાઈ છે. તેમનો ઉપયોગ પ્રાયોગિક ધોરણે થઈ રહ્યો છે. બળતણ કોષ પ્રદૂષણ- મુક્ત છે અને તેમના ભવિષ્યની અગત્યના સંદર્ભમાં ઘણા પ્રકારના બળતણ કોષ બનાવવામાં આવ્યા છે અને ઉપયોગ માટે પ્રત્યન કરાયા છે.

3.8 ક્ષારણ (Corrosion)

ક્ષારણ ધીમે ધીમે ધાત્વીય વસ્તુઓની સપાટીને તેમના ઑક્સાઇડ અથવા ધાતુના અન્ય ક્ષારથી પડ રચે છે. લોખંડને કાટ લાગવો, ચાંદીનું ઝાંખુ પડવું, કાંસાના અને તાંબા પર લીલા રંગનું પડ થવું વગેરે કેટલાક ક્ષારણના ઉદાહરણ છે. તે મકાનો, પૂલો, વહાણો અને ધાતુમાંથી ખાસ કરીને લોખંડમાંથી બનેલી વસ્તુઓને વિશાળ (enormous) નુકસાન પહોંચાડે છે. ક્ષારણને કારણે આપણે દર વર્ષે કરોડો રૂપિયા ગુમાવીએ છીએ.



ઑક્સિડેશન : $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$

રિડેક્શન : $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

વાતાવરણીય ઑક્સિડેશન : $2Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s) + 4H^+(aq)$

આકૃતિ 3.13 : વાતાવરણમાં લોખંડનું ક્ષારણ

ક્ષારણમાં ધાતુ ઑક્સિજનને ઇલેક્ટ્રૉન આપીને ઑક્સિડેશન પામીને ઑક્સાઇડની રચના કરે છે. લોખંડનું ક્ષારણ (સામાન્ય રીતે કાટ લાગવો - તે રીતે જાણીતું) પાણી અને હવાની હાજરીમાં થાય છે. ક્ષારણનું રસાયણવિજ્ઞાન ઘણું જ જટિલ છે છતાં પણ અનિવાર્ય રીતે વિદ્યુતરાસાયણિક પરિઘટના તરીકે ગણી શકીએ લોખંડમાંથી બનાવેલ વસ્તુના કોઈ એક વિશિષ્ટ (particular) બિંદુ (spot) (આકૃતિ 3.13) પર ઑક્સિડેશન થાય છે અને તે બિંદુ એનોડ તરીકે વર્તે છે. આપણે પ્રક્રિયા આ રીતે લખી શકીએ.

એનોડ : $2\,Fe(s) \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 4\,e^- \quad E^{\ominus}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44\ V$

એનોડ બિંદુ પર મુક્ત થયેલા ઇલેક્ટ્રૉન ધાતુ મારફતે ખસે છે અને ધાતુના બીજા બિંદુ પર જાય છે અને H^+ની હાજરીમાં ઑક્સિજનનું રિડક્શન કરે છે (એમ માનવામાં આવે છે કે H^+ હવામાંના કાર્બન ડાયૉક્સાઇડનું પાણીમાં વિલયન થવાથી અને પાણીમાંના હાઇડ્રોજન આયન પણ વાતાવરણમાંથી બીજા ઍસિડિક ઑક્સાઇડના વિલયનથી બને છે) આ બિંદુ નીચેની પ્રક્રિયા સાથે કેથોડ તરીકે વર્તે છે.

કેથોડ : $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l) \quad E^{\ominus}_{H^+|O_2|H_2O} = 1.23\ V$

એકંદર પ્રક્રિયા સમીકરણ :

$$2\,Fe(s) + O_2(g) + 4H^+(aq) \rightarrow 2\,Fe^{2+}(aq) + 2H_2O(l) \quad E^{\ominus}_{(cell)} = 1.67\ V$$

ફેરસ આયન આગળ ઉપર વાતાવરણના ઑક્સિજનથી ઑક્સિડેશન પામે છે અને ફેરિક આયન બનાવે છે જે જળયુક્ત ફેરિક ઑક્સાઇડ ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) સ્વરૂપે કાટ તરીકે બને છે અને વધુ હાઇડ્રોજન આયનને ઉત્પન્ન કરે છે.

ક્ષારણનો અટકાવ (સંરક્ષણ) સર્વોત્તમ (prime) અગત્ય છે. તે માત્ર પૈસા બચાવે છે તેમ નથી પરંતુ કે કેટલાક અકસ્માતો જેવાં કે પૂલ તૂટી જવો અથવા ક્ષારણને લીધે મુખ્ય ઘટક(key component)ની નિષ્ફળતા છે. ક્ષારણ અટકાવવાની સૌથી સરળ એક રીત એ છે કે, ધાતુની વસ્તુની સપાટીને વાતાવરણના સંપર્કમાં આવતી અટકાવવી (રોકવી) જોઈએ. આ માટે ધાત્વીય સપાટીને રંગ અથવા બીજા રસાયણો (દા.ત., બિસફિનોલ) લગાડીને કરી શકાય. બીજી સરળ પદ્ધતિ સપાટીને અન્ય ધાતુઓ (Sn, Zn વગેરે) જે નિષ્ક્રિય છે અથવા વસ્તુને બચાવવા પ્રક્રિયા કરે છે તેના વડે ઢાંકી દેવી જોઈએ. વિદ્યુતરસાયણિક પદ્ધતિ બીજી ધાતુઓ(જેવી કે Mg, Zn વગેરે)ના બલિદાન (ભોગ) આપનાર વિદ્યુતધ્રુવો પૂરા પાડવા તે છે. તેઓ તેમની જાતે ક્ષારણ પામે છે અને વસ્તુને બચાવે છે.

