એકમ

1

રાસાયણિક ગતિકી

1.1 પ્રસ્તાવના (Introduction)

કોઈ પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા માટે રસાયણશાસ્ત્રી નીચેની બાબતો શોધવાનો પ્રયત્ન કરે છે :

(1) રાસાયણિક પ્રક્રિયા પરિણમવાની શક્યતા જેનું ઉષ્માગતિશાસ્ત્રના આધારે પ્રાક્કથન કરી શકાય છે. (તમે જાણો છો તે પ્રમાણે અચળ તાપમાને મુક્તશક્તિ ફેરફાર ΔGનું મૂલ્ય શૂન્ય કરતાં ઓછું હોવું જોઈએ એટલે કે ઋણ હોવું જરૂરી છે અને પ્રણાલી તથા પર્યાવરણની કુલ ઍન્ટ્રોપી ફેરફારનું મૂલ્ય ધન હોવું જરૂરી છે. (2) રાસાયણિક પ્રક્રિયા કેટલા અંશે પૂર્ણ થશે તે માટે તેણે પ્રક્રિયાના સંતુલનનો અભ્યાસ જાણવો જરૂરી છે. (તમે જાણો છો તેમ સંતુલન અચળાંક Kનું મૂલ્ય 1 કરતાં વધારે હોવું જરૂરી છે.) (3) રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ એટલે કે પ્રક્રિયા સંતુલન તરફ પહોંચવા માટે લાગતો સમય (તમે જાણો છો તેમ પ્રક્રિયા અતિ ધીમી, ધીમી અથવા ઝડપી હોઈ શકે છે.)

આ એકમમાં આપણે આ ત્રણેય મુદ્દાને ધ્યાનમાં રાખીને રાસાયણિક ગતિકીનો અભ્યાસ કરીશું. રાસાયણિક ગતિકીનો અંગ્રેજી શબ્દ 'Kinetics' મૂળ ગ્રીક શબ્દ 'Kinesis' પરથી આવેલો છે જેનો અર્થ થાય છે ગતિ અથવા ચલન.

ઔદ્યોગિક ક્ષેત્રે તેમજ રોજિંદા જીવનમાં પણ રાસાયણિક પ્રક્રિયા પરિણમે તેના માટે પ્રયત્નો થતાં હોય છે. ઉષ્માગતિશાસ્ત્રની મર્યાદા એ છે કે તે કેટલા સમયમાં પ્રક્રિયા પૂર્ણ થશે તેની માહિતી આપતું નથી. સ્વયંસ્ફુરિત અથવા સ્વયંભૂ રીતે થતી પ્રક્રિયાઓ શક્ય તેટલા ઓછા સમયમાં પૂર્ણ થાય છે અને આવી પ્રક્રિયાઓના સંતુલન અચળાંક ઘણા ઊંચા હોય છે તથા મુક્તશક્તિ ફેરફારનાં મૂલ્ય વધુમાં વધુ ઋણ હોય છે. હવામાંના નાઇટ્રોજન અને ઑક્સિજન કેટલાય સમયથી સાથે હોવા છતાં પ્રક્રિયા કરતાં નથી. પરંતુ અમુક સંજોગોમાં જેમ કે આકાશમાં વીજળી થાય ત્યારે તે બંને જોડાઈ નાઇટ્રિક ઑક્સાઇડ બનાવે છે. આમ આ પ્રક્રિયા સામાન્ય સંજોગોમાં ઘણી જ ધીમી છે. દૂધને રૅફ્રિજરેટરમાં નીચા તાપમાને રાખીએ તો તેમાં થતી જૈવિક પ્રક્રિયા ધીમી પડવાથી દૂધ બગડતું નથી. આમ દૂધ બગડવાની પ્રક્રિયા જેવી પ્રક્રિયાનો વેગ તાપમાન ઘટાડી, ઓછો કરી શકીએ છીએ. તેથી પ્રક્રિયા પૂર્ણ થવા વધુ સમય જોઈએ એટલે કે દૂધ લાંબા સમય સુધી સારું રહે. ઘન બળતણ કરતાં પ્રવાહી કે વાયુમય બળતણ ઝડપથી બળે છે. ખોરાક રાંધવા ઊંચા તાપમાનની જરૂર પડે છે. એટલે કે રાસાયણિક ઘટના અથવા પ્રક્રિયા નીચા તાપમાને ધીમી હોય છે. પરંતુ તાપમાનના

વધારા સાથે વધુ ઝડપી બને છે. પ્રક્રિયા પૂર્ણ થવાના અનુસંધાનમાં પ્રક્રિયાઓના ત્રણ ભાગ કરી શકાય : (1) અતિ ધીમી પ્રક્રિયા દા.ત., યુરેનિયમમાંથી નીકળતાં વિકિરણો. (2) ધીમી પ્રક્રિયા દા.ત., ડાયનાઇટ્રોજન અને ડાયહાઇડ્રોજન વાયુઓને ભેગા કરી અમુક સંજોગોમાં પ્રક્રિયા કરવી. (3) અતિ ઝડપી પ્રક્રિયા દા.ત., સોડિયમ હાઇડ્રૉક્સાઇડ અને હાઇડ્રોક્લોરિક ઍસિડ વચ્ચેની પ્રક્રિયા જે માત્ર 1 નેનો સેકન્ડ(10^{-9} sec)માં પૂર્ણ થાય છે. અતિ ધીમી પ્રક્રિયાઓનો અભ્યાસ કરવો મુશ્કેલ બને છે. તેવી રીતે અતિ ઝડપી અથવા ત્વરિત પ્રક્રિયાનો અભ્યાસ કરવામાં માનવ અને સાધનો નબળાં પડે છે. પરંતુ તેનો અભ્યાસ અશક્ય નથી. આથી આપણે ધીમી પ્રક્રિયાઓનો અભ્યાસ આ એકમમાં કરીશું.

રાસાયણિક સંતુલનમાં અભ્યાસ કર્યા પ્રમાણે પ્રક્રિયા પુરોગામી અને પ્રતિગામી એમ બંને દિશામાં થતી હોય છે. ધારો કે પુરોગામી પ્રક્રિયાના વેગને V_f અને પ્રતિગામી પ્રક્રિયાના વેગને V_r તરીકે દર્શાવીએ તો ત્રણ શક્યતા રહેશે : (1) $V_f > V_r$ એટલે કે પુરોગામી પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રતિગામી પ્રક્રિયા કરતાં વધુ હોય તો વધુ નીપજ મળશે એટલે કે વધુ પ્રક્રિયક પ્રક્રિયા કરશે. (2) $V_f < V_r$ એટલે કે પુરોગામી પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રતિગામી પ્રક્રિયા કરતાં ઓછો છે તો નીપજ ઓછી મળશે અને પ્રક્રિયકનું ઓછું પ્રમાણ પ્રક્રિયા કરશે. (3) $V_f = V_r$ જો પુરોગામી અને પ્રતિગામી પ્રક્રિયાના વેગ સરખા થશે ત્યારે નીપજ અને પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા નિયત થશે એટલે કે સંતુલન પ્રાપ્ત થશે. આમ, પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયા કઈ તરફ થશે તે દર્શાવે છે પરંતુ નીપજનું પ્રમાણ (જથ્થો) કેટલું મળશે તે જણાવી શકતું નથી. તે માટે ઉષ્માગતિશાસ્ત્રની જરૂર પડે. આમ રાસાયણિક ગતિકી રાસાયણિક ઉષ્માગતિશાસ્ત્રથી તદ્દન અલગ છે પરંતુ બંને એકબીજાના પૂરક છે. ઔદ્યોગિકક્ષેત્રે આનો સમન્વય જરૂરી અને ઉપયોગી છે.

રાસાયણિક ગતિકીમાં પ્રક્રિયાનો વેગ અને તેને અસર કરતાં પરિબળોનો અભ્યાસ કરવામાં આવે છે. રાસાયણિક ગતિકીનું જ્ઞાન પ્રક્રિયાવેગને અસર કરતાં પરિબળો નક્કી કરવામાં તથા પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ સમજવામાં ખૂબ જ ઉપયોગી છે. જો રાસાયણિક પ્રક્રિયા એક કરતાં વધુ તબક્કામાં થતી હોય તો સૌથી ધીમો તબક્કો સંકલિત પ્રક્રિયાનો વેગ નક્કી કરે છે. સામાન્ય રીતે રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓના વેગ પ્રક્રિયકો અથવા નીપજોની સાંદ્રતામાં એકમ સમયમાં થતાં ફેરફાર પરથી નક્કી કરવામાં આવે છે.

1.2 રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગને અસર કરતાં પરિબળો (Factors Affecting the Rate of Chemical Reaction)

રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગને અસર કરતાં પરિબળો નીચે પ્રમાણે છે :

(1) પદાર્થની અવસ્થા અને સપાટીનું ક્ષેત્રફળ : ઘન પ્રક્રિયક કરતાં તેના પાઉડર સ્વરૂપમાં પ્રક્રિયક હોય તો પ્રક્રિયા વેગ ઝડપી બને છે. પાઉડર કરવાથી સંપર્ક સપાટીનું ક્ષેત્રફળ વધે છે તેથી પ્રક્રિયા ઝડપી બને છે. દા.ત., લોખંડના એક ટુકડાને બદલે લોખંડનો પાઉડર વધુ સારો ઉદ્દીપક હોવાથી પ્રક્રિયા ઝડપી બને છે. પાઉડર કરવાથી સપાટીનું ક્ષેત્રફળ વધુ મળે છે.

(2) દ્રાવણની સાંદ્રતા : જો પ્રક્રિયા દ્રાવણમાં થતી હોય તો દ્રાવણમાંના પ્રક્રિયકની સાંદ્રતામાં વધારો કરતાં પુરોગામી પ્રક્રિયાનો વેગ વધે છે અને તેથી જ ઉદ્યોગોમાં વધુ નીપજ મેળવવા માટે પ્રક્રિયકોનું પ્રમાણ વધારે રાખે છે. લ-શૅટેલિયરના નિયમમાંથી પણ આ ફલિત થાય છે. ઉદ્યોગોમાં જે પ્રક્રિયકની કિંમત ઓછી હોય તેનું વધુ પ્રમાણ લેવામાં આવે છે. તત્ત્વયોગમિતિ પણ અગત્યનો ભાગ ભજવે છે.

(3) પ્રણાલીનું તાપમાન : સામાન્ય રીતે જો પ્રણાલીનું તાપમાન વધારવામાં આવે તો પ્રક્રિયાનો વેગ વધે છે કારણ કે અણુઓની ગતિજ ઊર્જા તથા અથડામણ તાપમાનના વધારા સાથે વધે છે, જે વેગના વધારામાં મદદરૂપ થાય છે. દા.ત., ઠંડા પાણીમાં નાંખેલી ખાંડ દ્રાવણનું તાપમાન વધારતાં ઝડપથી સંપૂર્ણ ઓગળી જાય છે. સંતુલન અવસ્થાએ તાપમાનનો વધારો ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયા માટે ફાયદાકારક હોય છે. જ્યારે ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા માટે તાપમાનનો ઘટાડો ફાયદાકારક છે. આનું કારણ ઉષ્મા પ્રક્રિયક કે નીપજ તરીકે વર્તે છે.

(4) પ્રણાલીનું દબાણ : જો પ્રક્રિયા વાયુરૂપ કલા અથવા અવસ્થામાં થતી હોય તો દબાણના ફેરફારને લીધે પ્રક્રિયાનો વેગ વધે કે ઘટે છે. દબાણના વધારાની અસર વેગમાં વધારો કે ઘટાડો કરશે તે પ્રક્રિયકના સ્વભાવ અને તત્ત્વયોગમિતિ પર આધાર રાખે છે. રાસાયણિક સંતુલનમાં અભ્યાસ કર્યો કે કેટલીક પ્રક્રિયાઓના દબાણનો વધારો વેગ

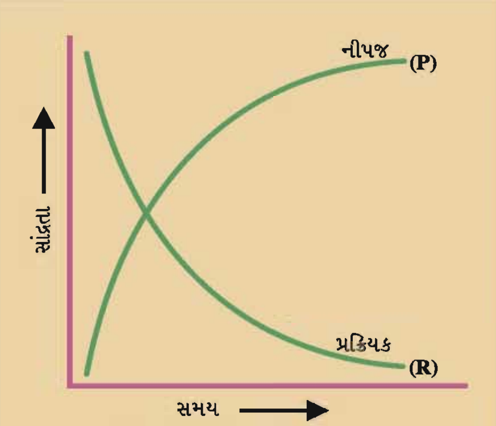
ઘટાડે છે જ્યારે કેટલીક પ્રક્રિયામાં દબાણનો ઘટાડો વેગ વધારે છે. એ નોંધવું જરૂરી છે કે વાયુમય પ્રક્રિયા માટે વાયુની સાંદ્રતા તેનું દબાણ ગણાય છે. કારણ કે દબાણ અને સાંદ્રતા બંને પદાર્થના અણુઓની સંખ્યા સાથે સંકળાયેલ છે. જો પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયકના વાયુમય પદાર્થોના કુલ મોલ કરતાં વાયુમય નીપજના કુલ મોલની સંખ્યા વધુ હોય તો પ્રણાલી પર દબાણનો ઘટાડો ફાયદાકારક છે એટલે કે વધુ નીપજ મેળવી શકાય. પરંતુ જો વાયુમય પ્રક્રિયકના કુલ મોલ કરતાં નીપજના વાયુમય કુલ મોલની સંખ્યા ઓછી હોય તો પ્રણાલી પર દબાણનો વધારો ફાયદાકારક છે એટલે કે વધુ નીપજ મેળવી શકાય.

(5) ઉદ્દીપકની અસર : યોગ્ય ઉદ્દીપકના ઉપયોગથી પ્રક્રિયા ઝડપી બનાવી શકાય છે એટલે કે તેનો વેગ વધારી શકાય છે. ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ નીપજના પ્રમાણ(જથ્થા)માં ફેરફાર લાવી શકતો નથી. પ્રક્રિયાનો વેગ વધારતો હોવાથી પ્રક્રિયા ઓછા સમયમાં પૂર્ણ થવા જાય છે. આના કારણમાં પ્રણાલીની સક્રિયકરણ શક્તિમાં થતો ઘટાડો જવાબદાર છે. આપણે આનો આ એકમમાં આગળ ઉપર અભ્યાસ કરીશું. ઉદ્દીપકની પ્રક્રિયાના સંતુલન અચળાંક પર કોઈ જ અસર થતી નથી કારણ કે પુરોગામી અને પ્રતિગામી બંને પ્રક્રિયાના વેગમાં એકસરખો વધારો થાય છે. જો ઉદ્દીપક સાથે કોઈ એવી અશુદ્ધિ હોય કે જે પ્રક્રિયાના વેગને ઘટાડવાનો પ્રયત્ન કરે તો તેને ઉદ્દીપકીય વિષ કહે છે. ઉદ્દીપનમાં આનો અભ્યાસ કરીશું.

1.3 રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ (Rate of Chemical Reaction)

પ્રક્રિયાની પ્રગતિનો અભ્યાસ સમયના ફલક (function) સ્વરૂપે પ્રક્રિયકો અને / અથવા નીપજોની સાંદ્રતાનું માપન કરવાથી તથા વાયુમય પ્રક્રિયકો માટે સાંદ્રતાના બદલે દબાણનું માપન કરવાથી થાય છે. એટલે કે અમુક ચોક્કસ સમયના અંતરે પ્રક્રિયકોમાંના કોઈ એક પ્રક્રિયક અથવા કોઈ એક નીપજની સાંદ્રતા માપી શકાય છે. સામાન્ય પ્રક્રિયાના અભ્યાસ પરથી એવું ધારી શકાય કે પ્રક્રિયક અથવા નીપજના પ્રમાણ (કદ) સાંદ્રતાના માપન માટે લઈએ તો કુલ પ્રમાણ (કદ) પર ખાસ અસર પડતી નથી અથવા સાંદ્રતા લગભગ એકસરખી અથવા અચળ રહે છે. આ માટે પ્રક્રિયકોના કદ લેવામાં આવે છે. પ્રક્રિયાની પ્રગતિ દરમિયાન નોંધવામાં આવ્યું છે કે સમયના વધવા સાથે પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા ઘટતી જશે અને નીપજોની સાંદ્રતા વધતી જશે. આથી પ્રક્રિયક કે નીપજની સાંદ્રતાનું યોગ્ય માપન પદ્ધતિથી ચોક્કસ સમયના અંતરે કરવામાં આવે છે.

ધારો કે કોઈ એક પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયક (R)ના એક મોલ નીપજના (P) એક મોલ ઉત્પન્ન કરે છે. R અને Pની મૂળ સાંદ્રતામાં અનુક્રમે ઘટાડો અને વધારો સરખો જ રહે છે. ફક્ત માત્રા (magnitude) બદલાશે. જો સાંદ્રતા વિરુદ્ધ સમયનો આલેખ દોરીએ તો આકૃતિ 1.1માં દર્શાવ્યા પ્રમાણેનો આલેખ મળશે.



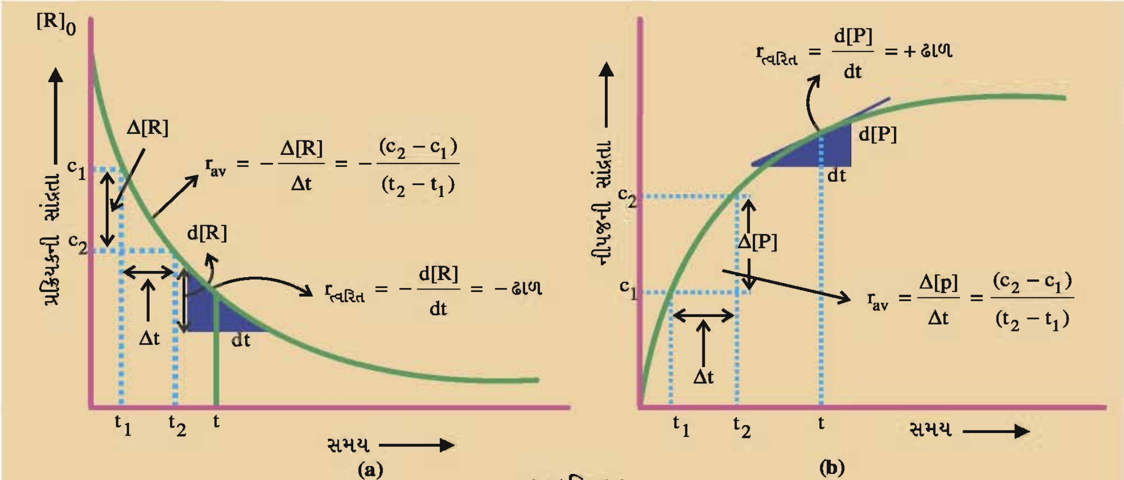
આકૃતિ 1.1 પ્રક્રિયક અને નીપજની સાંદ્રતાનો સમય સાથે ફેરફાર

ધારો કે t_1 સમયે પ્રક્રિયકની અને નીપજની સાંદ્રતા અનુક્રમે $[R]_1$ અને $[P]_1$ છે અને અન્ય કોઈ t_2 સમયે તેમની સાંદ્રતા અનુક્રમે $[R]_2$ અને $[P]_2$ છે તો $\Delta t = t_2 - t_1$ અને $\Delta[R] = [R]_2 - [R]_1$ અને $\Delta[P] = [P]_2 - [P]_1$, જ્યાં $\Delta[p]$ અને $\Delta[R]$ અનુક્રમે નીપજ અને પ્રક્રિયકની સાંદ્રતામાં થતો ફેરફાર દર્શાવે છે. પ્રક્રિયાનો સરેરાશ દર r_{av} નીચેના સમીકરણથી દર્શાવી શકાય.

$$r_{av} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[P]}{\Delta t} \qquad \text{...... (1.1)}$$

પ્રક્રિયકની સાંદ્રતામાં ઘટાડો થતો જાય છે તેથી ઋણ સંજ્ઞા (–)થી દર્શાવવામાં આવે છે અને નીપજની સાંદ્રતામાં વધારો થતો હોવાથી તે ધન (+) સંજ્ઞા ધરાવે છે જેનો સામાન્ય રીતે નિર્દેશ કરતાં નથી. ઋણ સંજ્ઞા માત્ર ગાણિતિક અર્થ માટે છે. સમીકરણ 1.1 પરથી ફલિત થાય છે કે સરેરાશ દરનો એકમ સાંદ્રતા સમય$^{-1}$ છે. જેમ કે મોલર સેકન્ડ$^{-1}$, મોલર મિનિટ$^{-1}$, મોલર દિવસ$^{-1}$, મોલર વર્ષ$^{-1}$.

