

आंकिक प्रश्न बैंक

1. ठोस अवस्था [SOLID STATE]

रिक्तियों की संख्या – hcp / ccp क्रिस्टल तंत्रों में यदि अवयवी कणों की संख्या N हो तो –

Location of Octahedral Voids = Body centre + Edge centre

$$\text{No of Octahedral Voids} = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 ; \quad \text{No of constituent particles} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

No of Octahedral Voids = No of atom in unit cell

Location of Tetrahedral Voids = 2 V_T at each body diagonal of fcc

$$\text{No of constituent particles} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 ; \quad \text{No of Tetrahedral Voids} = 8 \times 1 = 8$$

No of Tetrahedral Voids = 2 x No of atom per unit cell [$V_T = 2 \times O_V$]

अतः अष्टफलकीय रिक्तियों की संख्या = N , चतुष्फलकीय रिक्तियों की संख्या = 2N , कुल रिक्तियों की संख्या = 3N

आंकिक प्रश्न : एक आयनिक यौगिक दो तत्व X व Y से बना है तत्व Y के परमाणु (ऋणायन) ccp जालक बनाते हैं तथा तत्व X (धनायन) जो सभी अष्टफलकीय रिक्तियों को ढकता है तो यौगिक का सूत्र ज्ञात कीजिए।

Y (anion) ccp that present = corner + face centred $Y = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ X (cation) at O_V = body centred + edge centred $X = 1 \times 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ $X : Y = 4 : 4 = 1 : 1$ hence formula = XY	Let No of Y atom = n No of octahedral void = n No of X atom = n $X : Y = n : n = 1 : 1$ hence formula = XY
--	---

आंकिक प्रश्न : एक यौगिक दो तत्वों से बना है जिसमें तत्व B के परमाणु ccp जालक बनाते हैं तथा तत्व A जो चतुष्फलकीय रिक्तियों के $\frac{2}{3}$ भाग को घेरता है तो यौगिक का सूत्र ज्ञात कीजिए।

B atom in ccp, that present = corner + face centred $B = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ A atom at $\frac{2}{3}$ of tetrahedral void ; $V_T = 8$ in ccp $A = 8 \times \frac{2}{3} = \frac{16}{3}$ $A : B = \frac{16}{3} : 4 = 4 : 3$ hence formula = A_4B_3	Let No of B atom = n No of tetrahedral void = $2 \times n$ No of A atom = $\frac{2}{3} \times 2n = \frac{4n}{3}$ $A : B = \frac{4n}{3} : n = 4 : 3$ hence formula = A_4B_3
--	---

आंकिक प्रश्न : एक यौगिक दो तत्वों से बना है जिसमें तत्व Y के परमाणु ccp जालक बनाते हैं तथा तत्व X जो चतुष्फलकीय रिक्तियों के $\frac{1}{3}$ भाग को घेरता है तो यौगिक का सूत्र ज्ञात कीजिए।

Let No of Y atom = n

No of tetrahedral void = $2 \times n = 2n$

No of X atom = $\frac{1}{3} \times 2n = \frac{2n}{3}$ $X : Y = \frac{2n}{3} : 2n = 1 : 3$ hence formula = XY_3

संकुलन क्षमता (PE) –

क्रिस्टल में कुल उपलब्ध स्थान का वह प्रतिशत भाग जो अवयवी कणों द्वारा संपूरित या धारित होता है।

(संकुलन क्षमता का सूत्र = एकक कोष्ठिका के कणों द्वारा संपूरित कुल आयतन $\times 100$ / एकक कोष्ठिका का कुल आयतन)

1. (scc) सरल घनीय जालक संरचनाओं में संकुलन दक्षता –

• सरल घनीय एकक SCC में कुल कणों की संख्या : $8 \times \frac{1}{8} = 1$ कण

• एक कण/गोले का आयतन = $\frac{4}{3} \pi r^3$

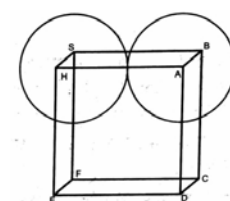
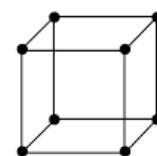
• कणों का कुल आयतन = $1 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi r^3$