લખાણ સંબંધિત પ્રશ્નો

3.13 લેડ સંગ્રાહક કોષના રિચાર્જિંગનું રસાયણવિજ્ઞાન તથા રિચાર્જિંગ દરમિયાન સમાવિષ્ટ બધા જ પદાર્થોની વિશેષતા લખો.

3.14 બળતણ કોષમાં ઈંધણ તરીકે હાઇડ્રોજન સિવાયના બે પદાર્થો જે ઈંધણ તરીકે વપરાય છે તે સૂચવો.

3.15 લોખંડનું ક્ષારણ કેવી રીતે થાય છે તે વિદ્યુત-રાસાયણિક કોષની ગોઠવણી કરીને સમજાવો.

હાઈડ્રોજન આર્થિક વ્યવસ્થા (Hydrogen Economy)

હાલના સમયમાં આપણી અર્થવ્યવસ્થાને હંકારતો ઊર્જાનો મુખ્ય સ્રોત અશ્મિગત ઈંધણ જેવાં કે કોલસો, તેલ અથવા વાયુ છે. જો ગ્રહ (પૃથ્વી) પર રહેતાં વધુને વધુ લોકો પોતાની જીવનશૈલી સુધારવા માંગતા હોય તો તેમની ઊર્જાની જરૂરિયાત વધશે. હકીકતમાં, પ્રતિવ્યક્તિ (per capita) વપરાતી ઊર્જાનો વપરાશ વિકાસનું માપ છે. અલબત, એવું ધારવામાં આવ્યું છે કે ઊર્જા માત્ર ઉત્પાદકીય હેતુ માટે ઉપયોગમાં લેવાયો છે અને નહિ કે માત્ર તેનો બગાડ. આપણે જાણીએ જ છીએ કે અશ્મિગત ઇંધણના દહનથી પેદા થતો કાર્બન ડાયૉક્સાઇડ ‘ગ્રીનહાઉસ અસર’માં પરિણમે છે. આ પૃથ્વીની સપાટીના તાપમાનમાં વધારા તરફ દોરે છે જેને કારણે ધ્રુવીય બરફ પીગળે છે અને દરિયાની (પાણીની) સપાટી વધે છે. આ કિનારા પરના નીચાણવાળા વિસ્તારમાં પૂર લાવે છે અને કેટલાક ટાપુ જેવા કે, માલદીવ પરની પ્રજા સંપૂર્ણ ડૂબવાની મુશ્કેલીનો સામનો કરે છે. આવી મહાન દુર્ઘટનાને ટાળવા માટે આપણે આપણી કાર્બનમય ઈંધણના ઉપયોગ પર નિયંત્રણ મૂકવા જોઈએ. હાઇડ્રોજન એક આદર્શ વિકલ્પ પૂરો પાડે છે કારણ કે તેનું દહન માત્ર પાણીમાં પરિણમે છે. હાઇડ્રોજન ઉત્પાદન સૌર-ઊર્જાનો ઉપયોગ કરીને પાણીનું વિપાટન (splitting) કરીને મેળવવું જોઈએ. આથી હાઇડ્રોજન પુન:પ્રાપ્ય (renewable) અને ઊર્જાના બિનપ્રદૂષક સ્રોત તરીકે ઉપયોગ થઈ શકે. હાઇડ્રોજન અર્થવ્યવસ્થાનું આ એક સ્વપ્ન છે. પાણીના વિદ્યુતવિભાજનની હાઇડ્રોજનનું ઉત્પાદન અને ઈંધણ કોષમાં હાઇડ્રોજનનું દહન એ બંને ભવિષ્યમાં અગત્યના રહેશે. આ બંને પ્રૌદ્યોગિકી (technology) વિદ્યુત-રાસાયણિક સિદ્ધાંતો પર આધારિત છે.