કોઈ વાહનની ઝડપ નક્કી કરવા માટે સરેરાશ ઝડપ લેવામાં આવે છે કારણ કે વાહનની ગતિ દરમિયાન ઝડપમાં વધારો ઘટાડો થયા કરે છે. આથી કોઈ એક નિશ્ચિત સમયે ફેરફારે નક્કી કરેલાં મૂલ્યો અલગ અલગ આવશે. જેમ કે ટ્રાફિક નડે તો વાહન ધીમું પડે અને તેથી ગતિ ઘટે પરંતુ રસ્તો ટ્રાફિક વગરનો હોય તો વાહનની ગતિ વધે અને વાહન ઝડપથી જાય. આ નક્કી કરવું મુશ્કેલ છે માટે આ બધાનો સમન્વય કરીને સરેરાશ ગતિ નક્કી કરીએ છીએ. તેનો વ્યવહારમાં ઉપયોગ કરીએ છીએ.



આકૃતિ 1.2

આકૃતિ 1.2 (a)માંથી સ્પષ્ટ થાય છે કે પ્રક્રિયાનો દર શરૂઆતમાં ઝડપથી ઘટે છે અને સમય વધતાં ઘટાડો ઓછો થતો જાય છે. ત્વરિત (instantaneous) ગતિની જેમ ત્વરિત વેગ (r_{inst}) પણ બદલાતો રહે છે, તેથી ત્વરિત વેગનો દર (r_{inst}) બદલાતો હોય છે. કોઈ પણ ત્વરિત સમયે (t) એ ત્વરિત વેગના દરનું (r_{inst}) ચોક્કસ મૂલ્ય હોય છે. ત્વરિત વેગ ગાણિતીય રીતે નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય.

$$r_{av} = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \text{ અથવા } r_{inst} = \frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \text{ જ્યારે } (\Delta t \rightarrow 0) \qquad \text{..... (1.2)}$$

ત્વરિત વેગ નક્કી કરવા માટે કોઈ પણ સમય (t) એ પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા વિરુદ્ધ સમય (t) દર્શાવતા આલેખમાં (આકૃતિ 1.2) સ્પર્શરેખા (tangent) દોરવામાં આવે છે. આ ભાગના વક્રના સ્પર્શકનો ઢાળ તે સમયે મળતા ત્વરિત વેગ બરાબર થાય છે.

$$\therefore\ r_{inst} = -\text{ ઢાળ (R માટે)} = \frac{-d[R]}{dt}$$

$$r_{inst} = +\text{ ઢાળ (P માટે)} = \frac{d[P]}{dt}$$

દાખલો 1 : ક્લોરોબ્યુટેન (C_4H_9Cl)ની જળવિભાજન પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે પરિણમે છે :

સમય (સેકન્ડ)	0	100	200	300	400	700	800
ક્લોરોબ્યુટેનની સાંદ્રતા (મોલલિટર$^{-1}$)	0.100	0.082	0.067	0.055	0.044	0.021	0.017

પ્રક્રિયાના જુદા-જુદા તબક્કાનો સરેરાશ વેગ r_{av} શોધો.

ઉકેલ : આપેલા પરિણામો પરથી નીચે પ્રમાણે કોષ્ટક બનાવી શકાય છે :

ક્રમ	સમય t_1 (સેકન્ડ)	સમય t_2 (સેકન્ડ)	સાંદ્રતા t_1 સમયે R_1 (મોલલિટર$^{-1}$)	સાંદ્રતા t_2 સમયે R_2 (મોલલિટર$^{-1}$)	$t_2 - t_1 = \Delta t$	$[R]_2 - [R]_1 = \Delta[R]$	સરેરાશ વેગ $r_{av} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$ (મોલલિટર$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$)
1.	0	100	0.100	0.082	100	– 0.018	1.8×10^{-4}
2.	100	200	0.082	0.067	100	– 0.015	1.5×10^{-4}
3.	200	300	0.067	0.055	100	– 0.012	1.2×10^{-4}
4.	300	400	0.055	0.044	100	– 0.011	1.1×10^{-4}
5.	400	700	0.044	0.021	300	– 0.023	7.7×10^{-5}
6.	700	800	0.021	0.017	100	– 0.004	4.0×10^{-5}

પરિણામો પરથી ફલિત થાય છે કે સરેરાશ વેગ r_{av} 1.8×10^{-4}થી ઘટીને 4.0×10^{-5} મોલલિટર$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$ થાય છે. આમ, કોઈ એક સમયે પ્રક્રિયાવેગ દર્શાવવો મુશ્કેલ છે. કોઈ એક સમયે પ્રક્રિયાવેગ નક્કી કરવા ત્વરિત વેગ નક્કી કરવો પડે. જે નક્કી કરવા માટે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતાનો સમય વિરુદ્ધ આલેખ દોરવામાં આવે છે.

આપણે ઉપર જે પ્રક્રિયા વિશે વિચાર્યું તેમાં પ્રક્રિયકના એક મોલમાંથી પરિણમતી 1 મોલ નીપજ વિશે હતું. આમ, તત્ત્વયોગમિતિય (stoichiometric) ગુણાંકો (coefficients) 1 હતા. બધી જ પ્રક્રિયામાં આવું બનતું નથી અને તેથી પ્રક્રિયકો અને નીપજોના તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંકો અલગ અલગ હોઈ શકે જેમ કે નીચેની પ્રક્રિયામાં

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

એક પ્રક્રિયક NOના બે મોલ અને બીજા પ્રક્રિયક O_2ના 1મોલની પ્રક્રિયા થઈ નીપજ NO_2ના 2મોલ મળે છે. આમ, ગુણાંક અલગ પડવાથી સાંદ્રતામાં પડતા ફેરફારને ગણવા માટે તેમને ધ્યાનમાં લેવા પડે છે. NOની સાંદ્રતામાં O_2ની સાંદ્રતા કરતાં બે ગણો ઘટાડો થશે જે NO_2ની સાંદ્રતામાં ફેરફાર જેટલો જ અને વિરુદ્ધ થશે. અગાઉ જોયા પ્રમાણે પ્રક્રિયક અથવા નીપજની સાંદ્રતા નક્કી કરી પ્રક્રિયાનો વેગ નિર્ધારિત કરી શકીએ. પરંતુ તે નિર્ધારણ એકધારું (consistent) હોવું જોઈએ. રાસાયણિક ગતિકીમાં નીચે પ્રમાણેની પદ્ધતિ (convention) સ્વીકારાયેલ છે.

$$\text{પ્રક્રિયાનો વેગ} = -\frac{1}{\nu_R}\left(\frac{d[R]}{dt}\right)$$

$$= +\frac{1}{\nu_P}\left(\frac{d[P]}{dt}\right) \quad \text{..... (1.3)}$$

જ્યાં R કોઈ પણ પ્રક્રિયક છે અને તેનો તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંક ν_R છે તથા P કોઈ પણ નીપજ છે અને તેનો તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંક ν_P છે. ઉપરની પ્રક્રિયાને આ પદ્ધતિમાં લખીએ તો,

$$\text{વેગ} = \frac{1}{2}\frac{-d[NO]}{dt} = \frac{-d[O_2]}{dt} = +\frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} \text{ થશે.} \quad \text{..... (1.4)}$$

ધારો કે પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે છે :

$$5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightleftharpoons 3Br_2(aq) + 3H_2O\,(l)$$

તો વેગ $= -\frac{1}{5}\frac{d[Br^-]}{dt} = \frac{-d[BrO_3^-]}{dt} = -\frac{1}{6}\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d[Br_2]}{dt}$ ..... (1.5)

જલીય દ્રાવણમાં પાણીની સાંદ્રતામાં નહિવત્ ફેરફાર પડે છે. માટે તેમની સાંદ્રતાના ફેરફારનો વેગ દર્શાવાતો નથી.

ઉપર્યુક્ત ચર્ચા પરથી કોઈ પણ પ્રક્રિયા $n_1A + n_2B = n_3C + n_4D$ માટે લખી શકાય કે,

$$\text{વેગ} = -\frac{1}{n_1}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n_2}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{n_3}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{n_4}\frac{d[D]}{dt} \quad ..... (1.6)$$

વાયુમય પ્રક્રિયા માટે આપેલ તાપમાને પ્રક્રિયાનો વેગ તેના દબાણ પર આધાર રાખશે. કોઈક વખતે પ્રક્રિયામાં રહેલા બાહ્ય પદાર્થ(foreign material)ની સાંદ્રતા પર અસર રહે છે.

પ્રક્રિયાના વેગને પ્રક્રિયકની સાંદ્રતાના અનુસંધાનમાં રજૂ કરવાને **વેગનિયમ (Rate law)** કહે છે. આ વેગનિયમને આપેલ પ્રક્રિયક અને નીપજની સાંદ્રતાના મોટા ગાળામાં (wide range) અભ્યાસ કરીને પ્રસ્થાપિત કરેલા નિયમને વિકલનીય વેગ સમીકરણ અથવા વેગ રજૂઆત કહેવામાં આવે છે. આ વેગની રજૂઆત સરળ નથી હોતી કારણ કે એક જ પ્રક્રિયા જુદી જુદી પરિસ્થિતિમાં કરવામાં આવી હોય તો તે બદલાય છે. જેમ કે,

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ માટે,

વેગ $= K[H_2][I_2]$ જ્યાં K અચળાંક છે પરંતુ એવા જ પ્રકારની બીજી પ્રક્રિયા

$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$ માટે

$$\text{વેગ} = \frac{K_1[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + K_2\ [HBr/Br_2]} \quad ..... (1.7)$$

જ્યાં K_1 અને K_2 અચળાંકો છે. આ અચળાંકો તાપમાન પર આધાર રાખે છે. HBrની ગેરહાજરીમાં ઉપરની પ્રક્રિયાનો વેગ નીચે પ્રમાણે થશે.

$$\text{વેગ} = K[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}} \quad ..... (1.8)$$

જો પ્રક્રિયા સરળ અથવા સીધી હોવાને બદલે સમાંતર બીજી પ્રક્રિયાઓ થતી હોય તો જમણી બાજુમાં પર્યાયો એક કરતાં વધુ રહેશે.

દાખલો 2 : CCl_4માં બનાવેલા N_2O_5ના વિઘટનનો 318 K તાપમાને અભ્યાસ કરવામાં આવ્યો. શરૂઆતમાં N_2O_5ની સાંદ્રતા 2.33 મોલલિટર$^{-1}$ હતી. 184 મિનિટ પછી તે ઘટીને 2.08 મોલલિટર$^{-1}$ થઈ. પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે થાય છે.

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

પ્રક્રિયાનો સરેરાશ વેગ શોધો.

ઉકેલ :

પ્રક્રિયા : $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ પ્રમાણે થાય છે. તેથી,

$$\text{સરેરાશ દર} = \frac{1}{2}\left\{\frac{-\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right\}$$

$$= -\frac{1}{2}\left\{\frac{(2.08 - 2.33)\ \text{મોલલિટર}^{-1}}{184\ \text{મિનિટ}}\right\}$$

$$= 6.79 \times 10^{-4}\ \text{મોલલિટર}^{-1}\ \text{મિનિટ}^{-1}$$

1.4 વેગઅચળાંક અને પ્રક્રિયાનો ક્રમ (Rate Constant and Order of Reaction)

શુદ્ધ પ્રક્રિયક લઈને કરાતી મોટા ભાગની પ્રક્રિયાઓમાં સરળ વેગ-સમીકરણ મેળવી શકાય છે. જેમાં વેગ પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતાના ઘાતાંક(exponent)ના સમપ્રમાણમાં હોય છે. ઉપર જોયેલી પ્રક્રિયાઓમાંની એક પ્રક્રિયા $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$માં પ્રક્રિયાવેગ પ્રક્રિયકો હાઇડ્રોજન અને આયોડિનના સાંદ્રતાના સમપ્રમાણમાં હોય છે. જ્યારે બીજી પ્રક્રિયામાં હાઇડ્રોજનની સાંદ્રતાના સમપ્રમાણમાં અને બ્રોમિનની સાંદ્રતાના વર્ગમૂળના સમપ્રમાણમાં હોય છે.

પ્રક્રિયાવેગ $\propto [H_2]\ [I_2]$ અને

પ્રક્રિયાવેગ $\propto [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}$

ધારો કે $N_2O_5(g)$ની વિઘટન પ્રક્રિયા લઈએ તો,

પ્રક્રિયાવેગ $= -\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} \propto [N_2O_5]$ અથવા

$$-\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt} = K\,[N_2O_5] \quad \text{..... (1.9)}$$

જ્યાં K વેગઅચળાંક છે જ્યારે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા 1M હોય ત્યારે તેને **વિશિષ્ટ વેગઅચળાંક** કહે છે. વિશિષ્ટ વેગઅચળાંક એટલા માટે કહે છે કે N_2O_5ની સાંદ્રતા 1M છે. આમ પ્રક્રિયાનો વેગ N_2O_5ની સાંદ્રતાના એક ઘાતાંક (exponent)ને સમપ્રમાણ છે. આ ઘાતાંકને તે પ્રક્રિયકની સાપેક્ષમાં **પ્રક્રિયાક્રમ** કહે છે. આ પ્રક્રિયામાં તેનું મૂલ્ય 1 છે. એ નોંધવું જરૂરી છે કે પ્રક્રિયાક્રમને પ્રક્રિયકના તત્વયોગમિતિય ગુણાંક સાથે કોઈ સંબંધ નથી. જેમ કે, N_2O_5નો તત્ત્વયોગમિતિય ગુણાંક 2 છે. તેમ છતાં પ્રક્રિયાનો ક્રમ 1 છે.

સામાન્ય સ્વરૂપમાં લખીએ તો $n_1A + n_2B \rightleftharpoons n_3C + n_4D$

પ્રક્રિયા માટે પ્રક્રિયાવેગ નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$\text{પ્રક્રિયાવેગ} = K\,[A]^x[B]^y \quad \text{..... (1.10)}$$

આનો અર્થ એમ થાય કે પ્રક્રિયક Aના સંદર્ભમાં પ્રક્રિયાક્રમ x છે અને Bના સંદર્ભમાં પ્રક્રિયાક્રમ y છે. તેથી, કુલ પ્રક્રિયાક્રમ સાંદ્રતાના ઘાતાંકના સરવાળા (x + y) બરાબર હોય છે. આગળ જોયા પ્રમાણેની પ્રક્રિયા $5Br^-(aq) + BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightleftharpoons 3Br_2(aq) + 3H_2O\,(l)$ માટે વેગ નિયમના પ્રાયોગિક પરિણામોને આધારે નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$\text{પ્રક્રિયાવેગ} = K[Br^-][BrO_3^-][H^+]^2 \quad \text{..... (1.11)}$$

એટલે કે ઉપરની પ્રક્રિયામાં $[Br^-]$ અને $[BrO_3^-]$ના સંદર્ભમાં પ્રથમ ક્રમની અને $[H^+]$ના સંદર્ભમાં દ્વિતીય ક્રમની છે. પ્રક્રિયાનો કુલ ક્રમ 1 + 1 + 2 = 4 થશે. પ્રક્રિયાનો કુલ ક્રમ ધન પૂર્ણાંક, શૂન્ય અથવા અપૂર્ણાંક પણ હોઈ શકે.

આમ, પ્રક્રિયાનો ક્રમ કોઈ પણ પ્રક્રિયકની સાપેક્ષમાં તે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા કે જે પ્રક્રિયાવેગ નક્કી કરે છે તે સાંદ્રતાનો ઘાતાંક છે. આમ પ્રક્રિયાનો **કુલ ક્રમ** જે-તે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતાના ઘાતાંકના સરવાળા બરાબર થાય છે.

અગાઉ શીખ્યા તેમ વેગના પરિમાણ **સાંદ્રતા સમય$^{-1}$** છે. SI એકમમાં સાંદ્રતા મોલ મી$^{-3}$ અથવા મોલ સેમી$^{-3}$માં દર્શાવાય છે. પરંતુ મોલલિટર$^{-1}$ એકમ સામાન્ય વપરાશમાં છે. સામાન્ય રીતે સમય સેકન્ડમાં લેવાય છે પણ પ્રક્રિયાનો સમય મિનિટ, કલાક, દિવસ, વર્ષ વગેરે હોઈ શકે. ઘણી ધીમી પ્રક્રિયાઓમાં (દા.ત., યુરેનિયમનું કુદરતી વિકિરણ) ઘણી ધીમી પ્રક્રિયા છે માટે તેનો સમય વર્ષમાં લેવાય છે. જ્યારે ઘણી પ્રક્રિયાઓ ખૂબ જ ઝડપી હોય છે. (દા.ત., પ્રબળ ઍસિડ અને પ્રબળ બેઇઝનું તટસ્થીકરણ) તેને માટે નેનો સેકન્ડ (10^{-9} સેકન્ડ) અથવા પીકો સેકન્ડ (10^{-12} સેકન્ડ) લેવાય છે.

અગાઉ અભ્યાસ કર્યા પ્રમાણે

પ્રક્રિયાવેગ = K $[A]^x[B]^y$ ..... (1.12)

$$K = \frac{\text{પ્રક્રિયાવેગ}}{[A]^x[B]^y} \quad ..... (1.13)$$

જ્યાં, x + y પ્રક્રિયાનો કુલ ક્રમ થશે. આમ પ્રક્રિયા વેગઅચળાંકના પરિમાણ પ્રક્રિયાના ક્રમ પર આધાર રાખે છે. Kના પરિમાણ $\frac{\text{સાંદ્રતા}}{(\text{સમય})(\text{સાંદ્રતા})^n} = (\text{સમય}^{-1})(\text{સાંદ્રતા}^{1-n})$ થશે. જુદા જુદા ક્રમની પ્રક્રિયા માટે **Kના એકમો** નીચેના કોષ્ટક 1.1માં દર્શાવેલ છે.

કોષ્ટક 1.1

ક્રમ	પ્રક્રિયાક્રમ	Kનો એકમ (સેકન્ડમાં)	Kનો એકમ (સામાન્ય)
0	શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા	મોલ લિટર$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$	મોલ લિટર$^{-1}$ સમય$^{-1}$
1	પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા	સેકન્ડ$^{-1}$	સમય$^{-1}$
2	દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા	(મોલ લિટર$^{-1}$)$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$	(મોલ લિટર$^{-1}$)$^{-1}$ સમય$^{-1}$
n	n ક્રમની પ્રક્રિયા	(મોલ લિટર$^{-1}$)$^{1-n}$ સેકન્ડ$^{-1}$	(મોલ લિટર$^{-1}$)$^{1-n}$ સમય$^{-1}$

પ્રક્રિયાનો ક્રમ **પ્રાયોગિક રીતે** નક્કી કરી શકાય છે. આ માટેની પદ્ધતિઓનો અભ્યાસ આ જ એકમમાં આગળ ઉપર કરીશું.

1.5 આણ્વિકતા (Molecularity)

પ્રક્રિયાના ક્રમ ઉપરાંત બીજો અગત્યનો પર્યાય છે પ્રક્રિયાની **આણ્વિકતા.** તેને પ્રારંભિક પ્રક્રિયા (elementary) માટે વ્યાખ્યાયિત કરી શકાય. સંકીર્ણ પ્રક્રિયા માટે આણ્વિકતાનો કોઈ અર્થ નથી. પ્રારંભિક પ્રક્રિયા માટે આણ્વિકતાની વ્યાખ્યા નીચે પ્રમાણે આપી શકાય.