• एकक का आयतन = a^3

• संकुलन क्षमता = $\frac{\text{total volume of particles}}{\text{volume of Unit cell}} \times 100$
 $= \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} \times 100$

यदि एकक की एक भूजा = a
 कण या गोले की त्रिज्या = r

एकक की भूजा a तथा त्रिज्या r में संबंध
 चित्रानुसार फलक ABCD से
 $a = r + r = 2r$



चित्र (28) सरल घनीय संरचना में संकुलन दक्षता का परिकलन

$$= \frac{4/3 \pi r^3}{(2r)^3} \times 100$$

$$\bullet \text{ संकुलन दक्षता} = \pi \times 100/6 = \frac{1100}{21} = 52.4 \%$$

2. (bcc) काय केन्द्रित/अन्तः केन्द्रित घनीय संरचनाओं में संकुलन दक्षता –

$$\bullet \text{ काय केन्द्रित एकक bcc में कणों की संख्या} = 8 \times \frac{1}{8} + \text{एकक के केन्द्र में } 1 \times 1 = 2 \text{ कण}$$

$$\bullet \text{ एक कण/गोले का आयतन} = 4/3 \pi r^3$$

$$\bullet \text{ कणों का कुल आयतन} = 2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 8/3 \pi r^3$$

$$\bullet \text{ एकक का आयतन} = a^3$$

$$\bullet \text{ संकुलन क्षमता} = \frac{\text{दो गोलों का कुल आयतन}}{\text{सम्पूर्ण एकक कोष्ठिका का आयतन}} \times 100$$

$$\bullet \text{ संकुलन दक्षता} = \frac{8/3 \pi r^3}{a^3} \times 100$$

$$= \frac{8/3 \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} \times 100$$

$$\bullet \text{ संकुलन दक्षता} = \pi \sqrt{3} \times 100/8 = \frac{1100 \times \sqrt{3}}{28} = 68\%$$

एकक की भूजा a तथा त्रिज्या r में संबंध

चित्रानुसार ΔDEF से

$$DF^2 = DE^2 + EF^2$$

$$b^2 = a^2 + a^2$$

$$b^2 = 2a^2$$

चित्रानुसार ΔADF

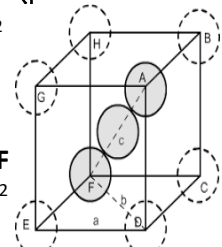
$$AF^2 = AD^2 + DF^2$$

$$c^2 = a^2 + 2a^2$$

$$c^2 = 3a^2$$

$$c = \sqrt{3}a \quad (\text{if } c = 4r)$$

$$4r = \sqrt{3}a ; \quad a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$



3. hcp & ccp संरचनाओं में संकुलन दक्षता –

$$\bullet \text{ फलक केन्द्रित घनीय एकक fcc में कणों की संख्या : कोनों पर } 8 \times \frac{1}{8} + \text{फलक के केन्द्र में } 6 \times \frac{1}{2} = 1+3 = 4 \text{ कण}$$

$$\bullet \text{ एक कण/गोले का आयतन} = 4/3 \pi r^3$$

$$\bullet \text{ कणों का कुल आयतन} = 4 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 16/3 \pi r^3$$

$$\bullet \text{ यदि एकक कोष्ठिका का कुल आयतन} = a^3$$

$$\bullet \text{ संकुलन दक्षता} = \frac{\text{एकक कोष्ठिका के चारों गोलों का आयतन}}{\text{एकक कोष्ठिका का कुल आयतन}} \times 100$$

$$\bullet \text{ संकुलन दक्षता} = \frac{16/3 \pi r^3}{a^3} \times 100$$

$$= \frac{16/3 \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} \times 100$$

$$\bullet \text{ संकुलन दक्षता} = \pi \sqrt{2} \times 100/6 = \frac{1100 \times \sqrt{2}}{21} = 74 \%$$