સારાંશ

વિદ્યુત-રાસાયણિક કોષ વિદ્યુતવિભાજનીય દ્રાવણમાં ડૂબાડેલા બે વિદ્યુતધ્રુવ ધરાવે છે આમ, વિદ્યુતરાસાયણિક કોષનો અગત્યનો ઘટક આયનીય વાહક અથવા વિદ્યુતવિભાજ્ય છે. વિદ્યુતરાસાયણિક કોષ બે પ્રકારના હોય છે. ગેલ્વેનિક કોષમાં સ્વયંસ્ફુરિત રેડોક્ષ પ્રક્રિયાની રાસાયણિક ઊર્જાને વિદ્યુતીય ઊર્જામાં પરિવર્તિત કરવામાં આવે છે જ્યારે વિદ્યુતવિભાજનીય કોષમાં વિદ્યુતીય ઊર્જા અસ્વયંસ્ફુરિત રેડોક્ષ પ્રક્રિયા પરિણમવામાં વપરાય છે. યોગ્ય દ્રાવણમાં ડૂબાડેલ વિદ્યુતધ્રુવના પોટૅન્શિયલની પ્રમાણિત હાઇડ્રોજન વિદ્યુતધ્રુવના સંદર્ભમાં કરવામાં આવે છે. તેનો પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલ શૂન્ય લેવામાં આવે છે. કોષનો પ્રમાણિત પોટૅન્શિયલ કેથોડ અને એનોડના પ્રમાણિત પોટૅન્શિયલના તફાવત બરાબર લેવામાં આવે છે ($E^{\ominus}_{(cell)} = E^{\ominus}_{cathode} - E^{\ominus}_{anode}$). કોષના પ્રમાણિત પોટૅન્શિયલ કોષમાં થતી પ્રક્રિયાની ગિબ્સ-ઊર્જા $(\Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus})$ અને સંતુલન અચળાંક $(\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K)$ સાથે સંબંધ ધરાવે છે. સાંદ્રતા પર આધારિત વિદ્યુતધ્રુવના પોટૅન્શિયલ નર્ન્સ્ટના સમીકરણ દ્વારા દર્શાવાય છે.

વિદ્યુતવિભાજનીય દ્રાવણની વાહકતા k વિદ્યુતવિભાજ્યની સાંદ્રતા, દ્રાવકનો સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) અને તાપમાન પર આધાર રાખે છે. મોલર વાહકતા Λ_m ને k/c વડે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય છે જ્યાં c સાંદ્રતા છે. સાંદ્રતામાં ઘટાડા સાથે વાહકતા ઘટે છે પણ મોલર વાહકતા વધે છે. પ્રબળ વિદ્યુતવિભાજ્ય માટે દ્રાવણના ઘટાડા સાથે ધીમેથી (slowly) વધે છે. જ્યારે તે નિર્બળ વિદ્યુતવિભાજ્યના મંદ દ્રાવણોમાં ખૂબ જ તીવ્રતાથી વધે છે. કોહ્લરોશે શોધી કાઢ્યું કે, વિદ્યુતવિભાજ્ય માટે અનંત મંદને વાહકતા વિદ્યુતવિભાજ્ય જે આયનોમાં

વિયોજિત થાય છે તે આયનોની મોલર વાહકતાના સરવાળા બરાબર થાય છે. આ **આયનોના સ્વતંત્ર અભિગમનના નિયમ** તરીકે ઓળખાય છે. તેના ઘણા અનુપ્રયોગો છે. આયનો દ્રાવણમાંથી વિદ્યુતનું વહન કરે છે પરંતુ આયનોનું ઑક્સિડેશન અને રિડક્શન વિદ્યુત-રાસાયણિક કોષમાં વિદ્યુતધ્રુવ પર થાય છે. બૅટરી અને બળતણ કોષો ગેલ્વેનિક કોષના બહુ ઉપયોગી સ્વરૂપો છે. ક્ષારણ અનિવાર્ય (આવશ્યક) રીતે વિદ્યુત-રાસાયણિક પરિઘટના છે. વિદ્યુત-રાસાયણિક સિદ્ધાંતો હાઈડ્રોજન અર્થવ્યવસ્થાને સુસંગત છે.

સ્વાધ્યાય

3.1 નીચેની ધાતુઓને તેમના ક્ષારના દ્રાવણોમાંથી એકબીજાને વિસ્થાપિત કરતા ક્રમમાં ગોઠવો :
Al, Cu, Fe, Mg અને Zn

3.2 પ્રમાણિત વિદ્યુત પોટૅન્શિયલ (વિભવ) આપેલ છે :
$K^+/K = -2.93$ V, $Ag^+/Ag = 0.80$ V
$Hg^{2+}/Hg = 0.79$ V, $Mg^{2+}/Mg = -2.37$ V, $Cr^{3+}/Cr = -0.74$ V
આ ધાતુઓને તેમની રિડક્શનકર્તા તરીકેની પ્રબળતા(સામર્થ્ય)ના ચઢતા ક્રમમાં ગોઠવો.

3.3 જે ગેલ્વેનિક કોષમાં પ્રક્રિયા $Zn(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s)$ થતી હોય તેની આકૃતિ દોરો અને દર્શાવો કે,
(i) કયો વિદ્યુતધ્રુવ ઋણભારિત છે ?
(ii) કોષમાં પ્રવાહનું વહન કરતાં વાહકો.
(iii) દરેક વિદ્યુતધ્રુવ પર વૈયક્તિક (વ્યક્તિગત) પ્રક્રિયા.