"પ્રક્રિયકના પરમાણુ, આયન અથવા અણુની સંખ્યા જે પ્રારંભિક પ્રક્રિયામાં ભાગ લે છે અને એકસાથે અથડામણ અનુભવે છે જેને પરિણામે પ્રક્રિયા પરિણમે છે તેને પ્રક્રિયાની આણ્વિકતા કહે છે." પ્રક્રિયામાં જો એક જ અણુ સંકળાયેલ હોય તો તેને એક આણ્વિક પ્રક્રિયા કહે છે. દા.ત., એમોનિયમ નાઇટ્રાઇટનું વિઘટન $NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ દ્વિઆણ્વિક પ્રક્રિયામાં બે અણુઓની એકસાથે અથડામણ હોય છે દા.ત., હાઇડ્રોજન આયોડાઇડનું વિઘટન $2HI \rightarrow H_2 + I_2$.

ત્રિ-આણ્વિક પ્રક્રિયામાં ત્રણ અણુઓની એકસાથે અથડામણ હોય છે. દા.ત., નાઇટ્રિક ઑક્સાઇડની ડાયઑક્સિજન સાથેની પ્રક્રિયા $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

ત્રણ કરતાં વધુ અણુ એકબીજા સાથે અથડાઈ પ્રક્રિયા પરિણમે તેની શક્યતા ઓછી છે. આથી ત્રણ કરતાં વધારે આણ્વિકતા જોવા મળતી નથી. દ્વિઆણ્વિક, ત્રિ-આણ્વિક, પ્રારંભિક પ્રક્રિયાઓના ક્રમ અને આણ્વિકતા સરખા હોય છે.

H_2 અને I_2 સંયોજાઈને HI બનાવે છે.

$H_2 + I_2 = 2HI$

આમાં હાઇડ્રોજનનો એક અણુ અને આયોડિનનો એક અણુ વપરાય છે માટે તેની આણ્વિકતા 1 + 1 = 2 થાય છે એટલે કે તે દ્વિઆણ્વિક પ્રક્રિયા છે. પ્રક્રિયાક્રમનો વિચાર કરતાં H_2 અને I_2ના ઘાતાંક (exponents) 1 અને 1 છે તેથી પ્રક્રિયાનો ક્રમ 1 + 1 = 2 થશે. આમ, આ પ્રક્રિયાનો ક્રમ અને આણ્વિકતા સરખાં એટલે કે 2 થશે. એક આણ્વિક પ્રક્રિયા માટે ઊંચા દબાણે કે ઊંચી સાંદ્રતાએ પ્રક્રિયાનો ક્રમ 1 થશે પરંતુ નીચા દબાણે કે સાંદ્રતાએ ક્રમ 2 થશે. તે સંજોગોમાં તે પ્રારંભિક પ્રક્રિયા રહેતી નથી. નીચેની પ્રક્રિયાનો ક્રમ 10 થશે.

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

પરંતુ હકીકતમાં તેનો પ્રક્રિયાક્રમ 2 છે. આનું કારણ પ્રક્રિયા 1 કરતાં વધારે તબક્કામાં થતી હોય છે અને આ તબક્કાઓમાંનો સૌથી ધીમો તબક્કો પ્રક્રિયાક્રમ નક્કી કરે છે, માટે તેને વેગ નિર્ણાયક તબક્કો કહે છે.

હાઇડ્રોજન પૅરોક્સાઇડના વિઘટનની પ્રક્રિયા આયોડાઇડ આયન ઉદ્દીપકની હાજરીમાં નીચે પ્રમાણે થાય છે.

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

આ પ્રક્રિયા H_2O_2 અને I^- બંનેના સંદર્ભમાં પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા છે. પરંતુ આ પ્રક્રિયા નીચેના બે તબક્કામાં થાય છે.

તબક્કો 1 : $H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$

તબક્કો 2 : $H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + I^- + O_2$

બંને તબક્કા દ્વિઆણ્વિક પ્રાથમિક પ્રક્રિયા છે; IO^-ને મધ્યસ્થી કહે છે. તે પ્રક્રિયા દરમિયાન બને છે પણ સમગ્ર પ્રક્રિયામાં જણાતો નથી. પ્રથમ તબક્કો ધીમો છે અને તેથી તે વેગ નિર્ણાયક તબક્કો છે. આથી મધ્યસ્થી IO^-ની રચના પ્રક્રિયાનો વેગ નક્કી કરશે. આ પ્રમાણેના અભ્યાસ પરથી નીચે પ્રમાણે તારવી શકાય.

(1) પ્રક્રિયાનો ક્રમ પ્રાયોગિક રાશિ (quantity) છે. તે શૂન્ય અથવા અપૂર્ણાંક પણ હોઈ શકે છે. જ્યારે પ્રક્રિયાની આણ્વિકતા શૂન્ય કે અપૂર્ણાંક ન હોય.

(2) પ્રક્રિયાનો ક્રમ પ્રારંભિક તેમજ સંકીર્ણ પ્રક્રિયાને લાગુ પાડી શકાય છે. જ્યારે આણ્વિકતા માત્ર પ્રારંભિક પ્રક્રિયાને લાગુ પાડી શકાય છે. આથી જ સંકીર્ણ પ્રક્રિયાઓ માટે આણ્વિકતાનો કોઈ અર્થ નથી.

(3) સંકીર્ણ પ્રક્રિયા માટે સૌથી ધીમો તબક્કો પ્રક્રિયાક્રમ દર્શાવે છે અને સામાન્ય રીતે સૌથી ધીમા તબક્કાની આણ્વિકતા સંપૂર્ણ પ્રક્રિયાના ક્રમને બરાબર હોય છે.

દાખલો 3 : નિયત તાપમાને $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$ પ્રક્રિયાનો વિકલન વેગ નક્કી કરવા કરેલા ત્રણ પ્રયોગોના પરિણામ નીચે પ્રમાણે છે :

(1) પ્રક્રિયાનો વિકલન વેગ નિયમ તારવો, (2) પ્રક્રિયાનો ક્રમ ગણો અને (3) વેગઅચળાંકનું મૂલ્ય શોધો.

પ્રયોગ ક્રમાંક	પ્રક્રિયકોની મૂળ સાંદ્રતા મોલલિટર$^{-1}$		પ્રક્રિયાનો મૂળ વેગ $-\frac{d[Cl_2]}{dt}$ મોલલિટર$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$
	[NO]	$[Cl_2]$	
1.	0.01	0.02	3.50×10^{-4}
2.	0.02	0.02	1.40×10^{-3}
3.	0.01	0.04	7.00×10^{-4}

ઉકેલ : $-\frac{d[Cl_2]}{dt} = K[NO]^a[Cl_2]^b$

પ્રાયોગિક પરિણામો સમીકરણમાં મૂકતાં,

(i) $3.50 \times 10^{-4} = K(0.01)^a\ (0.02)^b$ (ii) $1.40 \times 10^{-3} = K(0.02)^a\ (0.02)^b$

(iii) $7.00 \times 10^{-4} = K(0.01)^a\ (0.04)^b$

સમીકરણ (ii) ને (i) વડે ભાગતાં,

$$\frac{1.40 \times 10^{-3}}{3.50 \times 10^{-4}} = \left(\frac{0.02}{0.01}\right)^a$$

$\therefore$ 4 = $(2)^a$ $\therefore$ a = 2

સમીકરણ (iii) ને (i) વડે ભાગતાં,

$$\frac{7.00 \times 10^{-4}}{3.50 \times 10^{-4}} = \left(\frac{0.04}{0.02}\right)^b$$

$\therefore$ 2 = $(2)^b$ $\therefore$ b = 1

$$\therefore\ -\frac{d[Cl_2]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = K[NO]^2[Cl_2]^1$$

કુલ પ્રક્રિયાનો ક્રમ 1 + 2 = 3

હવે, વેગઅચળાંક $K = -\frac{d[Cl_2]/dt}{[NO]^2[Cl_2]^1}$

ઉપરના સમીકરણમાં કોઈ પણ પ્રાયોગિક પરિણામો મૂકી Kનું મૂલ્ય ગણી શકાય.

$$K = \frac{3.5 \times 10^{-4}\ \text{મોલલિટર}^{-1}\ \text{સેકન્ડ}^{-1}}{(0.01)^2\ \text{મોલ}^2\text{લિટર}^{-2} \times 0.02\ \text{મોલલિટર}^{-1}} = 175\ \text{લિટર}^2\ \text{મોલ}^{-2}\ \text{સેકન્ડ}^{-1}$$

1.6 સંકલિત વેગનો નિયમ (Integrated Rate Law)

આપણે જોયું કે રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગ પર સાંદ્રતાનો ફેરફાર વિકલનીય વેગ સમીકરણ છે. હંમેશા ત્વરિત વેગ નક્કી કરવો સહેલો નથી. ત્વરિત વેગનું માપન અગાઉ જોઈ ગયા છીએ. આમ, વિકલનીય વેગ પરથી પ્રક્રિયાનો વેગ નક્કી કરવાનું કાર્ય મુશ્કેલ છે તેથી સંકલિત વેગના નિયમનો ઉપયોગ કરી શકાય. આ નિયમ જુદા જુદા સમયે સાંદ્રતાનું નિર્ધારણ કરવાનું સરળ બનાવે છે. વળી રાસાયણિક ગતિકીમાં તે વ્યવહાર છે. આપણે શૂન્ય અને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે આ સંકલિત વેગ સમીકરણમાં સમજાવીશું.

1.7 શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા (Zero Order Reaction)

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાનો અર્થ એમ છે કે **પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયકની સાંદ્રતાના શૂન્ય ઘાતાંકના સમપ્રમાણમાં** છે. ઘાતાંકમાં શૂન્ય એટલે પદાવલિનું મૂલ્ય 1 થાય એટલે કે અચળ થાય. આથી શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા R $\rightarrow$ P.

(R = પ્રક્રિયક અને P = નીપજ) માટે,

વેગ $= -\frac{d[R]}{dt} = K\,[R]^0 = K\,(1) = K$ ..... (1.14)

$\therefore$ $-d[R] = Kdt$ ..... (1.15)

સંકલન કરતાં

$[R] = -Kt + C$ ..... (1.16)

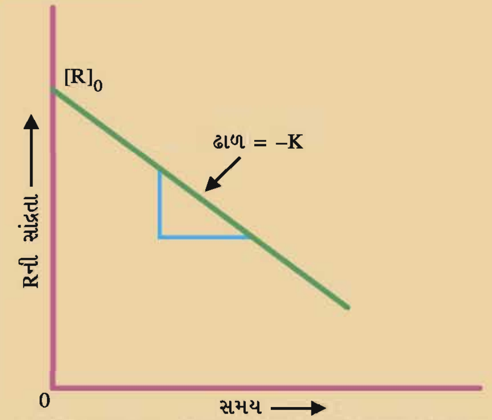
જ્યાં C = સંકલન અચળાંક છે, તેનું મૂલ્ય t = 0 સમયની સાંદ્રતા પરથી નક્કી કરી શકાય.

$\therefore$ $[R]_0 = -K \times 0 + C = C$ અથવા $[R]_0 = C$ ..... (1.17)

સમીકરણ (1.16)માં આ મૂલ્ય મૂકતાં,

$$[R] = -Kt + [R]_0 \qquad ..... (1.18)$$

હવે જો પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા [R]નો સમય (t) સામે આલેખ દોરીએ તો સીધી રેખા મળશે (આકૃતિ 1.3) અને ઢાળનું મૂલ્ય વેગઅચળાંકના ઋણ મૂલ્ય બરાબર એટલે કે –K થશે અને આંતરછેદનું મૂલ્ય $[R]_0$ થશે. એટલે કે પ્રક્રિયાની શૂન્ય સમયે સાંદ્રતા અથવા મૂળ સાંદ્રતા $[R]_0$ બરાબર થશે.



આકૃતિ 1.3 શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે સાંદ્રતામાં ફેરફાર વિરુદ્ધ સમયનો આલેખ

સમીકરણ (1.18) આ સ્વરૂપમાં લખી શકાય.

$[R] = -Kt + [R]_0$ અથવા

$$-Kt = [R] - [R]_0 \qquad ..... (1.19)$$

$$\therefore Kt = [R]_0 - [R] \qquad ..... (1.20)$$

$$\therefore K = \frac{[R]_0 - [R]}{t} \qquad ..... (1.21)$$

હવે જુદા જુદા સમયે (t), પ્રક્રિયક Rના મૂલ્યને $[R]_t$ લખીએ તો સમીકરણ 1.21 નીચે પ્રમાણે લખી શકાય.

$$K = \frac{[R]_0 - [R]_t}{t} \qquad ..... (1.22)$$

પ્રક્રિયાનો અર્ધઆયુષ્ય સમય : પ્રક્રિયાનો અર્ધઆયુષ્ય સમય એટલે કે કોઈ પણ પ્રક્રિયકની પ્રક્રિયા દરમિયાન સાંદ્રતા અડધી થવા માટે લાગતો સમય. રેડિયોસક્રિય તત્ત્વોના અર્ધઆયુષ્ય સમય નિશ્ચિત હોય છે. તેને $t_{1/2}$ તરીકે દર્શાવાય છે. આપણે સમીકરણ (1.22)માં $t_{1/2}$ સમયે સાંદ્રતા મૂકીએ તો,

$t = \frac{[R]_0 - [R]_t}{K}$ માં $t = t_{1/2}$ અને

$$[R]_t = \frac{1}{2}[R]_0$$

તેથી $t_{1/2} = \frac{[R]_0 - \frac{1}{2}[R_0]}{K} = \frac{[R]_0}{2K}$ ..... (1.23)

ઉપરથી એ ફલિત થાય છે કે **શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાનો અર્ધઆયુષ્ય સમય ($t_{1/2}$) મૂળ સાંદ્રતા $[R]_0$ના સમપ્રમાણ અને વેગઅચળાંકના વ્યસ્ત પ્રમાણમાં હોય છે.**

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયાઓ મોટેભાગે વિષમાંગ પ્રણાલીમાં થતી હોય છે. જેમ કે, અધિશોષકની સપાટી પર થતું અધિશોષિતનું અધિશોષણ. અધિશોષણ પ્રક્રિયામાં શરૂઆતમાં ઉદ્દીપકની સપાટીને જે અંશ ઢંકાય છે તે સાંદ્રતાને સમપ્રમાણ હોય છે, માટે તે પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા બને છે. પરંતુ વધુને વધુ અધિશોષણ થતાં પરિસ્થિતિમાં ફેર પડતો નથી અને તેથી વેગ સાંદ્રતાથી સ્વતંત્ર બને છે એટલે કે શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા બને છે.

ખૂબ ઝીણા (finely divided) નિકલ ઉદ્દીપકની સપાટી પર એમોનિયા વાયુનું અધિશોષણ એમોનિયા વાયુના દબાણ(સાંદ્રતા)ને સમપ્રમાણમાં થાય છે. પરંતુ ઊંચા દબાણે (વધુ સાંદ્રતાએ) સપાટી સંપૂર્ણ ઢંકાઈ જાય છે અને તેથી તે શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા બને છે. આથી સામાન્ય રીતે આ પ્રક્રિયાનો વેગ નીચેના સમીકરણથી દર્શાવી શકાય :

$$\text{વેગ} = K_1 \cdot \frac{[NH_3]}{1 + K_2[NH_3]}$$

જ્યાં, K_1 અને K_2 અચળાંક છે તથા $[NH_3]$ એમોનિયાની સાંદ્રતા છે. જો $[NH_3]$ ઓછી હોય તો $K_2[NH_3]$ને 1ની સરખામણીમાં અવગણી શકાય. આથી વેગ = $K_1[NH_3]$ થશે અને પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની થશે. એમોનિયાની ઊંચી સાંદ્રતાને $K_2[NH_3]$ની સરખામણીમાં 1ને અવગણી શકાય.

આથી વેગ $= \frac{K_1[NH_3]}{K_2[NH_3]} = \frac{K_1}{K_2} = K$

એટલે કે પ્રક્રિયા શૂન્ય ક્રમની થશે અને પ્રક્રિયા માટેનો વિશિષ્ટ અચળાંક K મેળવી શકાશે.

1.8 પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે વેગઅચળાંકનું સમીકરણ (Rate Equation for First Order Reaction)

જે **પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયાનો વેગ પ્રક્રિયકની સાંદ્રતાના ઘાતાંક એકના સમપ્રમાણમાં હોય છે તેને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા કહે છે.**

દા.ત., પ્રક્રિયા $R \rightarrow P$ માટે,

પ્રક્રિયાનો વેગ $= -\frac{d[R]}{dt} = K[R]$ ..... (1.24)

અથવા $-\frac{d[R]}{[R]} = Kdt$ ..... (1.25)

સમીકરણ (1.25)નું સંકલન કરતાં,

$\ln[R] = -Kt + C$ ..... (1.26)

જ્યાં, C સંકલન અચળાંક છે. તેનું મૂલ્ય શૂન્ય સમયે (t_0) પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા $[R]_0$ પરથી મેળવી શકાય. જ્યારે, $t = 0$ હોય ત્યારે $[R] = [R]_0$ લખી શકાય. આ કિંમતો સમીકરણ (1.26)માં મૂકતાં,

$\ln[R]_0 = -K \times 0 + C = 0 + C$ થશે.

સમીકરણ (1.26)માં આ મૂલ્ય મૂકતાં,

$\ln[R] = -Kt + \ln[R]_0$ ..... (1.27)

$\therefore\ Kt = \ln[R]_0 - \ln[R]$ ..... (1.28)

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

$\therefore\ K = \frac{2.303}{t}\log\frac{[R]_0}{[R]_t}$ (જ્યાં $[R]_t$ = 't' સમયે સાંદ્રતા) ..... (1.29)

ધારો કે સમય t_1 અને t_2 એ પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા $[R]_1$ અને $[R]_2$ નક્કી કરીએ તથા ઉપરના સમીકરણ (1.29)માં તેમને મૂકીએ તો,

$K = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \ln \frac{[R]_1}{[R]_2}$ ..... (1.30)

સમીકરણ (1.27)ને ઘાતાંકના (exponent) સ્વરૂપમાં લખીએ તો $[R] = [R]_0 e^{-Kt}$ એમ લખી શકાય.

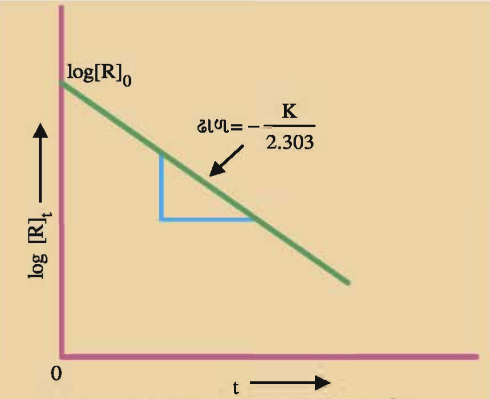
સમીકરણ $\ln[R] = -Kt + \ln[R]_0$નો વિચાર કરીએ તો $\ln[R]_t$ના જુદા જુદા સમયે મળેલાં મૂલ્યોનો સમય (t) સામે આલેખ દોરીએ તો સીધી રેખા મળશે અને ઢાળનું મૂલ્ય $-K$ થશે તથા આંતર્છેદના મૂલ્ય $\ln[R]_0$ થશે. સામાન્ય ઘાતાંક (બેઝ 10)માં લખતાં ઉપરનું સમીકરણ $\ln[R] = -Kt + \ln[R]_0$ નીચે પ્રમાણે લખી શકાય :

$2.303 \log[R] = -Kt + 2.303 \log [R]_0$ ..... (1.31)

સમીકરણ (1.31)ને 2.303 વડે ભાગતાં,

$$\log_{10}[R] = -\frac{K}{2.303}t + \log_{10}[R]_0 \quad \text{..... (1.32)}$$

આથી, $\log_{10}[R]_t$નો t સામે આલેખ દોરતાં સીધી રેખા મળશે અને ઢાળનું મૂલ્ય $-\frac{K}{2.303}$ થશે તથા આંતર્છેદનું મૂલ્ય $\log_{10}[R]_0$ થશે.