एकक की भूजा a तथा त्रिज्या r में संबंध

चित्रानुसार ΔADC से

$$AC^2 = DC^2 + AD^2$$

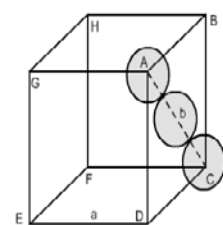
$$b^2 = a^2 + a^2$$

$$b^2 = 2a^2$$

$$b = \sqrt{2}a \quad (\text{if } b = 4r)$$

$$4r = \sqrt{2}a$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$



एकक कोष्ठिका का घनत्व –

$$\diamond \text{ एकक कोष्ठिका का द्रव्यमान} = \text{कुल कणों की सं०} \times \text{एक कण का द्रव्यमान (zm)}$$

$$\diamond \text{ एक कण का द्रव्यमान} = \text{ग्राम अणुभार या परमाणु भार / आवोगाद्रो सं० (N_A)} \quad [m=M/N_A]$$

$$\diamond \text{ एकक कोष्ठिका का आयतन} = \text{भूजा}^3 \quad [a^3]$$

$$\diamond \text{ एकक कोष्ठिका का घनत्व} = \text{एकक कोष्ठिका का द्रव्यमान} / \text{एकक कोष्ठिका का आयतन} \quad [d = zM/a^3 N_A]$$

2. विलयन [SOLUTION]

1. द्रव्यमान प्रतिशतता (w/w)

विलयन के 100gm भार भाग में उपस्थित विलेय पदार्थ की ग्राम में मात्रा , द्रव्यमान प्रतिशतता कहलाती है।

$$w/W \% = \frac{\text{Mass of solute(gm)}}{\text{Mass of solution(gm)}} \times 100 \quad ; \quad [w/W \% = W_B \times 100 / W_B + W_A] \quad A = \text{विलायक} \quad B = \text{विलेय}$$

Ex : व्यावसायिक ब्लिचिंग विलयन में सोडियम हाइपोक्लोराइट का जल में 3.62 द्रव्यमान प्रतिशत होता है।

Ex : 11 gm ऑक्सेलिक अम्ल से 500 ml विलयन बनाया गया। जिसका घनत्व 1.1 gm l^{-1} है। द्रव्यमान प्रतिशत ज्ञात करो।

ऑक्सेलिक अम्ल $W_A = 11 \text{ gm}$

विलयन का द्रव्यमान $m = v \times d = 500 \text{ ml} \times 1.1 \text{ gm l}^{-1} = 550 \text{ gm}$

ऑक्सेलिक अम्ल विलयन के लिए द्रव्यमान प्रतिशतता $\%w/W = 11 \times 100 / 550 \quad ; \quad \%w/W = 2\% \text{ Ans}$

2. आयतन प्रतिशतता (v/v)

विलयन के 100ml आयतन भाग में उपस्थित विलेय का ml में आयतन , आयतन प्रतिशतता कहलाती है।

$$v/V \% = \frac{\text{Volume of solute(gm)}}{\text{Volume of solution(gm)}} \times 100 \quad ; \quad [v/V \% = V_B \times 100 / V_B + V_A] \quad A = \text{विलायक} \quad B = \text{विलेय}$$

उदाहरण : एथिलीन ग्लाइकॉल का 35 % v/v विलयन वाहनों के इंजन को ठंडा करने में काम आता है यह हिमरोधी (coolant) जल के हिमांक को $255.4\text{K} (-17.6^\circ\text{C})$ तक कम कर देता है।

उदा० : ऐथेनॉल के 25% v/v जलीय विलयन = 25 ml ऐथेनॉल 75 ml जल में उपस्थित है अतः कुल आयतन 100 ml

3. द्रव्यमान-आयतन प्रतिशतता (w/v)

विलयन के 100 ml आयतन भाग में उपस्थित विलेय की ग्राम में मात्रा , द्रव्यमान-आयतन प्रतिशतता कहलाती है।

$$w/V \% = \frac{\text{Mass of solute(gm)}}{\text{Volume of solution(ml)}} \times 100 \quad ; \quad w/V \% = W_B \times 100 / V_B + V_A] \quad A = \text{विलायक} \quad B = \text{विलेय}$$