3.4 જે ગેલ્વેનિક કોષોમાં નીચેની પ્રક્રિયાઓ થતી હોય તેના પ્રમાણિત કોષ પોટૅન્શિયલ ગણો :
(i) $2Cr(s) + 3Cd^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3\,Cd$
(ii) $Fe^{2+}(aq) + Ag^+(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$
પ્રક્રિયાનો $\Delta_r G^\ominus$ અને સંતુલન અચળાંક ગણો.

3.5 નીચેના કોષના 298 K તાપમાને નર્ન્સ્ટ સમીકરણ અને ઇ.એમ.એફ. લખો :
(i) $Mg(s) \mid Mg^{2+}$ (0.001M) $\parallel Cu^{2+}$ (0.0001M) / Cu(s)
(ii) $Fe(s) \mid Fe^{2+}$ (0.001 M) $\parallel H^+$ (1M) $\mid H_2(g)$ (1 bar) $\mid$ Pt(s)
(iii) $Sn(s) \mid Sn^{2+}$ (0.050 M) $\parallel H^+$ (0.020 M) $\mid H_2(g)$ (1 bar) $\mid$ Pt(s)
(iv) $Pt(s) \mid Br^-$ (0.010 M) $\mid Br_2$ (l) $\parallel H^+$ (0.030 M) $\mid H_2(g)$ (1 bar) $\mid$ Pt(s)

3.6 બટન સેલ જે બહોળા પ્રમાણમાં કાંડા ઘડિયાળ અને અન્ય ઉપકરણોમાં વપરાય છે, તેમાં નીચેની પ્રક્રિયા થાય છે.
$$Zn(s) + Ag_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2Ag(s) + 2OH^-(aq)$$
પ્રક્રિયા માટે $\Delta_r G^\ominus$ અને $E^\ominus$ ગણો.

3.7 વિદ્યુતવિભાજ્યના દ્રાવણ માટે વાહકતા અને મોલર વાહકતા વ્યાખ્યાયિત કરો. તેમની સાંદ્રતાના ફેરફાર સાથેના ફેરફારની ચર્ચા કરો.

3.8 0.20 M KCl ના દ્રાવણની વાહકતા 298 K તાપમાને 0.0248 S cm^{-1} છે. તેની મોલર વાહકતા ગણો.

3.9 0.001 M KCl દ્રાવણ ધરાવતા વાહકતા કોષનો અવરોધ 298 K તાપમાને 1500 Ω છે. જો 0.001M KCl દ્રાવણની 298 K તાપમાને વાહકતા 0.146×10^{-3} S cm^{-1} હોય, તો કોષ અચળાંક કેટલા હશે ?

3.10 સોડિયમ ક્લોરાઇડની વાહકતા જુદી જુદી સાંદ્રતાએ 298 K તાપમાને માપવામાં આવી હતી અને પરિણામો નીચે આપવામાં આવ્યા છે :

સાંદ્રતા/M	0.001	0.010	0.020	0.050	0.100
$10^2 \times \kappa/Sm^{-1}$	1.237	11.85	23.15	55.53	106.74

બધી જ સાંદ્રતાઓ માટે Λ_m ગણો અને Λ_m વિરુદ્ધ $c^{\frac{1}{2}}$ નો આલેખ દોરો. Λ_m^0 નું મૂલ્ય શોધો.

3.11 0.00241 M એસિટિક ઍસિડની વાહકતા 7.896×10^{-5} S cm^{-1} છે. તેની મોલર વાહકતા ગણો. જો એસિટિક ઍસિડ માટે Λ_m^0 નું મૂલ્ય 390.5 S cm^2 mol^{-1} હોય તો તેનો વિયોજન અચળાંક ગણો.

3.12 નીચેનાના રિડક્શન માટે કેટલો વિદ્યુતભાર (charge) જોઈએ ?

(i) 1 mol Al^{3+} માંથી Al

(ii) 1 mol Cu^{2+} માંથી Cu

(iii) 1 mol MnO_4^- માંથી Mn^{2+}

3.13 નીચેના ઉત્પાદન માટે ફેરાડેના પર્યાયમાં કેટલી વિદ્યુતની જરૂર પડશે ?

(i) પિગલિત $CaCl_2$ માંથી 20.0 g *Ca*

(ii) પિગલિત Al_2O_3 માંથી 40.0 g Al

3.14 નીચેના ઉત્પાદન માટે ઑક્સિડેશન પર્યાયમાં કેટલી વિદ્યુતની જરૂર પડશે ?

(i) 1 mol of H_2O માંથી O_2

(ii) 1 mol of FeO માંથી Fe_2O_3

3.15 5 એમ્પિયર પ્રવાહનો 20 મિનિટ માટે ઉપયોગ કરી $Ni(NO_3)_2$ના દ્રાવણનું પ્લેટિનમ વિદ્યુતધ્રુવો વચ્ચે વિદ્યુતવિભાજન કરવામાં આવ્યું. કેથોડ ઉપર Niનું કેટલું દળ નિક્ષેપિત (deposited) થશે ?