આકૃતિ 1.4 પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $\log[R]_t$ વિરુદ્ધ t નો આલેખ

અગાઉ જોયું તેમ t એવા સમયે લઈએ જ્યારે પ્રક્રિયક Rની મૂળ સાંદ્રતા $[R]_0$નું મૂલ્ય અડધું થાય એટલે કે $[R]_t = \frac{1}{2}[R]_0$ થાય. આ સમયને અર્ધઆયુષ્ય સમય $t_{1/2}$ કહીએ. આ મૂલ્યો સમીકરણ (1.32)માં મૂકતાં,

$$\log\frac{1}{2}[R]_0 = t_{1/2} + \log[R]_0 \quad \text{..... (1.33)}$$

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

$$= \log 2 \quad \text{..... (1.34)}$$

$$\therefore t_{1/2} = \log 2 \times \frac{2.303}{K} = \frac{0.3010 \times 2.303}{K} = \frac{0.693}{K} \quad \text{..... (1.35)}$$

$t_{1/2}$ અચળ થશે, કારણ કે 0.693 અને K અચળાંક છે. આમ, **પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાનો અર્ધઆયુષ્ય સમય સાંદ્રતાથી સ્વતંત્ર છે અને વેગઅચળાંક Kના વ્યસ્ત પ્રમાણમાં છે.** કેન્દ્રિય રસાયણશાસ્ત્રમાં થતી પ્રક્રિયાઓ પ્રથમ ક્રમની હોય છે.

દાખલો 4 : કાર્બન ટેટ્રાક્લોરાઇડમાં દ્રાવ્ય કરેલા N_2O_5નું વિઘટન નિયત તાપમાને નીચે પ્રમાણે થાય છે :

$$N_2O_5\ (\text{દ્રાવણ}) \rightleftharpoons 2NO_2\ (\text{દ્રાવણ}) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

આ પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની છે. તેનો વેગઅચળાંક 5.0×10^{-4} સેકન્ડ$^{-1}$ છે. પ્રક્રિયા માટે N_2O_5ની શરૂઆતની (મૂળ) સાંદ્રતા 0.30 મોલલિટર$^{-1}$ હોય તો (1) શરૂઆતનો પ્રક્રિયાવેગ કેટલો હશે ? (2) આ પ્રક્રિયાનો અર્ધઆયુષ્ય સમય કેટલો હશે ? (3) 80 % પ્રક્રિયા પૂર્ણ થવા માટે કેટલો સમય લાગશે ? (4) પ્રક્રિયા શરૂ થયા બાદ 40 મિનિટના અંતે N_2O_5 અને NO_2ની સાંદ્રતા કેટલી હશે ?

ઉકેલ :

(1) પ્રક્રિયાનો વેગ $-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = KC_0 = 5.0 \times 10^{-4}$ સેકન્ડ$^{-1}$ $\times$ 0.30 મોલલિટર$^{-1}$

$= 1.5 \times 10^{-4}$ મોલલિટર સેકન્ડ$^{-1}$

(2) અર્ધઆયુષ્ય સમય $t_{1/2} = \frac{0.693}{K} = \frac{0.693}{5.0 \times 10^{-4}\ \text{સેકન્ડ}^{-1}}$ = 1386 સેકન્ડ

(3) 80 % પ્રક્રિયા પૂર્ણ થાય ત્યારે બાકી રહેલા N_2O_5ની સાંદ્રતા $= \frac{(100 - 80)}{100} \times 0.30$

$= 6 \times 10^{-2}$ મોલલિટર$^{-1}$

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

$$\therefore t = \frac{2.303}{5 \times 10^{-4}} \log \frac{0.30}{6 \times 10^{-2}}$$

= 3219 સેકન્ડ = 3.219×10^3 સેકન્ડ

(4) 40 મિનિટના અંતે N_2O_5ની સાંદ્રતા $= 5 \times 10^{-4} = \frac{2.303}{40 \times 60} \log \frac{0.30}{C}$

= 0.0903 ≈ 0.09 મોલલિટર$^{-1}$

40 મિનિટના અંતે N_2O_5ની સાંદ્રતામાં ઘટાડો 0.30 – 0.09 = 0.21 મોલલિટર$^{-1}$ થશે.

1 મોલ N_2O_5ના વિઘટનથી 2 મોલ NO_2 બને છે.

માટે 40 મિનિટના અંતે NO_2ની સાંદ્રતા 2 × 0.21 = 0.42 મોલલિટર$^{-1}$ થશે.

દાખલો 5 : પ્રથમ ક્રમની એક પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા 0.060થી ઘટી 0.040 મોલલિટર$^{-1}$ થવા માટે 45 મિનિટનો સમય લાગે છે. પ્રક્રિયાનો અર્ધઆયુષ્ય સમય કેટલો હશે ?

ઉકેલ : $K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{[R]_0}{[R]_t}$

$$= \frac{2.303}{45} \log_{10} \frac{0.06}{0.04}$$

= 9.01×10^{-3} મિનિટ$^{-1}$

હવે, અર્ધઆયુષ્ય સમય $t_{1/2} = \frac{0.693}{K}$

$$= \frac{0.693}{9.01 \times 10^{-3}} = 7.69 \times 10^1 = 76.9 \text{ મિનિટ}$$

1.9 આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા (Pseudo First Order Reaction)

કેટલીક પ્રક્રિયાઓ બે જુદા જુદા પ્રક્રિયકોના સંદર્ભમાં પ્રથમ ક્રમની હોય છે. દા.ત. એક પ્રક્રિયાનો વેગ = K[A][B] છે. ધારો કે પ્રક્રિયક Aની સાંદ્રતા પ્રક્રિયક Bની સાંદ્રતાની સરખામણીમાં ઘણી ઓછી છે. જેમ કે [A] = 0.01M અને [B] = 55.55 M (પાણીની મોલારિટી) હોય તો પાણીની સાંદ્રતા પ્રક્રિયા દરમિયાન ઘટીને 55.55 – 0.01 = 55.54 M થાય. જેને લગભગ 55.55 M પ્રમાણે લઈ શકાય. કારણ કે, 0.01Mને અવગણી શકાય. આમ, પ્રક્રિયા પૂર્ણ થવા છતાં પણ પાણીની સાંદ્રતા ખાસ બદલાતી નથી એટલે કે તેને અચળ તરીકે સ્વીકારીએ તો વેગ = K_0[A] લખી શકાય. જ્યાં, K_0 = K[B] અચળ થશે. હવે આ પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા તરીકે વર્તશે. આવી પ્રક્રિયાઓને આભાસી (pseudo) પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા કહે છે. મિથાઇલ એસિટેટનું H^+ની હાજરીમાં પાણી સાથે જળવિભાજન કરતાં અનુક્રમે મિથેનોલ અને ઇથેનોઇક ઍસિડ મળે છે.

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \xrightleftharpoons{H^+} CH_3OH + CH_3COOH$$

આ પ્રક્રિયામાં ઉપર જોયું તેમ પાણીની સાંદ્રતા લગભગ અચળ રહે છે. માટે આ પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની ગણાશે. પરંતુ આ પ્રક્રિયા સાચી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા નથી, કારણ કે પ્રક્રિયામાં બંને પ્રક્રિયકો વપરાય છે અને તેમની સાંદ્રતાનો

ઘાતાંક (exponent) 1 છે. આથી, આ પ્રક્રિયા 1 + 1 = 2 દ્વિતીય ક્રમની થવી જોઈએ; પરંતુ પાણીની સાંદ્રતા અચળ ગણતાં તે પ્રથમ ક્રમની બને છે અને તે પ્રાયોગિક રીતે સાબિત થયેલ છે. આથી આવી પ્રક્રિયાને આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા કહે છે. પ્રયોગપોથીમાં નિર્દેશન પ્રયોગોમાં આવા પ્રયોગનો સમાવેશ કરવામાં આવ્યો છે. નિર્દેશન દરમિયાન ચોકસાઈપૂર્વક પરિણામો નોંધશો તો રાસાયણિકી ગતિકી, સાચી પ્રક્રિયા, આભાસી પ્રક્રિયા વિશે વધુ જાણકારી મળશે અને વેગઅચળાંક નક્કી કરવા વિશે તથા પ્રક્રિયાનો ક્રમ પ્રાયોગિક રીતે નક્કી કરવા વિશે વધુ સમજી શકશો.

દાખલો 6 : મિથાઇલ એસિટેટની મંદ HClની હાજરીમાં જળવિભાજન પ્રક્રિયા કરતાં મળતાં એસિટિક ઍસિડનું સોડિયમ હાઇડ્રૉક્સાઇડ વડે અનુમાપન કરવામાં આવ્યું. જુદા જુદા સમયે (t) એસ્ટરની સાંદ્રતા (C)ના પરિણામો નીચે પ્રમાણે મળ્યા છે :

સમય (t) મિનિટમાં	0	30	60	90
એસ્ટરની સાંદ્રતા (C) M	0.850	0.800	0.754	0.710

ઉપરના પરિણામો પરથી દર્શાવો કે આ પ્રક્રિયા આભાસી પ્રથમ ક્રમની છે. પાણીની સાંદ્રતા પ્રક્રિયા દરમિયાન 54.2 M અચળ રહે છે. પ્રક્રિયાના વેગઅચળાંક Kનું મૂલ્ય ગણો.

ઉકેલ : આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયામાં પાણીની સાંદ્રતા અચળ રહેતી હોવાથી એસ્ટરની સાપેક્ષમાં આ પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની થશે. નીચે પ્રમાણે કોષ્ટકમાં ગણતરીથી મળેલાં મૂલ્યો દર્શાવી શકાય :

સમય (t) મિનિટમાં	એસ્ટરની સાંદ્રતા (C) M	$K[H_2O] = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{C_0}{C}$
0	0.850	–
30	0.800	2.016×10^{-3}
60	0.754	1.996×10^{-3}
90	0.710	1.996×10^{-3}

ઉપરના કોષ્ટક પરથી ફલિત થાય છે કે $K[H_2O]$ અચળ છે અને તેનું મૂલ્ય લગભગ 1.996×10^{-3} મિનિટ$^{-1}$ મળે છે. વેગઅચળાંકની ગણતરી માટે ઉપયોગમાં લીધેલું સમીકરણ પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે છે. આપણને Kનું અચળ મૂલ્ય મળે છે માટે આ પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા છે.

હવે, $K[H_2O] = 1.996 \times 10^{-3}$

$\therefore K \times (54.2) = 1.996 \times 10^{-3}$

$$\therefore K = \frac{1.996 \times 10^{-3}}{54.2}$$

$= 3.683 \times 10^{-5}$ મોલ$^{-1}$ લિટર મિનિટ$^{-1}$

Kના આ એકમો દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા માટેના છે. આથી એસ્ટરના જળવિભાજનની પ્રક્રિયા આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા છે.

શૂન્ય અને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે સંકલિત વેગ નિયમને નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય :

પ્રક્રિયા ક્રમ	પ્રક્રિયાનો પ્રકાર	વિકલિત વેગ નિયમ	સંકલિત વેગ નિયમ	સીધી રેખા આલેખ	અર્ધઆયુષ્ય	Kના એકમો
0	$R \rightarrow P$	$-d[R]/dt = K$	$Kt = [R]_0 - [R]_t$	[R] વિરુદ્ધ t	$[R]_0 / 2K$	સાંદ્રતા સમય$^{-1}$ અથવા મોલલિટર$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$
1	$R \rightarrow P$	$-d[R]/dt = K[R]$	$Kt = \ln[R]_0 / [R]_t$	ln[R] વિરુદ્ધ t	ln 2 / K	સમય$^{-1}$ અથવા સેકન્ડ$^{-1}$

1.10 પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરવો (Determination of Order of Reaction)

પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરવા માટે વપરાતી જુદી જુદી પદ્ધતિઓ નીચે પ્રમાણે છે :

(1) પ્રારંભિક વેગ પદ્ધતિ (2) સંકલિત વેગ સમીકરણના ઉપયોગની પદ્ધતિ અથવા આલેખ પદ્ધતિ (3) અર્ધઆયુષ્ય (પ્રક્રિયા) સમય પદ્ધતિ અને (4) ઓસ્વાલ્ડની વિલગન (isolation) પદ્ધતિ. આ પદ્ધતિઓમાંથી આપણે ત્રણ પદ્ધતિઓ સંકલિત વેગ સમીકરણ અથવા આલેખ પદ્ધતિ, ઓસ્વાલ્ડની વિલગન પદ્ધતિ અને અર્ધઆયુષ્ય સમય પદ્ધતિનો વિગતે અભ્યાસ કરીશું.

(1) સંકલિત વેગ સમીકરણ પદ્ધતિ : શૂન્ય અને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે પ્રક્રિયા વેગઅચળાંક નક્કી કરવા નીચેના સમીકરણોનો ઉપયોગ કરી શકીએ.

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $K = \dfrac{[R]_0 - [R]_t}{t}$

પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $K = \dfrac{2.303}{t} \log_{10} \dfrac{[R]_0}{[R]_t}$

આમ જુદા જુદા સમયે (t) પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા $[R]_t$ પ્રાયોગિક રીતે નક્કી કરી શકીએ તો મળેલાં પ્રાયોગિક મૂલ્યોને શૂન્ય અથવા પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાના ઉપરોક્ત સમીકરણોમાં મૂકી વેગઅચળાંક Kનું મૂલ્ય શોધી શકીએ.

જો Kનાં મૂલ્યોની ગણતરી $K = \dfrac{[R]_0 - [R]_t}{t}$ પ્રમાણે ગણતાં લગભગ અચળ આવે તો પ્રક્રિયા શૂન્ય ક્રમની હોવી જોઈએ અને જો Kનાં મૂલ્યો $K = \dfrac{2.303}{t} \log_{10} \dfrac{[R]_0}{[R]_t}$ સમીકરણમાં મૂકતાં અચળ આવે તો પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની હોવી જોઈએ તેમ નક્કી કરી શકાય. આમ, આ પદ્ધતિમાં શૂન્ય અને પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાના સંકલિત વેગના સમીકરણમાં મૂલ્યોની અજમાયશ (trial) કરીને Kની અચળ કિંમત મળે છે કે કેમ તે નક્કી કરી પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરી શકીએ.

જો પરિણામો પરથી ઉપર પ્રમાણે ગણતરી કરવાને બદલે **આલેખની રીતનો** ઉપયોગ કરીએ તો પણ પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરી શકાય. આ માટે ઉપરના સમીકરણોને Y = mX + C પ્રકારના સીધી રેખાના આલેખના સ્વરૂપમાં ફેરવી આલેખ દોરી શકાય. જેમ કે,

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $K = \dfrac{[R]_0 - [R]_t}{t}$ છે.

આ સમીકરણ નીચે પ્રમાણે ફેરવી શકાય :

$Kt = [R]_0 - [R]_t$ અથવા $[R]_t = [R]_0 - K \cdot t$

હવે જો Y-ધરી પર સાંદ્રતા $[R]_t$ અને X-ધરી પર સમય (t) લઈને પ્રાયોગિક પરિણામો પરથી આલેખ દોરીએ તો આલેખ સીધી રેખા મળશે જે સાબિત કરે છે કે પ્રક્રિયા શૂન્ય ક્રમની હોવી જોઈએ. Kનું મૂલ્ય આલેખના ઢાળની કિંમત પરથી તથા $[R]_0$નું મૂલ્ય આલેખના આંતર્છેદની કિંમત પરથી નક્કી કરી શકાય.

પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે, $K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{[R]_0}{[R]_t}$ સમીકરણને નીચે પ્રમાણે ફેરવી શકાય :

$$\frac{Kt}{2.303} = \log_{10}[R]_0 - \log_{10}[R]_t \quad \text{અથવા} \quad \log_{10}[R]_t = \log_{10}[R]_0 - \frac{K}{2.303}t$$

હવે જો Y-ધરી પર $\log_{10}[R]_t$ અને X-ધરી પર સમય (t) લઈને પ્રાયોગિક પરિણામો પરથી આલેખ દોરીએ તો સીધી રેખા મળશે. જે પ્રક્રિયા પ્રથમ ક્રમની છે તેમ સાબિત કરે છે. Kનું મૂલ્ય આલેખના ઢાળની કિંમત પરથી મેળવી શકાય, કારણ કે ઢાળના મૂલ્ય $= \frac{-K}{2.303}$ અથવા $-$ ઢાળ $\times$ 2.303 = K થશે અને $\log_{10}[R]_0$નું મૂલ્ય આલેખના આંતર્છેદના મૂલ્ય પરથી નક્કી કરી શકાય.

(2) ઓસ્વાલ્ડની વિલગન (isolation) પદ્ધતિ : કેટલીક પ્રક્રિયાઓમાં એક કરતાં વધુ સંખ્યામાં પ્રક્રિયકોનો સમાવેશ થાય છે. આવી પ્રક્રિયાઓના પ્રક્રિયાક્રમ નક્કી કરવા માટે ઓસ્વાલ્ડે (Ostwald) એક પદ્ધતિ આપી, જેને ઓસ્વાલ્ડ વિલગન પદ્ધતિ તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. આ પદ્ધતિમાં કોઈ પણ એક પ્રક્રિયકની સરખામણીમાં બીજા પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા ખૂબ વધારે પ્રમાણમાં રાખવામાં આવે છે. પ્રક્રિયાવેગ ઓછી સાંદ્રતાવાળા પ્રક્રિયકની સાપેક્ષમાં સૂચિત બનશે કારણ કે બીજા પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા લગભગ અચળ રહે છે. અચળ પર્યાયોને વેગઅચળાંક સાથે સાંકળી આપણે લખી શકીએ કે

વેગ $= K[A]^a [B]^b [C]^c = K_0[A]^a$ જ્યાં $K_0 = [B]^b [C]^c$

કારણ કે [B] અને [C] ખૂબ વધારે પ્રમાણમાં હોઈ અચળ તરીકે સ્વીકારેલ છે જેનું મૂલ્ય K_0માં સમાવિષ્ટ છે. aનું મૂલ્ય એટલે કે Aની સાપેક્ષમાં પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરી શકાય. આમ, પ્રક્રિયક B અથવા Cના સંદર્ભમાં સાંદ્રતાના ફેરફાર (વધારો કરીને) B અને Cના સંદર્ભમાં પ્રક્રિયાક્રમ નક્કી કરી શકાય. ઉપરોક્ત પદ્ધતિ નીચેના ઉદાહરણ પરથી સ્પષ્ટ થશે.

દાખલો 7 : $CH_3COF + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HF$ પ્રક્રિયાનો નીચેની પરિસ્થિતિમાં અભ્યાસ કરવામાં આવ્યો છે.

પરિસ્થિતિ–I	**પરિસ્થિતિ–II**
$[H_2O]_0 = 1.00$ M	$[H_2O]_0 = 0.02$ M
$[CH_3COF]_0 = 0.01$ M	$[CH_3COF]_0 = 0.80$ M

સાંદ્રતાનું નિયમન કરીને સમય સાથે પ્રાયોગિક માપન કરવામાં આવ્યું હતું.

પરિસ્થિતિ–I		પરિસ્થિતિ–II	
સમય (t) મિનિટ	$[CH_3COF]$ M	સમય (t) મિનિટ	$[H_2O]$ M
0	0.01000	0	0.0200
10	0.00867	10	0.0176
20	0.00735	20	0.0156
40	0.00540	40	0.0122

પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરો અને વેગઅચળાંકની ગણતરી કરો.

ઉકેલ : ધારો કે પ્રક્રિયાવેગ $= K[CH_3COF]^a[H_2O]^b$ છે. ઓસ્વાલ્ડ વિલગન પદ્ધતિનો ઉપયોગ કરી શકાય. પરિસ્થિતિ–Iમાં $[H_2O]_0 >> [CH_3COF]_0$ અને પરિસ્થિતિ–IIમાં $[H_2O]_0 << [CH_3COF]_0$ છે.

આથી પરિસ્થિતિ–Iમાં CH_3COFની સાપેક્ષમાં પ્રક્રિયાક્રમ નક્કી થશે. પ્રક્રિયા શૂન્ય ક્રમની નથી, કારણ કે પ્રક્રિયાનો વેગ સમય સાથે બદલાય છે. તેથી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટેનું સમીકરણ લાગુ પાડીને ગણતરી કરીએ તો નીચે પ્રમાણે મૂલ્યો મળશે :

સમય (t) મિનિટ	$[CH_3COF]$ M	$K[H_2O]^b = \frac{\ln \frac{[CH_3COF]_0}{[CH_3COF]_t}}{t}$
0	0.0100	–
10	0.00857	0.0154
20	0.00735	0.0154
40	0.00540	0.0154

આમ, $K[H_2O] = 0.0154$ મિનિટ$^{-1}$ અચળ મળે છે. આથી CH_3COFની સાપેક્ષમાં પ્રક્રિયાનો ક્રમ 1 છે. હવે પાણીની સાપેક્ષમાં ક્રમ ગણીએ. પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાનું સમીકરણ લાગુ પાડીએ તો નીચે પ્રમાણેનાં મૂલ્યો મળશે.

સમય (t) મિનિટ	$[H_2O]$ M	$K[CH_3COF]^a = \frac{\ln \frac{[H_2O]_0}{[H_2O]_t}}{t}$
0	0.0200	–
10	0.0176	0.0128
20	0.0156	0.0124
40	0.0122	0.0124

$K[CH_3COF] = 0.0124$ અચળ આવે છે. આથી H_2Oની સાપેક્ષમાં પ્રક્રિયાનો ક્રમ 1 થશે.

પરિસ્થિતિ-Iમાં K $= 0.0154$ મિનિટ$^{-1}$ / 1.0 M

$= 0.0154$ મિનિટ$^{-1}$ M^{-1}

પરિસ્થિતિ-IIમાં K $= 0.0124$ મિનિટ$^{-1}$ / 0.800 M

$= 0.0156$ મિનિટ$^{-1}$ M^{-1}

પ્રક્રિયાનો ક્રમ બંને પ્રક્રિયકની સાપેક્ષમાં 1 મળે છે. તેથી કુલ પ્રક્રિયાનો ક્રમ $1 + 1 = 2$ થશે.

(3) અર્ધઆયુષ્ય (અર્ધપ્રક્રિયા) સમય પદ્ધતિ : ઉપરની બંને પદ્ધતિઓ ઉપરાંત અર્ધઆયુષ્ય અથવા અર્ધપ્રક્રિયા સમય પદ્ધતિ ઘણી સરળ છે. અગાઉ શીખ્યા તેમ મૂળ સાંદ્રતા $[R]_0$નું મૂલ્ય અડધું એટલે કે $\frac{1}{2}[R]_0$ થવા માટેનો જરૂરી સમય અર્ધઆયુષ્ય સમય કહેવાય છે અને તે નક્કી કરી શકાય. નીચેના સંબંધો પરથી પ્રક્રિયાનો ક્રમ મેળવી શકાય.

શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $t_{1/2} \propto [R]_0$

પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $t_{1/2}$ મૂળ સાંદ્રતાથી સ્વતંત્ર છે.

દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $t_{1/2} \propto \frac{1}{[R]_0}$

તેથી n ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $t_{1/2} \propto \frac{1}{[R]_0^{n-1}}$

રાસાયણિક ગતિકીના અભ્યાસ માટે બે સિદ્ધાંતો જાણીતા છે : (1) સંક્રાંતિ અવસ્થા સિદ્ધાંત (Transition state theory) અથવા સક્રિયકૃત સંકીર્ણ સિદ્ધાંત (Activated complex theory) અને (2) અથડામણનો સિદ્ધાંત (Collision theory). આ સિદ્ધાંતોનો આગળ પર અભ્યાસ કરીશું.

1.11 વેગઅચળાંક પર તાપમાનની અસર (Effect of Temperature on Rate Constant)

મહદ્અંશે પ્રક્રિયાઓના વેગઅચળાંક તાપમાનના વધારા સાથે વધે છે એવું નોંધવામાં આવ્યું છે કે વેગઅચળાંક lnK અથવા $\log_{10}K$નો $\frac{1}{T}$ વિરુદ્ધનો આલેખ (આકૃતિ 1.6) દોરતાં સીધી રેખા મળે છે. (T = તાપમાન કેલ્વિન એકમમાં).

આ પરિણામ આર્હેનિયસ (Arrhenius) સમીકરણ પરથી તારવેલ છે.

આર્હેનિયસ સમીકરણ નીચેના સ્વરૂપમાં દર્શાવી શકાય :

$$K = A\, e^{-E_a/RT} \qquad \text{..... (1.36)}$$

જ્યાં K = વેગઅચળાંક, A = આર્હેનિયસ અચળાંક, R = વાયુ અચળાંક, T = તાપમાન (નિરપેક્ષ)

E_a = સક્રિયકરણ ઊર્જા

સમીકરણ (1.30)નો ઘાતાંક લેતાં,

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{અથવા}$$

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \bullet \frac{1}{T} \qquad \text{..... (1.37)}$$

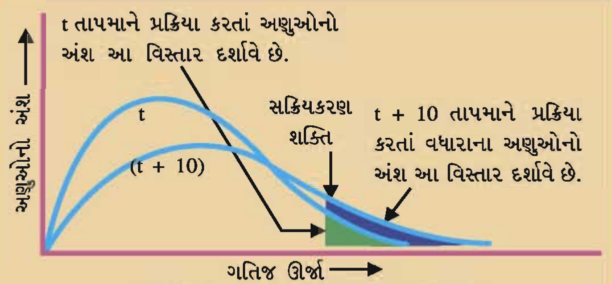
જુદા જુદા તાપમાને (T) વેગઅચળાંક Kના મૂલ્યો નક્કી કરવામાં આવે અને lnK વિરુદ્ધ $\frac{1}{T}$નો આલેખ દોરવામાં આવે તો સીધી રેખા મળશે. ઉપરના સમીકરણમાં (1.37)ને સામાન્ય ઘાતાંકમાં ફેરવતાં લખી શકાય કે

$$2.303 \log_{10}K = 2.303\log_{10}A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{અથવા}$$

$$\log_{10}K = \log A - \frac{E_a}{2.303\, R} \bullet \frac{1}{T} \qquad \text{..... (1.38)}$$

જે-તે પ્રક્રિયા માટે સક્રિયકરણ ઊર્જા અને વાયુ અચળાંક (R) અચળ હોઈ ઉપરનું સમીકરણ સીધી રેખા પ્રકારનું થશે. આથી $\log_{10}K$ વિરુદ્ધ $\frac{1}{T}$ નો આલેખ દોરતાં મળતાં સીધી રેખાના ઢાળના મૂલ્ય પરથી $-\frac{E_a}{2.303\, R}$નું મૂલ્ય મળશે. Rનું મૂલ્ય કિકે અથવા કિજૂલના એકમમાં લઈએ તો E_aનું મૂલ્ય પણ કિકે કે કિજૂલમાં મેળવી શકાય. આંતર્છેદના મૂલ્ય પરથી log Aનું મૂલ્ય મળશે. જેના પરથી આર્હેનિયસ અચળાંક Aનું મૂલ્ય નક્કી કરી શકાય.

આર્હેનિયસ સમીકરણ દર્શાવે છે કે વેગઅચળાંક તાપમાનના ઘાતાંકીય રીતે વધે છે. આ ઘાતાંકીય ચલન કેવી રીતે સમજી શકીએ ? શું તે અણુઓની સરેરાશ ગતિ-ઊર્જાના વધારાને લીધે છે ? ઉપરાંત એવું પણ નોંધવામાં આવ્યું છે કે તાપમાનમાં 300થી 310 Kનો વધારો કરવાથી ગતિજ ઊર્જા માત્ર 3 % જેટલી જ વધે છે. કારણ કે તે તાપમાનને સમપ્રમાણ છે. આ ઉપરાંત મોટાભાગની પ્રક્રિયાઓના વેગ **10 K** તાપમાનના વધારાથી લગભગ **બમણા** થાય છે.



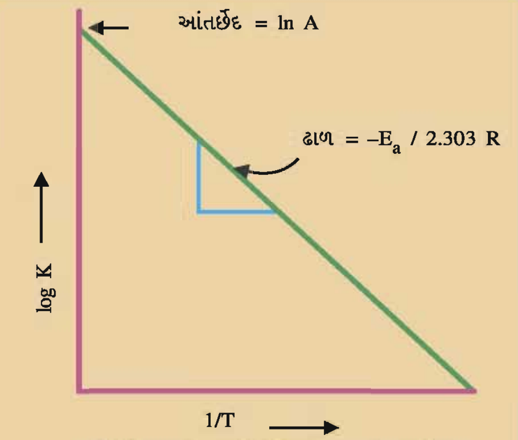
આકૃતિ 1.5 રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગનો તાપમાન પર આધાર દર્શાવતો વિતરણ વક્ર

આની સમજણ એમ આપી શકાય કે કોઈ ધક્કો મારનારી અથવા દેહલી (threshold) ઊર્જા અણુઓની પ્રક્રિયા માટે જરૂરી બને છે. આ આકૃતિ 1.5માં દર્શાવેલ છે.

અથડામણ અનુભવતા અણુઓનો અંશ, જે જુદી જુદી ગતિજ ઊર્જા ધરાવે છે, તેનો આલેખ દોરવામાં આવે છે. આના પરથી ફલિત થાય છે કે સરેરાશ સાપેક્ષ ગતિજ ઊર્જા ધારણા પ્રમાણે વધે છે. પણ અથડામણ પામતાં અણુઓની સંખ્યા (આકૃતિ 1.5માં છાયા વડે દર્શાવેલ ભાગ) જે દેહલી સાપેક્ષ ગતિજ ઊર્જા ધરાવે છે. તે E^*નો વધારો દર્શાવે છે. આમ સક્રિયકરણ ઊર્જા (E_a) અને આવી ગતિજ ઊર્જા (E^*)ને નીચેના સંબંધથી દર્શાવી શકાય :

$E_a = N_A E^*$ જ્યાં N_A = એવોગેડ્રો આંક

આર્હેનિયસ સમીકરણમાં પરિબળ (parameter) Aને પૂર્વઘાતાંક (prexponential) અવયવ અથવા આવૃત્તિ (frequency) અવયવ કહે છે. E_aને સક્રિયકરણ ઊર્જા કહે છે. આ બંને પરિબળોને આર્હેનિયસ પરિબળો તરીકે ઓળખવામાં આવે છે. આનાં મૂલ્યો નક્કી કરવા માટે log K વિરુદ્ધ $\frac{1}{T}$નો આલેખ દોરી ઢાળના મૂલ્ય પરથી E_a નક્કી કરી શકાય છે; પરંતુ આંતર્છેદ માટે $\frac{1}{T} = 0$ લેવામાં Tનું મૂલ્ય ∞ હોવું જોઈએ. પ્રક્રિયાનો વેગ અચળાંક કોઈ સીમિત તાપમાનના ફેરફારમાં નક્કી કરીએ છીએ. તેથી $\frac{1}{T} = 0$ લઈ ગણી શકાય



આકૃતિ 1.6 log K વિરુદ્ધ 1/T નો આલેખ

નહિ. આથી E_aનું મૂલ્ય મેળવી $\log K = \log A - \frac{E_a}{2.303\,R} \cdot \frac{1}{T}$ સમીકરણમાં A સિવાયની સંજ્ઞાઓનાં મૂલ્યો કઈ પરિણામ (K અને T) લઈને સમીકરણમાં મૂકવાથી log Aનું મૂલ્ય મળશે, જેના પરથી આર્હેનિયસ અચળાંક અથવા આવૃત્તિ અવયવ (A) નક્કી કરી શકાય છે. ભૌતિક રસાયણમાં સામાન્ય રીતે આલેખ હોય તેવાં પરિણામોને સીધી રેખાના સમીકરણોમાં ફેરવી પરિણામોનો આલેખ દોરવામાં આવે છે. તેના પરથી ઢાળ અને આંતર્છેદનાં મૂલ્યો નક્કી કરાય છે. ધારો કે આગળ દર્શાવેલ આર્હેનિયસ સમીકરણને બે જુદા જુદા તાપમાન T_1 અને T_2ને અનુરૂપ લખીએ તો,

$$\ln K_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad ..... (1.39)$$

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \quad ..... (1.40)$$

$$\therefore \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{E_a}{RT_1} - \frac{E_a}{RT_2}$$ અથવા

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$ અથવા ..... (1.41)

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \qquad \text{..... (1.42)}$$

પરિણામોની સંખ્યા ઓછી હોય ત્યારે આલેખ દોરવાને બદલે તાપમાન T_1 અને T_2ને અનુરૂપ K_1 અને K_2ના મૂલ્યો પ્રાયોગિક રીતે નક્કી કરી સમીકરણ (1.43)માં મૂકતાં, E_aનું મૂલ્ય મેળવી શકાય છે. ગમે તે એક સમીકરણમાં E_a, K અને Tનાં મૂલ્યો મૂકવાથી lnA અથવા Aનું મૂલ્ય મેળવી શકાય. આ ઉપરાંત કોઈ પણ પ્રક્રિયા માટે Eaનું મૂલ્ય નિશ્ચિત હોઈ, E_aના મૂલ્ય પરથી અન્ય કોઈ તાપમાને (T) વેગઅચળાંક (K)નું મૂલ્ય ગણી શકાય. આ બાબત નીચેના દાખલા પરથી ફલિત થશે.

દાખલો 8 : એક પ્રક્રિયાનો વેગઅચળાંક 27^0 સે તાપમાને 2×10^{-3} મિનિટ$^{-1}$ છે. તાપમાનમાં 20^0 સેનો વધારો કરતાં Kનું મૂલ્ય ત્રણગણું થાય છે તો તે પ્રક્રિયાની સક્રિયકરણ ઊર્જા ગણો. 37^0 સે તાપમાને વેગઅચળાંકનું મૂલ્ય કેટલું થશે ?

ઉકેલ : 27^0 સે તાપમાને Kનું મૂલ્ય 2×10^{-3} મિનિટ$^{-1}$ છે. તાપમાનમાં 20^0 સે. વધારીએ તો તાપમાન 47^0 સે થાય અને Kનું મૂલ્ય ત્રણગણું થાય એટલે કે $3 \times 2 \times 10^{-3} = 6 \times 10^{-3}$ મિનિટ$^{-1}$ થાય. હવે

$T_1 = 27 + 273 = 300$ K, $T_2 = 47 + 273 = 320$ K,

$K_1 = 2 \times 10^{-3}$ મિનિટ$^{-1}$, $T_2 = 6 \times 10^{-3}$ મિનિટ$^{-1}$,

$R = 1.987 \times 10^{-3}$ કિકે

ઉપરનાં મૂલ્યો નીચેના સમીકરણમાં મૂકતાં,

$$\log\frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log\frac{6\times10^{-2}}{2\times10^{-2}} = \frac{E_a}{2.303\times1.987\times10^{-3}}\left(\frac{1}{300}-\frac{1}{320}\right)$$

$$\therefore \log 3 = \frac{E_a}{2.303\times1.987\times10^{-3}}\left(\frac{320-300}{300\times320}\right)$$

$$\therefore 0.4771 = \frac{E_a}{2.303\times1.987\times10^{-3}}\left(\frac{20}{300\times320}\right)$$

$$\therefore E_a = \frac{0.4771\times2.303\times1.987\times10^{-3}\times300\times320}{20}$$

$= 10.480$ કિકે

હવે 37^0 સે તાપમાને Kનું મૂલ્ય શોધવું છે તો મળેલ $E_a = 10.480$ કિકેનો ઉપયોગ કરી શકાય અને કોઈ પણ Kનું મૂલ્ય અને તેને અનુરૂપ Tનું મૂલ્ય લેવું પડે.

$$\therefore \log\frac{K_{37}}{2\times10^{-3}} = \frac{10.480}{2.303\times1.987\times10^{-3}}\left(\frac{310-300}{310\times300}\right)$$

$$\therefore \log K_{37} - \log 2 \times 10^{-3} = \frac{10.480 \times 10}{2.303 \times 1.987 \times 10^{-3} \times 310 \times 300}$$

$$\therefore \log K_{37} - (-2.6990) = \frac{10.480 \times 10}{2.303 \times 1.987 \times 10^{-3} \times 310 \times 300}$$

$$\therefore \log K_{37} = -2.6990 + \frac{10.480 \times 10}{2.303 \times 1.987 \times 10^{-3} \times 310 \times 300}$$

$$= -2.6990 + 0.2463$$

$$= -2.4527$$

antilog લેતાં પહેલાં ફેરવતાં $-2.4527 = \bar{3}.5473$

$\therefore$ antilog$(\bar{3}.5473) = 3.526 \times 10^{-3}$

$\therefore K = 3.526 \times 10^{-3}$ મિનિટ$^{-1}$

1.13 અથડામણનો અથવા સંઘાતનો સિદ્ધાંત (Theory of Collision)

રાસાયણિક પ્રક્રિયાઓનો અથડામણનો સિદ્ધાંત મૅક્સ ટ્રોઝ (Max Trautz) અને વિલિયમ લુઈસે (William Lewis) 1916-18માં વિકસાવેલ હતો. આ સિદ્ધાંત પ્રક્રિયાની ઊર્જામય અને ક્રિયાવિધિક બાબતોમાં વધુ ઊંડાણમાં ઉતારે છે. તે વાયુઓની ગતિજ ઊર્જા પર આધારિત છે.

આ સિદ્ધાંત પ્રમાણે એમ ધારવામાં આવે છે કે અણુઓ સખત ગોળાઓ છે અને પ્રક્રિયા ત્યારે જ પામે છે જ્યારે આ અણુઓ એકબીજા સાથે અથડાય છે. રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં પ્રતિ સેકન્ડ પ્રતિ એકમ કદમાં થતી અથડામણની સંખ્યાને અથડામણ આવૃત્તિ (Z) કહે છે. રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગને અસર કરતું અન્ય પરિબળ સક્રિયકરણ ઊર્જા છે, જેના વિશે આર્હેનિયસ સમીકરણમાં શીખી ગયા છીએ.

ધારો કે કોઈ એક દ્વિઆણ્વિય પ્રક્રિયા નીચે પ્રમાણે છે :

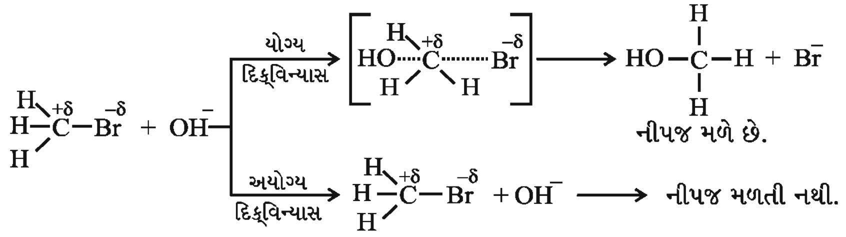
A + B $\rightarrow$ નીપજ

આ પ્રક્રિયાનો વેગ નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય :

વેગ $= Z_{AB}\, e^{-E_a/RT}$ ..... (1.43)

જ્યાં, Z_{AB} પ્રક્રિયકો A અને Bની **અથડામણ આવૃત્તિ છે,** $e^{-E_a/RT}$ સક્રિયકરણ ઊર્જા જેટલી કે તેથી વધુ ઊર્જા ધરાવતા અણુઓનો અંશ દર્શાવે છે. આ સમીકરણને આર્હેનિયસ સમીકરણ $K = Ae^{-E_a/RT}$ સાથે સરખાવતાં કહી શકાય કે આર્હેનિયસ અચળાંક Aને અથડામણ આવૃત્તિ Z_{AB} સાથે સંબંધ છે. સમીકરણ (1.43) વડે પરમાણ્વિય સ્પીસીઝ અથવા સાદા અણુ ધરાવતી પ્રક્રિયાઓના વેગઅચળાંકનાં મૂલ્યો ચોકસાઈથી નક્કી કરી શકીએ છીએ; પરંતુ જટિલ અથવા સંકીર્ણ અણુઓ માટે નોંધપાત્ર વિચલન જોવા મળે છે. આનું કારણ એ હોઈ શકે કે બધી જ અથડામણો નીપજમાં પરિણમતી નથી. જે અથડામણોમાં અણુઓ પૂરતી ગતિજ ઊર્જા (જેને દેહલી ઊર્જા કહેવામાં આવે છે.) તથા યોગ્ય દિશામાંથી અથડામણ થાય ત્યારે જ પ્રક્રિયકોના બંધ તૂટે છે અને નવા બંધ રચાય છે, જે નીપજમાં પરિણમે છે. આવી અથડામણોને **અસરકારક અથવા ફળદાયી અથડામણ કહે છે.** ઉદાહરણ તરીકે લઈએ તો, બ્રોમોમિથેનમાંથી મિથેનોલની બનાવટમાં નીચે દર્શાવ્યા પ્રમાણે અણુઓ દિક્‌વિન્યાસ બને છે. યોગ્ય દિક્‌વિન્યાસ ધરાવતાં પ્રક્રિયક અણુઓ બંધ રચના તરફ જાય છે. જ્યારે અયોગ્ય દિક્‌વિન્યાસમાં (directional) માત્ર અથડાય જ છે, પરંતુ નીપજમાં પરિણમતા નથી.