3.16 ત્રણ વિદ્યુતવિભાજન કોષ A, B, C જે અનુક્રમે $ZnSO_4$, $AgNO_3$ અને $CuSO_4$ના દ્રાવણ ધરાવે છે. તેમને શ્રેણીમાં જોડેલ છે. કોષ Bમાં 1.45 g સિલ્વર કેથોડ પર જમા થયું ત્યાં સુધી 1.5 એમ્પિયર સ્થિર પ્રવાહ પસાર કરવામાં આવ્યો. કેટલા સમય માટે પ્રવાહનું વહન થયું હશે ? કૉપર અને ઝિંકના કેટલા દળ નિક્ષેપિત થયા હશે ?

3.17 કોષ્ટક 3.1માં આપેલ પ્રમાણિત વિદ્યુતધ્રુવ પોટૅન્શિયલનો ઉપયોગ કરીને અનુમાન કરો કે નીચેના વચ્ચે પ્રક્રિયા શક્ય છે ?

(i) Fe^{3+} (aq) અને I^- (aq)

(ii) Ag^+ (aq) અને Cu(s)

(iii) Fe^{3+} (aq) અને Br^- (aq)

(iv) Ag(s) અને Fe^{3+} (aq)

(v) Br_2 (aq) અને Fe^{2+} (aq)

3.18 નીચેનામાંના દરેક વિદ્યુતવિભાજનમાં નીપજ માટે પ્રાક્કથન કરો :

(i) $AgNO_3$નું જલીય દ્રાવણ સિલ્વર વિદ્યુતધ્રુવો સાથે

(ii) $AgNO_3$નું જલીય દ્રાવણ પ્લેટિનમ વિદ્યુતધ્રુવો સાથે

(iii) H_2SO_4નું મંદ દ્રાવણ પ્લેટિનમ વિદ્યુતધ્રુવો સાથે

(iv) $CuCl_2$નું જલીય દ્રાવણ પ્લેટિનમ વિદ્યુતધ્રુવો સાથે

લખાણ સંબંધિત કેટલાક પ્રશ્નોના જવાબો

3.5 E_{cell} = 0.91 V

3.6 $\Delta_r G^\ominus$ = - 45.54 $kJmol^{-1}$, $K_c = 9.62 \times 10^7$

3.9 0.114, 3.67×10^{-4} mol L^{-1}

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

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

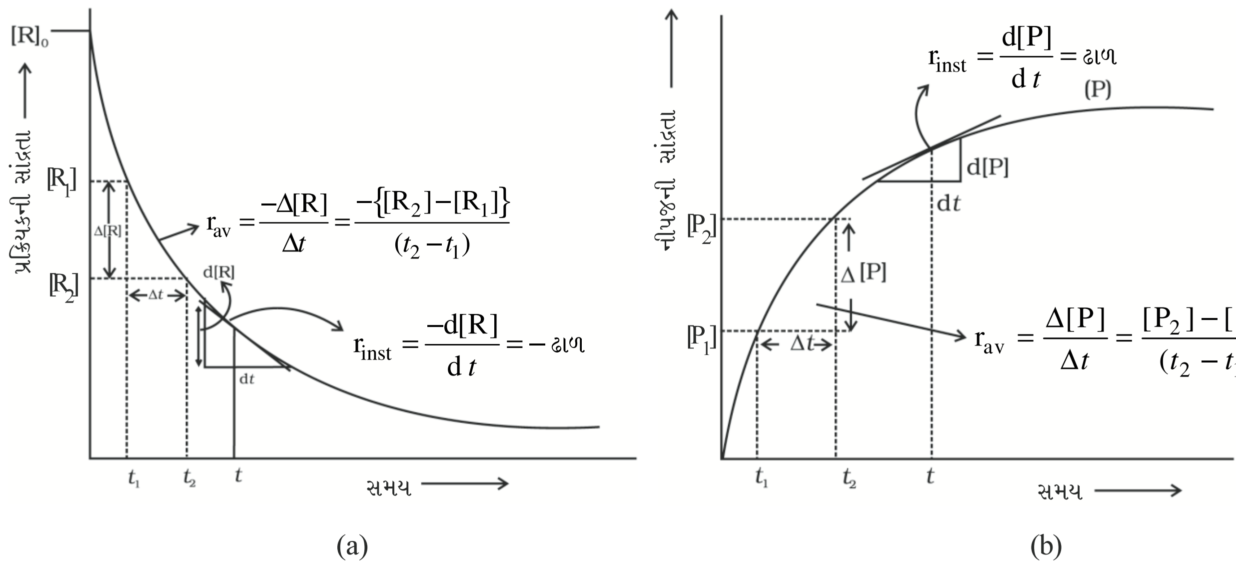
Pના દૃશ્ય થવાનો વેગ

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

$\Delta[R]$ 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).

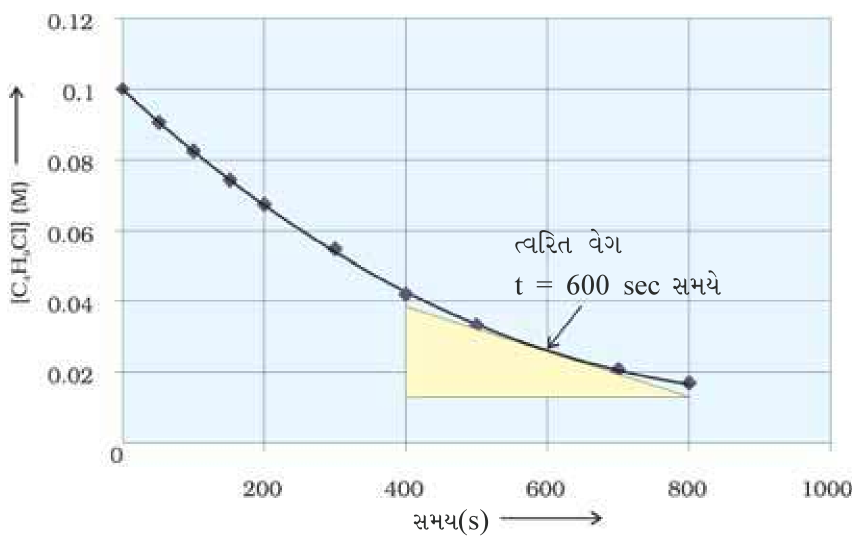
કોષ્ટક 4.1 : બ્યુટાઈલ ક્લોરાઈડના જળવિભાજનના સરેરાશ વેગ

$[C_4H_9Cl]t_1$ / 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.

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

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 ક્લોરાઇડની 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 $r_{inst} = \left(\frac{0.0165-0.037}{(800-400)s}\right) \text{mol L}^{-1}$

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

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.

પ્રક્રિયાનો વેગ = $-\frac{\Delta[Hg]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[HgCl_2]}{\Delta t}$

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.

પ્રક્રિયાનો વેગ = $-\frac{1}{2}\frac{\Delta[HI]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}$

એ જ પ્રમાણે,

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

વેગ = $-\frac{1}{5}\frac{\Delta[Br^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta\left[BrO_3^-\right]}{\Delta t} = -\frac{1}{6}\frac{\Delta[H^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[Br_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t}$

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,

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

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

લખાણ સંબંધી પ્રશ્નો

4.1 R $\rightarrow$ 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 $\rightarrow$ 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.

$$\text{વેગ} \propto [A]^x [B]^y \quad (4.4)$$

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

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

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

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*-નાઈટ્રૉફિનોલ અને *p*-નાઈટ્રૉફિનોલ 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, હાઈડ્રોજન 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.

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

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 → 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

$$[R] = -k\,t + I \qquad (4.5)$$

જ્યાં, I સંકલન અચળાંક છે.

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

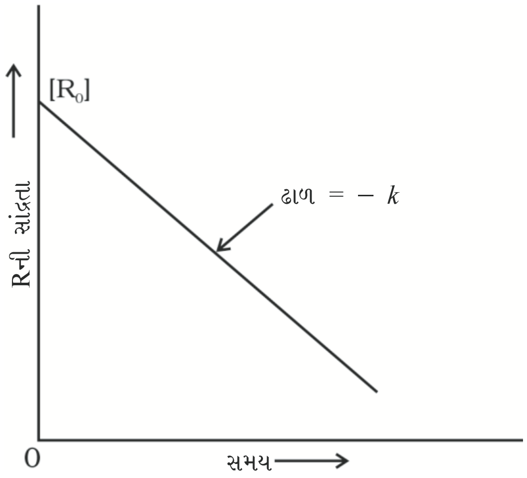
આ મૂલ્યોને સમીકરણ (4.5)માં મૂકતાં,

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

$$[R]_0 = I$$

Iના મૂલ્યો સમીકરણ (4.5)માં મૂકતાં,

$$[R] = -k\,t + [R]_0 \qquad (4.6)$$



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.

$$k = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \tag{4.7}$$

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.

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

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

$$\ln[R] = -kt + I \tag{4.8}$$

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,

$$\ln [R] = -kt + \ln [R]_0 \tag{4.9}$$

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

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

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 = $k/2.303$.

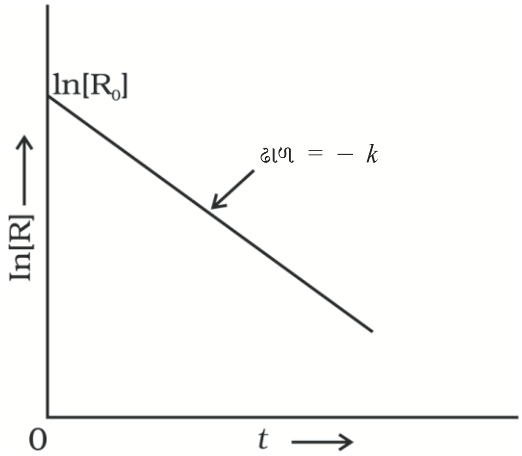
ઈથીનનું હાઇડ્રોજનીકરણ પ્રથમક્રમની પ્રક્રિયાનું ઉદાહરણ છે.