$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$ પ્રક્રિયાનો અભ્યાસ કરીએ.



અસરકારક અથડામણ માટે એક બીજો પ્રાચલ (parameter) ઉમેરવામાં આવ્યો, જેને ત્રિવિમ વિન્યાસકારક (steric factor) અથવા સંભાવ્યતા અવયવ (probability factor) કહે છે. જે અથડામણ અને અણુઓનું યોગ્ય દિશામાંથી અથડાવું વગેરેને ગણતરીમાં લે છે. આથી,

$$\text{વેગ} = pZ_{AB}e^{-E_a/RT} \quad ..... (1.44)$$

જ્યાં, p = સંભાવ્યતા અવયવ

આમ, અથડામણ સિદ્ધાંત પ્રમાણે સક્રિયકરણ ઊર્જા અને યોગ્ય દિશામાંથી અણુઓનું અથડાવવાના સમન્વયથી અસરકારક અથડામણ નક્કી થાય છે. આથી અથડામણના સિદ્ધાંત માટે જરૂરી બાબતો નીચે પ્રમાણે તારવી શકાય :

(1) પ્રક્રિયક અણુઓ વચ્ચે અથડામણ અથવા સંઘાત થવો આવશ્યક છે.

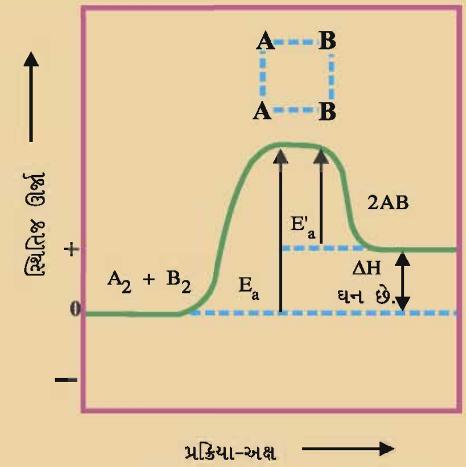
(2) અથડામણ અથવા સંઘાત અનુભવતા પ્રક્રિયક અણુઓમાં ઓછામાં ઓછી અમુક ગતિજ ઊર્જા (દેહલી ઊર્જા) હોવી જરૂરી છે.

(3) પ્રક્રિયક અણુઓની અથડામણ અથવા સંઘાત યોગ્ય દિશામાંથી (દિક્વિન્યાસ) થવો જરૂરી છે.

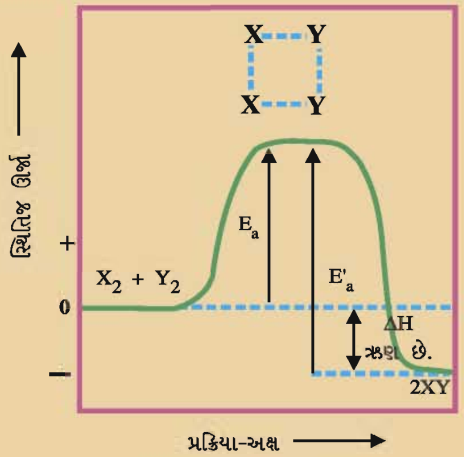
(4) સફળ અથડામણ અથવા સંઘાત અનુભવતાં પ્રક્રિયકો જ નીપજમાં ફેરવાય છે.

આ ઘટનાના ઘણા ફાયદા પણ જોવા મળે છે. જો ઉપર પ્રમાણેની આવશ્યકતાઓ ના હોત તો હવામાંનો ઑક્સિજન કાર્બન પરમાણુ સાથે સફળ સંઘાત અનુભવતી પ્રક્રિયા કરતાં અને કાર્બન સળગી જાત. હવામાંના નાઇટ્રોજન અને ઑક્સિજન સંયોજાઈ જાત અને જીવન માટે જરૂરી ઑક્સિજન ન મળત. અથડામણ અથવા સંઘાત સિદ્ધાંતની કેટલીક ખામીઓ પણ છે. જેમ કે પરમાણુ અથવા અણુઓને સખત ગોળા કલ્પવામાં આવ્યા છે અને તેમની બંધારણીય રચનાની બાબતને ધ્યાનમાં લીધેલ નથી.

ઉષ્માશોષક અને ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયાઓ : ઉપરની ઘટનાને સમજવા પ્રક્રિયક અણુઓ એકબીજાની નજીક આવે ત્યારે ઊર્જામાં થતા ફેરફારોના અભ્યાસ પરથી કરી શકાય. પ્રક્રિયક અણુઓ જેમ જેમ એકબીજાની નજીક આવે છે તેમ તેમ તેમની વચ્ચેનું અંતર ઘટતું જાય છે અને તેમની સ્થિતિજ ઊર્જા વધતી જાય છે. આ પ્રકારના બે અણુઓ વચ્ચે અથડામણ અથવા સંઘાત થતાં એકબીજાની સાથે જોડાઈ અતિ અલ્પજીવી સંકીર્ણ અણુરચના ઉત્પન્ન કરે છે. તે મહત્તમ સ્થિતિજ ઊર્જા ધરાવે છે. આ અલ્પજીવી અણુરચના સક્રિયકૃત સંકીર્ણ (activated complex) તરીકે ઓળખાય છે. આ સક્રિયકૃત સંકીર્ણ અતિનિર્બળ બંધ ધરાવે છે. તેની આંદોલન ગતિને કારણે તે તૂટી જાય છે. આથી નીપજ અથવા મૂળ પ્રક્રિયક પ્રાપ્ત થાય છે. ઉત્પન્ન થતી નીપજના અણુઓ જેમ જેમ દૂર જાય છે તેમ તેમ સ્થિતિજ ઊર્જા ઘટતી જાય છે અને તે ન્યૂનતમ સ્થિતિજ ઊર્જામાં પરિણમે છે. આના બે વિકલ્પો હોઈ શકે : (1) જો નીપજની ન્યૂનતમ સ્થિતિજ ઊર્જા પ્રક્રિયકોની કુલ સ્થિતિજ ઊર્જા કરતાં વધારે હોય તો પ્રક્રિયા ઉષ્માશોષક બને છે. (2) જો નીપજની ન્યૂનતમ સ્થિતિજ ઉર્જા પ્રક્રિયકોની કુલ સ્થિતિજ ઊર્જા કરતાં ઓછી હોય તો પ્રક્રિયા ઉષ્માક્ષેપક બને છે. આમ, ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયામાં નીપજની સ્થિતિજ ઊર્જા પ્રક્રિયકોની સ્થિતિજ ઊર્જા કરતાં વધારે હોય છે. આથી જ $H_p - H_r = \Delta H$નું મૂલ્ય ધન મળે છે. ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયામાં નીપજની સ્થિતિજ ઊર્જા પ્રક્રિયકોની સ્થિતિજ ઊર્જા કરતાં ઓછી હોય છે. આથી જ $H_p - H_r = \Delta H$નું મૂલ્ય ઋણ મળે છે. નીચેની આકૃતિઓ દ્વારા તે દર્શાવી શકાય.



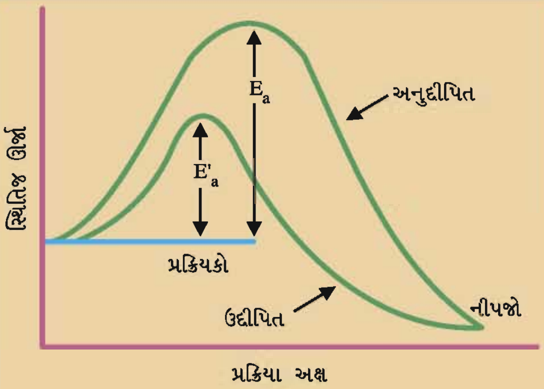
આકૃતિ 1.7 ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયા



આકૃતિ 1.8 ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયા

પ્રક્રિયાની સક્રિયકરણ ઊર્જા પ્રક્રિયકના અણુઓ અને સક્રિયકૃત સંકીર્ણ (activated complex)ની સ્થિતિજ ઊર્જા વચ્ચેનો તફાવત છે. ઉપરની આકૃતિમાં પ્રતિગામી પ્રક્રિયા માટે સક્રિયકરણ ઊર્જાનું મૂલ્ય E'_a હોય અને પુરોગામી પ્રક્રિયા માટે સક્રિયકરણ ઊર્જાનું મૂલ્ય E_a છે તો $\Delta H = E_a - E'_a$.

હવે જો $E_a > E'_a$ તો ΔHનું મૂલ્ય ધન મળે અને તેથી પ્રક્રિયા ઉષ્માશોષક બને. જો $E_a < E'_a$ તો ΔHનું મૂલ્ય ઋણ મળે અને પ્રક્રિયા ઉષ્માક્ષેપક બને. ઉપરની આકૃતિમાંથી સ્પષ્ટ થાય છે કે પ્રક્રિયક અને નીપજના અણુઓ વચ્ચે ઊર્જા-અવરોધ (energy barrier) અસ્તિત્વ ધરાવે છે. આ અવરોધની ઊંચાઈ પ્રક્રિયાનો વેગ નક્કી કરવામાં મહત્ત્વનું પરિબળ છે. જો ઊર્જા અવરોધ ઊંચો હોય તો પ્રક્રિયાવેગ નીચા હોય અને જો ઊર્જા અવરોધ નીચો હોય તો પ્રક્રિયાવેગ ઊંચા હોય છે. યોગ્ય ઉદ્દીપકનો ઉપયોગ કરી પ્રક્રિયાવેગનું મૂલ્ય વધે છે. ઉદ્દીપકનું કાર્ય ઊર્જા અવરોધ નીચો લાવી સક્રિયકરણ શક્તિનું મૂલ્ય ઘટાડવાનું છે. જેથી પ્રક્રિયાને પરિણમવા માટેનો માર્ગ સરળ થાય.



આકૃતિ 1.9

ઉદ્દીપકની પ્રક્રિયાવેગ પર અસર : તમે અગાઉ શીખી ગયા છો કે પોટૅશિયમ ક્લોરેટ($KClO_3$)ને ગરમી આપી વિઘટન કરી ઑક્સિજન મેળવી શકાય પરંતુ પ્રક્રિયાવેગ ધીમો હોવાથી ઑક્સિજન મેળવવામાં વધુ સમય લાગે છે, પરંતુ જો મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડ (MnO_2) પાઉડર ઉમેરી ગરમ કરીએ તો વિઘટન ઝડપથી થાય છે. અહીંયા મૅંગેનીઝ ડાયૉક્સાઇડ પ્રક્રિયા કરતો નથી પરંતુ પ્રક્રિયાવેગમાં વધારો કરે છે. માટે તેને ઉદ્દીપક કહે છે. ઉદ્દીપક વિશે એકમ 2માં વિગતે અભ્યાસ કરીશું. ઉદ્દીપકનું કાર્ય પ્રક્રિયકો સાથે સંયોજાઈ મધ્યવર્તી સંકીર્ણ બનાવવાનું છે. આ સંક્રાંતિ અવસ્થા લાંબો સમય ટકી ન રહેવાથી વિઘટન પામે છે, અને નીપજ આપે છે તથા મૂળ ઉદ્દીપક પાછો મળે છે. ઉદ્દીપકની પ્રક્રિયાને વૈકલ્પિક માર્ગ કાઢી આપે છે. જેથી સક્રિયકરણ ઊર્જામાં ઘટાડો થાય છે અને તેથી ઊર્જા અવરોધની ઊંચાઈ ઘટાડી પ્રક્રિયાને પરિણમવા તરફ લઈ જાય છે. આમ, ઉદ્દીપકનું મુખ્ય કાર્ય સક્રિયકરણ ઊર્જા ઘટાડવાનું છે. આ ઘટના નીચેની આકૃતિ 1.9માં દર્શાવી શકાય.

એ યાદ રાખવું જરૂરી છે કે ઉદ્દીપક સંતુલન અચળાંક (K) અથવા મુક્તશક્તિ ફેરફાર (ΔG) પર કોઈ અસર કરતો નથી. તે સ્વયંસ્ફુરિત પ્રક્રિયાનું ઉદ્દીપન કરે છે. આમ ઉદ્દીપક પુરોગામી અને પ્રતિગામી બંને પ્રક્રિયાઓ પર એકસરખો

પ્રભાવ પાડે છે. તેથી સંતુલન અચળાંક (K)નું મૂલ્ય બદલાતું નથી. પરંતુ પ્રક્રિયાના વેગનું મૂલ્ય બદલાય છે. તેનું મૂલ્ય વધે છે.

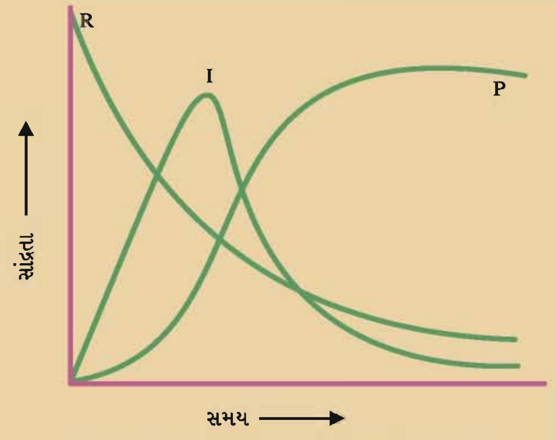
રાસાયણિક પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ : સંકીર્ણ પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ સમજવા માટે તેની તત્ત્વયોગમિતિ (stoichiometry) એટલે કે દરેક પ્રક્રિયકના મોલની સંખ્યા અને દરેક નીપજના મોલની સંખ્યા જાણવાનું જરૂરી હોય છે.

કેટલીક પ્રક્રિયાઓમાં મધ્યવર્તી સંયોજનના અણુ બને છે. જે શરૂઆતમાં એકઠાં થતાં જાય છે અને મહત્તમ સાંદ્રતાએ પહોંચે છે. ત્યારબાદ પ્રક્રિયા કરી અંતિમ નીપજ આપે છે. પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ નક્કી કરવી બહુ સરળ કાર્ય નથી. તે વૈજ્ઞાનિકના અનુભવ અને કૌશલ્ય પર આધારિત છે. ક્રિયાવિધિના અભ્યાસની શરત એ છે કે સાચા વેગનિયમ તરફ દોરી જાય. તેમ છતાં ખાતરી થતી નથી કે સાચી ક્રિયાવિધિ જાણી શકીશું. પ્રક્રિયાનો ગતિમય અભ્યાસ કાર્યવિધિમાં સમાવી લેવા માટે કેટલાક તબક્કાઓના અભ્યાસ માટેની પદ્ધતિઓ આ અભ્યાસ ચકાસવા માટે જરૂરી હોય છે. આપણે કેટલીક સરળ અથવા સાદી પ્રક્રિયાઓનો અભ્યાસ કરીશું.

(1) બે પ્રથમ ક્રમના ક્રમિક તબક્કા ધરાવતી પ્રક્રિયા : આ પ્રકારની પ્રક્રિયા બે તબક્કામાં પરિણમે છે. જેમાં બંને તબક્કા પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાઓ હોય છે. જેમ કે,

(i) $R \xrightarrow{K_1} I$ (ii) $I \xrightarrow{K_2} P$

ઉપરની પ્રક્રિયામાં પ્રથમ તબક્કા (i)માં મધ્યવર્તી સંયોજન (I) બને છે. (I) એકઠું થયા કરે છે અને અગાઉ કહ્યું તેમ મહત્તમ થાય છે. પછી તે વિઘટિત થઈ શૂન્ય સાંદ્રતાએ જાય છે અને અંતિમ નીપજમાં ફેરવાય છે. આકૃતિ 1.10માં આ દર્શાવેલ છે.



આકૃતિ 1.10 પ્રક્રિયક (R), મધ્યવર્તી (I) અને નીપજ (P)ની સાંદ્રતાનો સમય સાથે ફેરફાર

સમયની સાથે Rની સાંદ્રતા ઘટે છે અને Iની સાંદ્રતા મહત્તમ તરફ જાય છે. મહત્તમ થયા પછી અમુક સમયે Iની સાંદ્રતા ઘટી જઈ Pની સાંદ્રતા વધે છે.

(2) ધીમો તબક્કો ધરાવતી પ્રક્રિયા : ધારો કે કોઇ પ્રક્રિયા એક કરતાં વધારે તબક્કામાં થતી હોય તો સૌથી **ધીમો તબક્કો પ્રક્રિયાવેગ નિર્ણાયક તબક્કો બને છે.** આ તબક્કાનો વેગ ધીમો હોવાનું કારણ તેનું વેગઅચળાંકનું મૂલ્ય નીચું હોય છે. અથવા તે પ્રાથમિક ક્રિયામાં ભાગ લેતાં એક કે વધુ સ્પીસીઝની સાંદ્રતા નીચી હોય. આપણે નીચેની પ્રક્રિયાનો અભ્યાસ કરીએ.

$R \xrightarrow{K_1} I \qquad I \xrightarrow{K_2} P$

ઉપરની પ્રક્રિયામાં જો $K_1 << K_2$ હોય તો Iનું નીપજમાં પરિવર્તન તે I બને કે તરત જ થશે. આથી આપણે લખી શકીએ કે,

$$\frac{-d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = K_1[R]$$

આ ઘટના સમજવા નીચેનું ઉદાહરણ લઈએ :

ધારો કે ન્યૂયૉર્કથી નવી દિલ્લી કોઈ સંદેશો મોકલવો છે. તેના બે વિકલ્પો છે : પ્રથમ વિકલ્પમાં માણસ (સંદેશો લખનાર) ન્યૂયૉર્કમાં પત્ર લખે છે અને ટપાલ દ્વારા મોકલે છે. ટપાલી બીજા માણસને (સંદેશો મેળવનારને) નવી દિલ્લીમાં પહોંચાડી દે છે. આ ઉદાહરણમાં સ્પષ્ટ છે કે ન્યૂયૉર્કથી નવી દિલ્લી કાગળ આવવામાં વધુ સમય લાગે છે માટે આ

પ્રથમ તબક્કો ધીમો છે અને વધુ સમય લેશે. આથી સંદેશો મોકલ્યા પછી મેળવવાની ક્રિયામાં પ્રથમ તબક્કો ધીમો હોઈ વધુ સમય લેશે અને તેની કાગળ પહોંચવાના સમયની બાબતમાં વેગનિર્ણાયક બનશે.

બીજો વિકલ્પ એ છે કે સંદેશો લખનાર ન્યૂયૉર્કથી ટેલિગ્રામ દ્વારા સંદેશો નવી દિલ્લીમાં મોકલી આપે છે અને ટપાલી સંદેશો મેળવનારને પહોંચાડે છે. આ વિકલ્પમાં પ્રથમ તબક્કો ઝડપી છે પણ બીજો તબક્કો ધીમો થશે. તેથી સંદેશો મળવાનો સમય આ તબક્કો નક્કી કરશે અથવા વેગનિર્ણાયક બનશે.

રાસાયણિક પ્રક્રિયા : $3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$ નીચેના બે તબક્કામાં થાય છે :

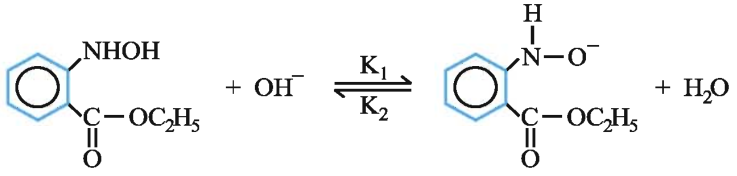
(i) $ClO^- + ClO^- \rightarrow ClO_2^- + Cl^-$ (ધીમો તબક્કો વેગનિર્ણાયક તબક્કો)

(ii) $ClO_2^- + ClO^- \rightarrow ClO_3^- + Cl^-$ (ઝડપી તબક્કો)

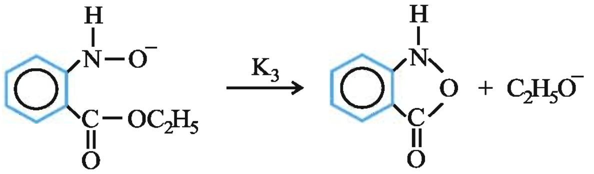
આથી પ્રક્રિયાવેગ $= K_1[ClO^-]^2$

(3) પ્રક્રિયા કે જેને માટે સ્થાયી અવસ્થા અભિધારણા વાજબી છે : ધારો કે રાસાયણિક પ્રક્રિયા એક કરતાં વધુ તબક્કામાં થાય છે અને તેનાં કેટલાક મધ્યવર્તી સંયોજનો પણ હોઈ શકે. સ્થાયી અવસ્થા અભિધારણામાં આપણે એમ ધારીએ છીએ કે મધ્યવર્તી સંયોજનો એવી રીતે પ્રક્રિયા કરે છે કે શરૂઆતના ટૂંક સમયમાં (જેને પ્રેરક (induction) સમય કહે છે ત્યારે) તેમની સાંદ્રતા શૂન્યથી સહેજ ઊંચા મૂલ્ય જેટલી ઘટે છે અને તે પ્રક્રિયાના સમયગાળા દરમિયાન લગભગ અચળ રહે છે. આથી એમ સ્વીકારી શકીએ કે આવી ક્રિયા કરી શકે (તેવા ક્રિયાશીલ) તેવા મધ્યવર્તી સંયોજનની સાંદ્રતા શૂન્ય હોય છે. આ અભિધારણાથી સંકીર્ણ અથવા જટિલ પ્રક્રિયાઓના વેગને લગતા સમીકરણો ઉપજાવી શકાય છે.

(4) પ્રક્રિયકો સાથે સંતુલનમાં હોય તેવા મધ્યવર્તી સંયોજનને સમાવતી પ્રક્રિયાઓ : ખાસ કરીને H^+ અને OH^-ને સાંકળતી પ્રક્રિયાઓમાં પુરોગામી અને પ્રતિગામી પ્રક્રિયાઓના વેગઅચળાંક ઘણા ઊંચા હોય છે અને તેમની વચ્ચે સંતુલન સ્થપાયેલ હોય છે. આ પ્રમાણે બનતું મધ્યવર્તી સંયોજન એટલી ધીમી પ્રક્રિયા કરે છે કે મધ્યવર્તીની સાંદ્રતામાં ખાસ ફેર પડતો નથી. ઉદાહરણ તરીકે લઈએ તો o-હાઇડ્રૉક્સિ એમિનોઇથાઇલ બેન્ઝોએટમાંથી મળતો $C_2H_5O^-$ આયન OH^- વડે ઉદ્દીપિત થાય છે. ક્રિયાવિધિ નીચે પ્રમાણે સૂચવેલ છે :



o-હાઇડ્રૉક્સિ એમિનો ઇથાઇલ બેન્ઝોએટ (I)



(I)

K_3નું મૂલ્ય K_1 અને K_2ના મૂલ્યો કરતાં નીચું હોય છે. આથી મધ્યવર્તી સંયોજનની સંતુલને સાંદ્રતા (I) લખતાં,

$$[I] = K_1 \frac{[\text{એસ્ટર}]\,[OH^-]}{K_2}$$

$$\text{પ્રક્રિયાવેગ} = K_3[I] = \frac{K_3K_1}{K_2}[\text{એસ્ટર}]\,[OH^-]$$

$$= K_0\,[\text{એસ્ટર}][OH^-]$$

આ દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા છે પરંતુ એકંદર અથવા કુલ પ્રક્રિયાવેગ અચળાંકમાં ત્રણેય વેગના અચળાંકોનો સમાવેશ કરે છે. આથી $K_0 = \frac{K_3K_1}{K_2}$ થશે. અહીંયા K_0ને પ્રક્રિયાનો એકંદર અથવા કુલ (over all) પ્રક્રિયાવેગ અચળાંક કહે છે. તેનું મૂલ્ય K_1, K_2 અને K_3 ત્રણેય વેગઅચળાંકોના મૂલ્યો પર આધાર રાખે છે.

સારાંશ

- રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગના અભ્યાસને રાસાયણિક ગતિકી કહે છે. તે ઉષ્માગતિશાસ્ત્ર, સંતુલન વગેરેથી સ્વતંત્ર પરંતુ પ્રક્રિયાની નીપજના પરિણામ માટે ત્રણેય સંકળાયેલા છે. રોજિંદા જીવનમાં અનેક પ્રક્રિયાઓ બને છે જેમાંની કેટલીક અતિધીમી જેમ કે યુરેનિયમની રેડિયોસક્રિયતા, કેટલીક મધ્યમ જેમ કે, ડાયનાઇટ્રોજન અને ડાયહાઇડ્રોજન ભેગાં થઈ એમોનિયા વાયુ બનવો અને અતિ ઝડપી જેવી કે પ્રબળ ઍસિડ અને પ્રબળ બેઇઝ વચ્ચેની તટસ્થીકરણ પ્રક્રિયા. દૂધનું બગડી જવું, યુરિયામાંથી એમિનો ઍસિડ બનવો વગેરે રોજિંદા જીવનમાં થતી એન્ઝાઇમ ઉદ્દીપિત પ્રક્રિયાઓ છે.
- રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો વેગ તેમની પુરોગામી અને પ્રતિગામી પ્રક્રિયાના વેગ V_f અને V_r આધારિત છે. જો $V_f > V_r$ હોય તો પુરોગામી (નીપજ r વધારે) $V_f < V_r$ હોય તો પ્રતિગામી અને $V_f = V_r$ હોય તો પ્રક્રિયા સંતુલનમાં પરિણમે છે.
- રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગને અસર કરતાં પરિબળોમાં (1) પદાર્થની અવસ્થા અને સપાટીનું ક્ષેત્રફળ (2) દ્રાવણની સાંદ્રતા (3) પ્રણાલીનું દબાણ (વાયુમય પ્રક્રિયા માટે) (4) તાપમાન (5) ઉદ્દીપકની અસર છે.

  રાસાયણિક પ્રક્રિયાનો સરેરાશ વેગ $r_{av} = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t}$ અને તેનો એકમ મોલરસેકન્ડ$^{-1}$, મોલરમિનિટ$^{-1}$ અથવા મોલરસે$^{-1}$ છે.

  આ ઉપરાંત ત્વરિત વેગ $-\frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt}$ છે, જે નક્કી કરવો મુશ્કેલ છે. સરેરાશ વેગ નક્કી કરવા માટે વિકલન અથવા સંકલન પદ્ધતિનો ઉપયોગ થાય છે.

  $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ જેવી

  $$\text{પ્રક્રિયાનો વેગ} = -\frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt}$$

  સામાન્ય પ્રક્રિયા $n_1A + n_2B = n_3C + n_4D$ માટે

  $$\text{સરેરાશ વેગ} = -\frac{1}{n_1}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{n_2}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{n_3}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{n_4}\frac{d[D]}{dt}$$

- પ્રક્રિયાનો ક્રમ કોઈ પણ પ્રક્રિયકની સાપેક્ષમાં તે પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા જે પ્રક્રિયાવેગ નક્કી કરે છે તે સાંદ્રતાનો ઘાતાંક છે. તે શૂન્ય, પ્રથમ, દ્વિતીય અને તૃતીય ક્રમની હોઈ શકે છે. તૃતીય અને વધુ ક્રમવાળી જટિલ પ્રક્રિયાઓ હોવાથી અભ્યાસમાં સમાવેશ કરતાં નથી. બીજો પર્યાય આણ્વિકતા છે. પ્રક્રિયકના પરમાણુ, આયન અથવા અણુની સંખ્યા જે પ્રારંભિક પ્રક્રિયામાં ભાગ લે છે અને એકસાથે અથડામણ અનુભવે છે. જેને પરિણામે પ્રક્રિયા

પરિણમે છે તેને પ્રક્રિયાની આણ્વિકતા કહે છે. પ્રક્રિયાક્રમ (n) અને તેનો વેગઅચળાંક Kને નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય :

પ્રક્રિયાક્રમ (n)	વેગઅચળાંક (K)ના એકમ
0	મોલલિટર$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$
1	સેકન્ડ$^{-1}$
2	(મોલલિટર$^{-1}$)$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$
n	(મોલલિટર$^{-1}$)$^{n-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$

- સંકલિત વેગનો નિયમ પ્રાયોગિક અભ્યાસની દૃષ્ટિએ વધુ સરળ અને ઉપયોગી છે. શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટે વેગઅચળાંક $K = \frac{[R]_0 - [R]_t}{t}$ થશે. પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે $K = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{[R]_0}{[R]_t}$ થશે. આ બંને ક્રમના વેગઅચળાંકના સમીકરણો એકમમાં દર્શાવ્યા પ્રમાણે ઉપજાવી શકાય.
- આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા એવી હોય છે જેમાં બે અણુની સાંદ્રતા બદલાતી હોય, તેથી દ્વિઆણ્વિક બને પરંતુ પ્રાયોગિક પરિણામો પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાને સંતોષે. આથી તેમને આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા કહે છે. દા.ત., મિથાઇલ એસિટેટના પાણી સાથેના જળવિભાજનથી મળતા મિથેનોલ અને ઇથેનોઇક ઍસિડની પ્રક્રિયા પ્રથમ અને શૂન્ય ક્રમની કેટલીક લાક્ષણિકતાઓ નીચેના કોષ્ટકમાં દર્શાવેલ છે.

પ્રક્રિયા ક્રમ	પ્રક્રિયાનો પ્રકાર	વિકલિત વેગ નિયમ	સંકલિત વેગ નિયમ	સીધી રેખા આલેખ	અર્ધઆયુષ્ય	Kના એકમો
0	$R \rightarrow P$	$-d[R]/dt = K$	$Kt = [R]_0 - [R]_t$	[R]વિરુદ્ધ t	$[R]_0 / 2K$	સાંદ્રતા સમય$^{-1}$ અથવા મોલર સે$^{-1}$
1	$R \rightarrow P$	$-d[R]/dt = K[R]$	$[R] = [R]_0 e^{-Kt}$ અથવા $Kt = \ln[R]_0 / [R]_t$	ln[R] વિરુદ્ધ t	ln 2/K	સમય$^{-1}$ અથવા સેકન્ડ$^{-1}$

- પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરવાની પદ્ધતિઓમાં (1) સંકલિત વેગ સમીકરણ પદ્ધતિ અથવા આલેખ પદ્ધતિ (2) ઓસ્વાલ્ડની વિલગન પદ્ધતિ (3) અર્ધઆયુષ્ય સમય વગેરે છે.

  પ્રક્રિયાવેગને સાંકળતું આર્હેનિયસ સમીકરણ $K = Ae^{-E_a/RT}$ અથવા

  $\log_{10} K = \log_{10} A - \frac{E_a}{2.303\, R} \cdot \frac{1}{T}$ લખી શકાય.

- ઉપરના સમીકરણમાં K = વેગઅચળાંક, A = આર્હેનિયસ અચળાંક, E_a = સક્રિયકરણ ઊર્જા અને T કેલ્વિનમાં તાપમાન છે. આ સમીકરણ પ્રમાણે $\log K \rightarrow \frac{1}{T}$નો આલેખ દોરતાં ઢાળ પરથી E_aનું મૂલ્ય અને આંતર્છેદ પરથી Aનું મૂલ્ય નક્કી કરી શકાય. 300 થી 310 K તાપમાનના ગાળા દરમિયાન પ્રક્રિયાનો વેગ સામાન્ય રીતે બમણો થાય છે.
- આર્હેનિયસના સિદ્ધાંત પ્રમાણે પ્રક્રિયા જ્યારે પૂરતી ઊર્જા મેળવી સ્થિતિજ ઊર્જાનું મૂલ્ય એવી રીતે વધારે કે જેથી ઊર્જા અંતરાય ઓળંગાય અને પ્રક્રિયા નીપજમાં પરિણમે. આમ, અણુઓ સક્રિય થવા માટે દેહલી ઊર્જા મેળવી સક્રિય અવસ્થાએ પહોંચે છે, જે અસ્થાયી હોવાને કારણે નીપજમાં ફેરવાય છે.

- આ ઉપરાંત અન્ય એક સિદ્ધાંત અથડામણનો સિદ્ધાંત છે. તેમાં અણુઓને સખત ગોળાઓ કલ્પવામાં આવ્યાં છે. કોઈ પણ અણુઓ અથડામણ કરી તે પ્રક્રિયામાં પરિણમે તે માટે જરૂરી પરિસ્થિતિઓ નીચે પ્રમાણે છે :

  (1) પ્રક્રિયક અણુઓ વચ્ચે અથડામણ અથવા સંઘાત થવો જરૂરી છે.

  (2) અથડામણ અનુભવતા દરેક અણુને યોગ્ય ઊર્જા હોવી જરૂરી છે, જેને દેહલી ઊર્જા કહે છે.

  (3) પ્રક્રિયક અણુઓની અથડામણ અથવા સંઘાત યોગ્ય દિશામાંથી (દિક્‌વિન્યાસ) થવો જોઈએ.

  (4) સફળ અથડામણ અથવા સંઘાત અનુભવતા અણુઓ જ નીપજ અણુમાં ફેરવાય છે.

  ઉષ્માશોષક પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયક અણુઓની કુલ સ્થિતિજ ઊર્જા નીપજ અણુઓની કુલ સ્થિતિજ ઊર્જા કરતાં ઓછી હોય છે માટે ΔHનું મૂલ્ય ધન મળે છે એટલે ઉષ્મા શોષે છે. ઉષ્માક્ષેપક પ્રક્રિયામાં પ્રક્રિયક અણુઓની કુલ સ્થિતિજ ઊર્જા નીપજ અણુઓની કુલ સ્થિતિજ ઊર્જા કરતાં વધારે હોય છે. તેથી ΔHનું મૂલ્ય ઋણ મળે છે અથવા ઉષ્મા મુક્ત થાય છે.

- અથડામણના સિદ્ધાંતને નીચે પ્રમાણે દર્શાવી શકાય.

  વેગ $= pZ_{AB}e^{-E_a/RT}$ જ્યાં, Z = અથડામણ આવૃત્તિ અવયવ છે અને p = અથડામણની સંભાવ્યતા (probabilily) છે. આવૃત્તિ અવયવ Z અને આર્હેનિયસ અચળાંક A સમાન અર્થ ધરાવે છે. ઉદ્દીપકની હાજરીને કારણે પ્રક્રિયાનો વેગ વધે છે, જે અધિશોષણના સિદ્ધાંતને આધારે સમજી શકાય.

- પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરવામાં જુદા જુદા વિકલ્પો શક્ય હોય છે. જેમ કે,

  પ્રક્રિયક Aમાંથી મધ્યસ્થ સંયોજન I બને અને ત્યારબાદ નીપજ B બને. આવી પ્રક્રિયા એક કરતાં વધુ તબક્કામાં થતી હોય તો સૌથી ધીમો તબક્કો પ્રક્રિયા માટે વેગ નિર્ણિત બને છે. આ ઉપરાંત સ્થાયી અવસ્થાની ધારણા કરવામાં આવે છે જેમાં પ્રક્રિયક શરૂઆતના ટૂંકા સમયમાં એટલે કે પ્રેરક સમયમાં મધ્યવર્તી સંયોજનોની સાંદ્રતા વધે છે અને ત્યારબાદ તેની સાંદ્રતા શૂન્ય થઈ નીપજની સાંદ્રતા મહત્તમ બને છે. આ પ્રકારની સમજૂતીઓના આધારે રાસાયણિક પ્રક્રિયાની ક્રિયાવિધિ સમજાવી શકાય છે, જેનાં ઉદાહરણો એકમમાં સમાવિષ્ટ કરેલાં છે.

સ્વાધ્યાય

1. આપેલા બહુવિકલ્પોમાંથી યોગ્ય વિકલ્પ પસંદ કરો :

(1) ઝડપી પ્રક્રિયાઓ માટે સમયનો કયો એકમ પસંદ કરવામાં આવે છે ?

(A) દિવસ (B) સેકન્ડ (C) વર્ષ (D) નેનો સેકન્ડ

(2) પ્રક્રિયાનું તાપમાન વધારતાં પ્રક્રિયાવેગ વધે છે, કારણ કે ....

(A) ઊર્જા અવરોધ ઘટે છે.

(B) દેહલી ઊર્જા વધે છે.

(C) સક્રિયકરણ શક્તિ વધે છે.

(D) અસરકારક અથડામણ પામતાં અણુઓની સંખ્યા વધે છે.

(3) પ્રક્રિયા $n_1A + n_2B \rightarrow$ નીપજો માટે વેગ $= K[A]^3[B]^0$ છે. Aની સાંદ્રતા બમણી અને Bની સાંદ્રતા અડધી કરતાં પ્રક્રિયાવેગ ....

(A) ચારગણો વધે છે. (B) આઠગણો વધે છે.

(C) બમણો થાય છે. (D) દસગણો થાય છે.

(4) પ્રક્રિયાની તત્ત્વયોગમિતિ નીચેનામાંથી શેનું સૂચન કરે છે ?

(A) પ્રક્રિયાક્રમ

(B) પ્રક્રિયાની કાર્યપ્રણાલી

(C) પ્રક્રિયામાં બનતાં મધ્યસ્થ સંયોજનોની સંખ્યા

(D) પ્રક્રિયકો અને નીપજોની સાપેક્ષ મોલ સંખ્યા

(5) પ્રક્રિયાવેગનો SI એકમ કયો છે ?

(A) મોલ સેકન્ડ$^{-1}$ (B) મોલ મીટર$^{-3}$ સેકન્ડ$^{-1}$

(C) મોલ સેમી$^{-1}$ સેકન્ડ$^{-1}$ (D) મોલ લિટર$^{-1}$

(6) પ્રક્રિયાનો ક્રમ 'n' હોય તો તેના વેગઅચળાંકનો એકમ કયો થશે ?

(A) લિટર^{n} મોલ$^{-n^2}$ સેકન્ડ$^{-1}$ (B) (મોલ લિટર$^{-1}$)$^{n-1}$ • સેકન્ડ$^{-1}$

(C) $\left(\frac{\text{લિટર}}{\text{મોલ}}\right)^{n-1}$ સેકન્ડ$^{\frac{-1}{n}}$ (D) મોલ^{n} લિટર$^{-n}$સેકન્ડ$^{-1}$

(7) પ્રક્રિયાના અર્ધપ્રક્રિયા સમય અને $[R]_0$ વચ્ચેનો સંબંધ $t_{1/2} \propto \frac{1}{[R]_0^{n-1}}$ હોય તો પ્રક્રિયા કયા ક્રમની હશે ?

(A) $\frac{n-2}{2}$ (B) n–1 (C) $\frac{1}{n-1}$ (D) n

(8) નીચેની પ્રક્રિયાઓના પ્રક્રિયાક્રમ અનુક્રમે......

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xrightarrow{hv} 2HCl(g)$$

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$$

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

(A) 2, 2, 2 (B) 0, 2, 2 (C) 0, 1.5, 2 (D) 2, 1.5, 2

(9) જો પ્રક્રિયામાં બે પ્રક્રિયકો ભાગ લેતા હોય તો, નીચેના પૈકી તે પ્રક્રિયા કદાપિ હોઈ શકે નહિ.