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

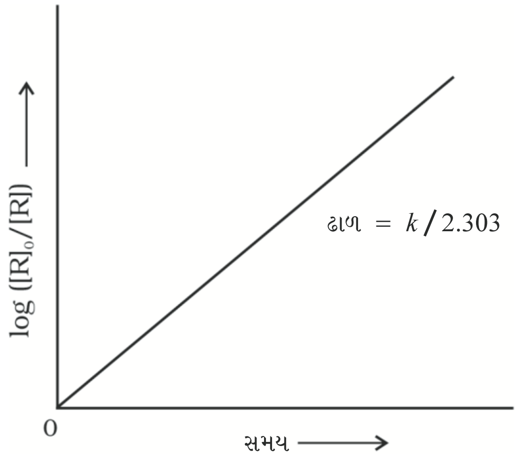
વેગ = $k\,[C_2H_4]$

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 t નો આલેખ



આકૃતિ 4.5 : પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે log[R]$_0$/[R] વિરુદ્ધ t નો 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. ઈથાઈલ એસિટેટની જળવિભાજન પ્રક્રિયાને ધ્યાને લો કે જે ઈથાઈલ એસિટેટ અને પાણી વચ્ચે થતી રાસાયણિક પ્રક્રિયા છે. વાસ્તવમાં તે દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા છે તથા તેમાં ઈથાઈલ 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 ઈથાઈલ એસિટેટની સાંદ્રતાથી અસર પામે છે. ઉદાહરણ તરીકે, 0.01 mol ઈથાઈલ 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.

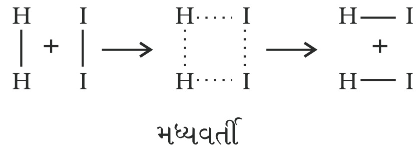
$$k = A\ e^{-E_a/RT} \qquad (4.18)$$

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.

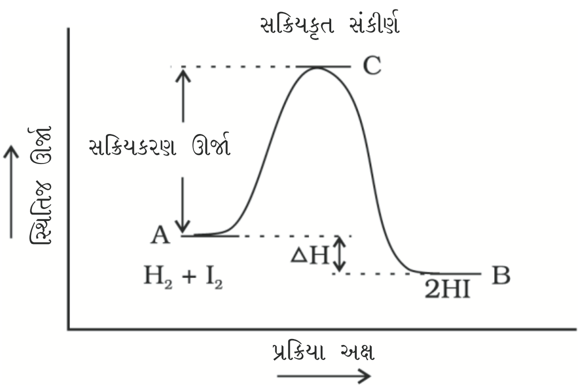
$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

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

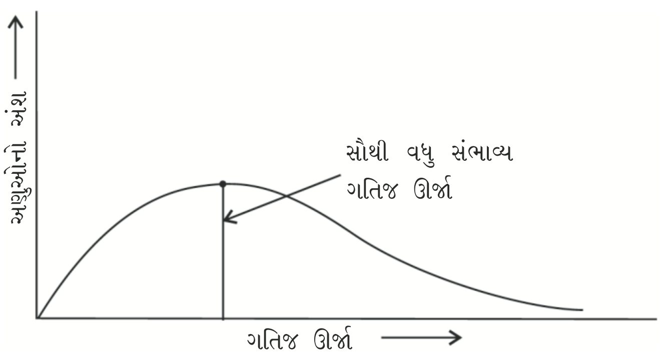
આ મધ્યવર્તીની **સક્રિયકૃતસંકીર્ણ** (C)ની રચના માટે જરૂરી ઊર્જાને **સક્રિયકરણ ઊર્જા** (E_a) કહે છે. આકૃતિ 4.7 જો સ્થિતિજ ઊર્જા વિરુદ્ધ પ્રક્રિયા અક્ષ(co-ordinate)નો આલેખ દોરવાથી મળે છે. પ્રક્રિયા અક્ષ જ્યારે પ્રક્રિયક નીપજમાં ફેર પામે છે ત્યારે ઊર્જા ફેરફારની પરિચ્છેદિકા (profile) છે.



આકૃતિ 4.7 : સ્થિતિજ ઊર્જા વિરુદ્ધ પ્રક્રિયા અક્ષનો આલેખ દર્શાવતી આકૃતિ

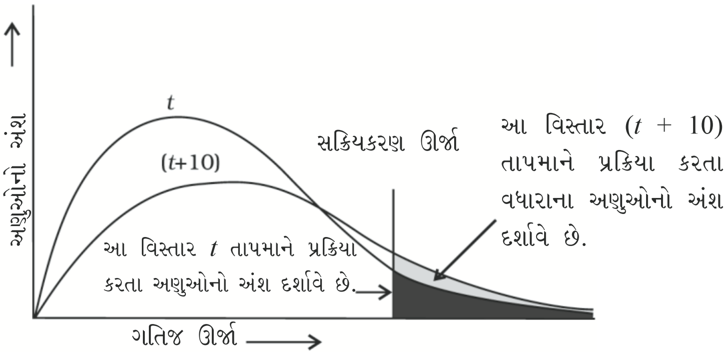
જ્યારે સંકીર્ણ વિઘટન પામીને નીપજ બનાવે છે ત્યારે કેટલીક ઊર્જા મુક્ત થાય છે. આથી પ્રક્રિયાની અંતિમ એન્થાલ્પી પ્રક્રિયકો અને નીપજોના સ્વભાવ (પ્રકૃતિ) પર આધાર રાખે છે.