(A) પ્રથમ ક્રમની (B) દ્વિતીય ક્રમની (C) એકઆણ્વિય (D) દ્વિઆણ્વિય

(10) પ્રક્રિયાનો વેગ નીચેનામાંથી કયા પરિબળ પર આધાર રાખે છે ?

(A) પ્રક્રિયકના આણ્વિયદળ પર (B) પ્રક્રિયકના પરમાણ્વિયદળ પર

(C) પ્રક્રિયકના તુલ્યભાર પર (D) પ્રક્રિયકના સક્રિય જથ્થા પર

(11) $-\frac{1}{2}\frac{d[N_2O_5]}{dt}$ પદ શું સૂચવે છે ?

(A) N_2O_5નો ઉત્પાદન થવાનો દર (B) N_2O_5નો વિઘટન થવાનો દર

(C) પ્રક્રિયાનો ક્રમ (D) પ્રક્રિયકની આણ્વિયતા

(12) આર્હેનિયસ વેગઅચળાંક સમીકરણ અંગે નીચેનામાંથી કયું વિધાન ખોટું છે ?

(A) તે K અને T વચ્ચેનો જથ્થાત્મક ખ્યાલ આપે છે.

(B) T વધે તેમ K વધે છે અને A ઘટે છે.

(C) E_a વધે તેમ K વધે છે.

(D) જો $E_a = 0$ હોય તો K = A થાય છે.

(13) પ્રક્રિયાક્રમ અને આણ્વિયતા અંગે નીચેનામાંથી કયું વિધાન ખોટું છે ?

(A) આણ્વિયતા સૈદ્ધાંતિક તારવણી છે જ્યારે પ્રક્રિયાક્રમ પ્રાયોગિક તારવણી છે.

(B) આણ્વિયતાનું મૂલ્ય ધન પૂર્ણાંક હોય છે જ્યારે પ્રક્રિયાક્રમનું મૂલ્ય ધન, ઋણ કે શૂન્ય હોઈ શકે છે.

(C) આણ્વિયતા પ્રક્રિયાની કાર્યપ્રણાલી સમજાવે છે, જ્યારે પ્રક્રિયાક્રમ કાર્યપ્રણાલી અંગે કોઈ માહિતી આપતું નથી.

(D) પ્રારંભિક પ્રક્રિયા માટે પ્રક્રિયાક્રમ અને આણ્વિયતા સમાન હોય છે.

(14) કઈ પ્રારંભિક પ્રક્રિયાઓ માટે પ્રક્રિયાક્રમ અને આણ્વિયતા સમાન હશે ?

(A) એકઆણ્વિય અને દ્વિઆણ્વિય (B) દ્વિઆણ્વિય અને ત્રિઆણ્વિય

(C) એકઆણ્વિય અને ત્રિઆણ્વિય (D) બધી જ આણ્વિય પ્રક્રિયાઓ

(15) નીચેનામાંથી કયો ગાણિતિક સંબંધ સાચો છે ?

(A) શૂન્ય ક્રમ માટે $\left(t_{1/2} \times K\right) = \frac{[R]_0}{2}$ (B) 0.5 ક્રમ માટે $\left(t_{1/2} \times K\right) \propto \sqrt{[R]_0}$

(C) પ્રથમ ક્રમ માટે $\left(t_{1/2} \times K\right) = 0.693$ (D) અહીંયા આપેલા ત્રણેય સંબંધો સાચા છે.

(16) પ્રક્રિયાવેગના પદની પૂર્વે ઋણ નિશાની શું સૂચવે છે ?

(A) સમય સાથે પ્રક્રિયાની ગતિશક્તિ ઘટે છે.

(B) સમય સાથે પ્રક્રિયાનો ઊર્જા અવરોધ ઘટે છે.

(C) પ્રક્રિયાની સક્રિયકરણ શક્તિ સમય સાથે ઘટે છે.

(D) સમય સાથે પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતા ઘટે છે.

(17) પ્રક્રિયાનું તાપમાન 300 થી 310 K તાપમાન વધારતાં પ્રક્રિયાવેગનું મૂલ્ય લગભગ બમણું થાય છે, કારણ કે .....

(A) ગતિજ ઊર્જા બમણી થાય છે.

(B) અસરકારક અણુઓનો અથડામણ અંશ લગભગ બમણો થાય છે.

(C) અણુ અથડામણ સંખ્યા વધે છે.

(D) સક્રિયકરણ શક્તિ ઘટે છે.

(18) સક્રિયકરણ શક્તિનું ખૂબ જ ઊંચુ મૂલ્ય ધરાવતી પ્રક્રિયાઓ સામાન્ય રીતે .... હોય છે.

(A) ખૂબ જ ધીમી (B) ખૂબ જ ઝડપી (C) સ્વયંભૂ (D) મધ્યમ ઝડપી

(19) પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાનો $K = 10^{-3}$ મિનિટ$^{-1}$ છે. તેનો $t_{1/2}$ = ...

(A) 3300 મિનિટ (B) 2000 મિનિટ

(C) 1500 મિનિટ (D) ત્રણમાંથી એક પણ નહિ.

(20) અથડામણ સિદ્ધાંત સામાન્ય રીતે કઈ પ્રક્રિયા માટે વધુ સંતોષકારક હોય છે ?

(A) પ્રથમ ક્રમની (B) દ્વિતીય ક્રમની (C) શૂન્ય ક્રમની (D) કોઈ પણ ક્રમની

(21) પ્રક્રિયા $A \rightarrow B$માં પ્રક્રિયક Aની સાંદ્રતા બમણી કરતાં પ્રક્રિયાવેગ 1.59 ગણો વધે છે, તો પ્રક્રિયાક્રમ કયો હશે ?

(A) $\frac{2}{3}$ (B) $\frac{3}{2}$ (C) $(1.59)^2$ (D) 1.59

(22) શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા એટલે ....

(A) શૂન્ય કેલ્વિન તાપમાને થતી પ્રક્રિયા.

(B) પ્રક્રિયાવેગનું મૂલ્ય શૂન્ય હોય છે.

(C) એવી પ્રક્રિયા કે જેમાં પ્રક્રિયકો રાસાયણિક પ્રક્રિયામાં ભાગ લેતા નથી.

(D) પ્રક્રિયાવેગ અને વેગઅચળાંક સમાન હોય.

(23) નીચેનામાંથી કઈ પ્રક્રિયા પ્રમાણમાં સૌથી ધીમી હશે ?

(A) યુરેઝ ઉત્સેચકની હાજરીમાં યુરિયાનું વિઘટન

(B) નિરોધકોની હાજરીમાં લોખંડ પર કાટ લાગવો.

(C) આકાશમાં વીજળી ત્યારે N_2 અને O_2 વાયુઓનું સંયોજાવું

(D) ઉદ્દીપકની હાજરીમાં પ્રતિગામી પ્રક્રિયાનો વેગ

(24) નીચેનામાંથી સમયનો કયો એકમ ધરાવતી પ્રક્રિયા સૌથી ઝડપી હશે ?

(A) ફેમટો સેકન્ડ (B) નેનો સેકન્ડ (C) પિકો સેકન્ડ (D) માઇક્રો સેકન્ડ

(25) રાસાયણિક ગતિકીમાં શેનો અભ્યાસ કરવામાં આવે છે ?

(A) અણુઓની બંધારણ રચના

(B) પ્રક્રિયા થશે કે નહિ તેની શક્યતા

(C) પ્રક્રિયકોનું કઈ નીપજમાં રૂપાંતર થશે ?

(D) રાસાયણિક અને ભૌતિક ફેરફારોના પ્રક્રિયાવેગનો અભ્યાસ

(26) પ્રારંભિક પ્રક્રિયા $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow$ નીપજો. દબાણ ત્રણગણું વધારવામાં આવે તો પ્રક્રિયા-વેગ ....

(A) 3 ગણો વધશે. (B) 9 ગણો વધશે. (C) 18 ગણો વધશે. (D) 27 ગણો વધશે.

(27) સક્રાંતિ અવસ્થા સિદ્ધાંત મુજબ પ્રક્રિયાને નીચેનામાંથી કયા તબક્કામાંથી પસાર થતી દર્શાવી શકાય ?

(A) પ્રક્રિયકો $\rightarrow$ નીપજો $\rightarrow$ સક્રિયકૃત સંકીર્ણ

(B) પ્રક્રિયકો $\rightarrow$ નીપજો

(C) પ્રક્રિયકો $\rightleftharpoons$ સક્રિયકૃત સંકીર્ણ $\rightarrow$ નીપજો

(D) પ્રક્રિયકો $\rightarrow$ સક્રિયકૃત સંકીર્ણ નીપજો $\rightarrow$ સક્રિયકૃત સંકીર્ણ $\rightarrow$ નીપજો

(28) પ્રારંભિક પ્રક્રિયા માટે નીચેનામાંથી કયો સંબંધ સાચો છે ?

(A) પ્રક્રિયાક્રમ $>$ આણ્વિકતા (B) પ્રક્રિયાક્રમ $\neq$ આણ્વિકતા

(C) પ્રક્રિયાક્રમ $=$ આણ્વિકતા (D) પ્રક્રિયાક્રમ $<$ આણ્વિકતા

(29) અથડામણ સિદ્ધાંત અનુસાર પ્રક્રિયાવેગ કોને આધિન છે ?

(A) પ્રક્રિયકોની અણુ-અથડામણની સંખ્યા પર

(B) પ્રક્રિયકો અને સક્રિયકૃત સંકીર્ણ વચ્ચે અથડામણની સંખ્યા પર

(C) પ્રક્રિયકો અને નીપજોના અણુઓ વચ્ચેના સંઘાત દર પર

(D) પ્રક્રિયકોની અસરકારક અણુ-અથડામણની સંખ્યા પર

(30) પ્રક્રિયાવેગ અચળાંક પર તાપમાનની અસર કયા વૈજ્ઞાનિકે સમજાવેલ છે ?

(A) ફેરાડે (B) વાગ અને ગુલ્બર્ગ

(C) લ-શૅટેલિયર (D) આર્હેનિયસ

2. નીચેના પ્રશ્નોના ટૂંકમાં ઉત્તર લખો :

(1) ઉષ્માગતિશાસ્ત્રની મર્યાદા જણાવો.

(2) તાપમાન વધારતાં પ્રક્રિયાનો વેગ શા માટે વધે છે ?

(3) કોલસાના ટુકડા કરતાં કોલસાનો ભૂકો ઝડપથી સળગે છે. શા માટે ?

(4) રાસાયણિક પ્રક્રિયાવેગ કોને કહેવાય ?

(5) પ્રક્રિયા $R \rightarrow P$ માટે ત્વરિત વેગનું ગાણિતીય સ્વરૂપ દર્શાવો.

(6) વિશિષ્ટ વેગઅચળાંક કોને કહેવાય ?

(7) પ્રક્રિયાક્રમની વ્યાખ્યા લખો.

(8) યોગ્ય ઉદ્દીપકના ઉપયોગથી પ્રક્રિયા ઝડપી બને છે ? શા માટે ?

(9) શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા માટેના વેગ અચળાંકનો એકમ લખો.

(10) પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાના વેગઅચળાંકનું સમીકરણ લખો.

(11) આણ્વિકતા કોને કહેવાય ?

(12) આર્હેનિયસ સમીકરણ લખો.

(13) $\log K$ વિરુદ્ધ $\frac{1}{T}$ ના આલેખમાં મળતા ઢાળનું મૂલ્ય જણાવો.

(14) અથડામણ સિદ્ધાંત એટલે શું ? સમજાવો.

(15) અર્ધપ્રક્રિયા સમય સમજાવો. તેનો K સાથેનો સંબંધ પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે જણાવો.

(16) સક્રિયકરણ ઊર્જાની વ્યાખ્યા આપો.

(17) દેહલી ઊર્જા એટલે શું ? તેની શી જરૂરિયાત છે ?

(18) તાપમાનમાં 10^0નો વધારો કરવાથી પ્રક્રિયાવેગ અચળાંક કેટલા ગણો વધે છે ?

(19) અતિધીમી અને અતિઝડપી પ્રક્રિયાના ઉદાહરણ આપો.

(20) $H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$ પ્રક્રિયા માટે પ્રક્રિયાવેગનું સમીકરણ લખો.

3. નીચેના પ્રશ્નોના વિગતવાર ઉત્તર લખો :

(1) રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગને અસર કરતાં પરિબળો જણાવો.

(2) એક દ્વિતીય ક્રમની પ્રક્રિયા કોઈ પ્રક્રિયકની સાપેક્ષમાં છે. જો આ પ્રક્રિયકની સાંદ્રતાને (i) બમણી અને (ii) અડધી કરીએ તો વેગઅચળાંક કેવી રીતે બદલાશે ?

(3) રાસાયણિક પ્રક્રિયાના વેગઅચળાંક પર તાપમાનની અસર સમજાવો.

(4) આર્હેનિયસ સમીકરણ લખો. તેમાં સમાયેલાં પદો સમજાવો.

(5) અથડામણ સિદ્ધાંતના અગત્યના મુદ્દાઓ લખો.

(6) વ્યાખ્યાઓ આપો : (i) પ્રક્રિયાક્રમ (ii) આણ્વિકતા

(7) પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાના વેગઅચળાંકનું સમીકરણ ઉપજાવો.

(8) પ્રક્રિયાક્રમ નક્કી કરવાની આલેખ પદ્ધતિ સમજાવો.

(9) પ્રક્રિયાના ઊર્જા અવરોધની માહિતી આપો અને અગત્ય સમજાવો.

(10) પ્રક્રિયાનો ક્રમ નક્કી કરવાની ઓસ્વાલ્ડની વિલગન પદ્ધતિ વર્ણવો.

(11) પર્યાયો સમજાવો : અર્ધપ્રક્રિયા સમય અને સક્રિયકરણ ઊર્જા

(12) પ્રક્રિયકોની સાંદ્રતાની પ્રક્રિયાવેગ પર થતી અસર સમજાવો.

(13) ઉદ્દીપકની પ્રક્રિયાવેગ પર થતી અસર સમજાવો.

(14) ત્વરિત વેગ નક્કી કરવાની રીત સમજાવો.

(15) સ્થાયી અવસ્થા અને મધ્યવર્તી સંયોજનો એટલે શું ?

4. નીચેના દાખલા ગણો :

(1) પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$માં N_2O_5ની મૂળ સાંદ્રતા 318 K તાપમાને 1.24×10^{-2} મોલલિટર$^{-1}$ છે. 1 કલાક પછી N_2O_5ની સાંદ્રતા ઘટીને 0.20×10^{-2} મોલલિટર$^{-1}$ થાય છે. આ તાપમાને આપેલી પ્રક્રિયાનો વેગ અચળાંક ગણો.

(2) પ્રથમ ક્રમની એક પ્રક્રિયાનો વેગ અચળાંક 1.20×10^{-3} સેકન્ડ$^{-1}$ છે. 5 ગ્રામ પ્રક્રિયકમાંથી 3 ગ્રામ પ્રક્રિયક થવા માટે કેટલો સમય લાગશે ?

(3) SO_2Cl_2ના વિઘટન દરમિયાન તેની સાંદ્રતા 60 મિનિટમાં મૂળ સાંદ્રતાથી અડધી થાય છે. આ પ્રક્રિયાનો વેગઅચળાંક કેટલો હશે ?

(4) એક આભાસી પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયામાં નીચેનાં પરિણામો મળ્યાં છે :

સમય (સેકન્ડ)	0	30	60	90
પ્રક્રિયકની સાંદ્રતા મોલલિટર$^{-1}$	0.551	0.312	0.173	0.085

(i) 30 અને 60 સેકન્ડ વચ્ચેનો પ્રક્રિયાનો સરેરાશ વેગ ગણો.

(ii) આ પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાનો વેગઅચળાંક ગણો.

(5) પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા માટે સાબિત કરો કે 99 % પ્રક્રિયા પૂર્ણ થવા માટે લાગતો સમય 90 % પ્રક્રિયા પૂર્ણ થવા માટે લાગતાં સમય કરતાં બમણો હોય છે.

(6) સુક્રોઝ ઍસિડમય દ્રાવણમાં ગ્લુકોઝ અને ફ્રુકટોઝમાં રૂપાંતર પામે છે. જે પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયા છે. આ પ્રક્રિયાનો અર્ધઆયુષ્ય સમય $t_{1/2}$ = 3.0 કલાક છે. 9 કલાક પછી મળતી સાંદ્રતા મૂળ સાંદ્રતા કરતાં કેટલા ગણી ઓછી થશે ?

(7) પ્લેટિનમ સપાટી પર NH_3નું વિઘટન શૂન્ય ક્રમની પ્રક્રિયા છે. જો K = 2.5×10^{-4} Ms^{-1} હોય તો N_2 અને H_2ના ઉત્પાદનનો વેગ કેટલો હશે ?

(8) જો પ્રક્રિયાનો વેગ 298 Kથી 308 K તાપમાન વધારતાં બમણો થાય છે તો પ્રક્રિયાની સક્રિયકરણ ઊર્જા ગણો.

(9) ^{14}Cનો અર્ધઆયુષ્ય સમય 5370 વર્ષ છે. એક મૃત ઝાડના નમૂનામાં ^{14}Cનું પ્રમાણ જીવંત ઝાડની સરખામણીમાં 60 % જણાયું છે, નમૂનાનું આયુષ્ય ગણો.

(10) કેન્દ્રિય સ્ફોટનને લીધે બનતા રેડિયોસક્રિય ^{90}Srનો અર્ધઆયુષ્ય સમય 28.1 વર્ષ છે. આ સમયે જન્મેલા બાળકના શરીરમાં 1μg (10^{-6}ગ્રામ) ^{90}Sr જણાયું છે, તો આ બાળકની ઉંમર (a) 20 વર્ષ (b) 70 વર્ષ થશે ત્યારે તેના શરીરમાં કેટલું ^{90}Sr રહ્યું હશે ? (^{90}Sr બીજી કોઈ રીતે લુપ્ત થતું નથી.)

(11) એક પ્રક્રિયાનો વેગઅચળાંક 300 K તાપમાને 2×10^{-3} મિનિટ$^{-1}$ છે. તાપમાનમાં 20 Kનો વધારો કરવાથી તેનું મૂલ્ય ત્રણ ગણું થાય છે; તો તે પ્રક્રિયાની સક્રિયકરણ ઊર્જા ગણો. 310 K તાપમાને તેના વેગઅચળાંકનું મૂલ્ય કેટલું હશે ?

(12) એક પ્રક્રિયા R → Pમાં જુદા જુદા સમયે (t) મળેલી સાંદ્રતા (M) નીચેના કોષ્ટકમાં દર્શાવી છે. પ્રક્રિયાનો સરેરાશ વેગ r_{av} ગણો.

સમય (સેકન્ડ)	0	5	10	20	30
સાંદ્રતા (M)	160×10^{-3}	80×10^{-3}	40×10^{-3}	10×10^{-3}	3.5×10^{-3}

(13) એક પ્રથમ ક્રમની પ્રક્રિયાનો વેગઅચળાંક 70 સેકન્ડ$^{-1}$ છે. પ્રક્રિયકની મૂળ સાંદ્રતામાંથી $\frac{1}{18}$ ભાગ સાંદ્રતા થતાં કેટલો સમય લાગશે ?

(14) હાઇડ્રોકાર્બનના વિઘટનનો વેગ અચળાંક 550 K તાપમાને 2.428×10^{-5} સેકન્ડ$^{-1}$ છે. જો તેની સક્રિયકરણ શક્તિ 197.7 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ હોય તો આર્હેનિયસ અચળાંકની ગણતરી કરો.

(15) પ્રક્રિયક Aનું તેની નીપજમાં વિઘટનની પ્રક્રિયા વેગઅચળાંક 4.5×10^3 સેકન્ડ$^{-1}$ 283 K તાપમાને દર્શાવે છે અને સક્રિયકરણ ઊર્જા 60 કિલો જૂલ મોલ$^{-1}$ મળે છે. કયા તાપમાને વેગઅચળાંક Kનું મૂલ્ય 3×10^4 સેકન્ડ$^{-1}$ થશે ?