પ્રક્રયિા કરતી બધી જ સ્પિસીઝમાં બધા જ અણુઓ સમાન ગતિજ ઊર્જા ધરાવતા નથી. કોઈ પણ એક અણુની વર્તણૂક પરિશુદ્ધતા સાથે પ્રાફકથિત 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.



આકૃતિ 4.8 : વાયુમય અણુઓ વચ્ચે ઊર્જા દર્શાવતો વિતરણ વક્ર

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 4.9 : 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).

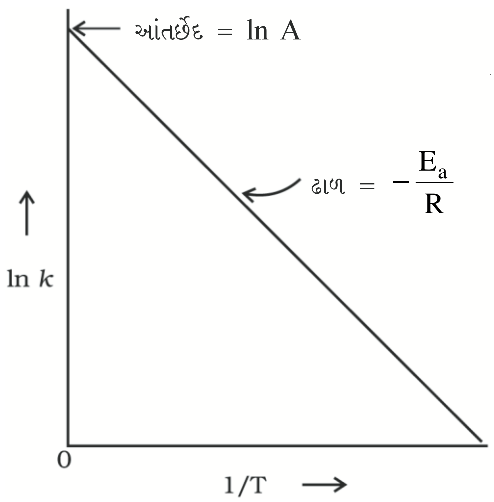
પદાર્થનું તાપમાન વધારતાં અણુઓનો અંશ વધે છે જે E_a કરતાં વધારે ઊર્જા સાથે અથડાય છે. આકૃતિમાંથી સ્પષ્ટ છે કે વક્રમાં (t + 10) તાપમાને સક્રિયકરણ ઊર્જા કરતાં વધારે ઊર્જા ધરાવતાં અણુઓનો અંશ બમણો થાય છે. જે પ્રક્રિયાના વેગને બમણા થવા તરફ દોરે છે.

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,

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

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.

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

T_2 તાપમાને સમીકરણ (4.19) બનશે.

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

(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.

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

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

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

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]$$

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 :

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1T_2}\right]$$

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

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

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

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

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

$$= \log(1.60\times10^{-5}) + \frac{209000 Jmol L^{-1}}{2.303\times8.314 \, J \, mol \, L^{-1}K^{-1}} \times \left[\frac{1}{600K} - \frac{1}{700K}\right]$$

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

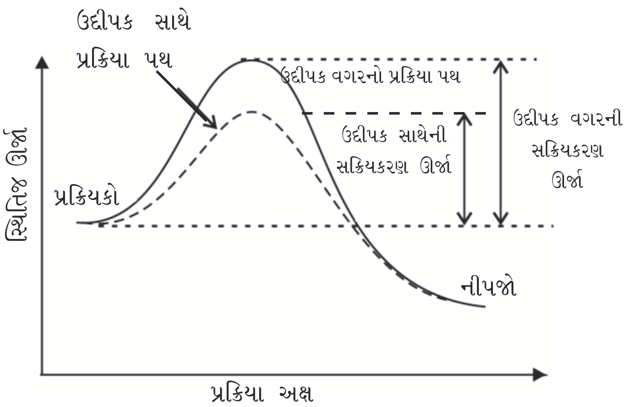
$$k_2 = 6.36 \times 10^{-3} \, s^{-1}$$

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.

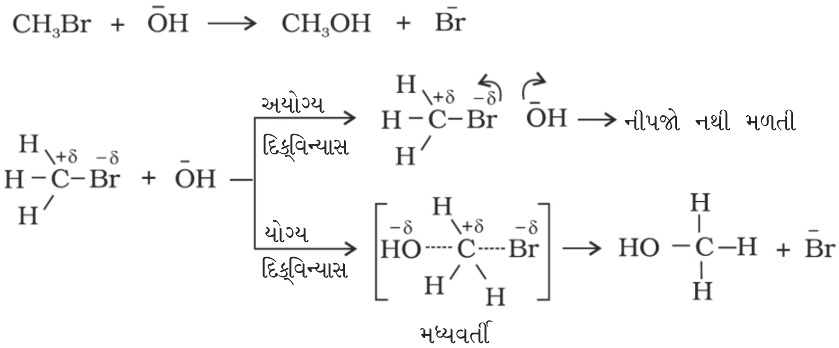
$$\text{વેગ} = Z_{AB}\, e^{-E_a/RT} \qquad (4.23)$$

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 વેગેને 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 $2A + B \rightarrow A_2B$, માટે વેગ $= k\ [A]\ [B]^2$ છે જેમાં $k = 2.0 \times 10^{-6}$ $mol^{-2}\ L^2 s^{-1}$ 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 / $molL^{-1}s^{-1}$	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 ?