महत्व/उपयोगिता : औषधियों व फार्मसी

Ex - 2% w/v NaCl के 500ml जलीय विलयन हेतु कितने ग्राम NaCl की आवश्यक होगी ?

$$[w/V \% = W_B \times 100 / V_B + V_A] \quad W_B = \text{weight of NaCl} = ? \quad V_B + V_A = 500 \text{ ml}$$

$$2 = \text{NaCl(gm)} \times 100 / 500 \text{ ml} \quad ; \quad W_B = 2 \times 500 / 100 \quad W_B = 10 \text{ gm Ans}$$

4. पार्ट्स प्रति मिलियन (पी.पी.एम.) :

10^6 gm भार भाग विलयन में उपस्थित विलेय की ग्राम में मात्रा, पीपीएम कहलाती है

$$\text{ppm} = \frac{\text{Mass of solute(gm)}}{\text{Mass of solution(gm)}} \times 10^6$$

5. मोल भिन्न या मोल अंश :

अवयव (विलेय, विलायक) के मोल तथा विलयन के कुल मोल का अनुपात, मोल भिन्न कहलाती है।

$$\text{Mole fraction (X)} = \frac{\text{No of moles of constituent}}{\text{Total moles of solution}}$$

यदि विलायक = A

विलायक के मोल = n_A

विलेय = B

विलेय के मोल = n_B

विलयन के मोल = $n_A + n_B$

विलायक की मोल भिन्न (X_A) = $n_A / n_A + n_B$

विलेय की मोल भिन्न (X_B) = $n_B / n_A + n_B$

विलयन की मोल भिन्न (X_S) = $X_A + X_B + \dots + X_i = 1$

6. **मोलरता (M)** : विलयन के निश्चित आयतन(1 lit) में उपस्थित विलेय की मोल, विलयन की मोलरता कहलाती है।

$$\text{मोलरता(M)} = \frac{\text{mole of solute}}{\text{Volume of solution (lit)}} \quad \text{मात्रक : मोल प्रति लीटर ; mol L}^{-1}$$

7. **मोललता (m)** : विलायक के निश्चित भार(1kg) में उपस्थित विलेय के मोल, विलयन की मोललता कहलाती है।

$$\text{मोललता(m)} = \frac{\text{mole of solute}}{\text{Weight of solvent (kg)}} \quad \text{मात्रक : मोल प्रति किग्राम ; mol kg}^{-1}$$

नोट : ताप निर्भर मात्रक : मोलरता, आयतन प्रतिशत, द्रव्यमान-आयतन प्रतिशत

ताप स्वतंत्र मात्रक : द्रव्यमान प्रतिशत, मोल अंश, पीपीएम, मोललता

1. परासरण दाब (π) –

विलयन की सतह पर लगने वाला वह द्रव स्थैतिक दाब जो विलायक कणों को spm द्वारा विलयन में प्रवाह रोकता(बाधित) है, परासरण दाब कहलाता है

$$\pi = CRT$$

$$\pi = \frac{n_2}{V} RT \quad n_2 = W_2 / M_2$$

$$\pi V = \frac{W_2 \times RT}{M_2}$$

$$M_2 = \frac{W_2 \times RT}{\pi V}$$

उदा० : 27°C ताप पर यूरिया के $\frac{M}{10}$ विलयन का परासरण दाब ज्ञात करो। यदि $R = 0.0821 \text{ atm lit K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\text{उ० : } \pi = CRT \quad ; \quad C = \frac{1}{10} M \quad ; \quad T = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\pi = \frac{1}{10} \times 0.0821 \times 300 \quad ; \quad \boxed{\pi = 2.46 \text{ atm}}$$

उदा० : 4 % यूरिया विलयन अन्य कार्बनिक यौगिक A के 12 % विलयन का समपरासरी है। A का अणुभार ज्ञात करो।

$$\text{परासरण दाब } \pi = \frac{WRT}{MV} \quad ; \quad \text{यूरिया का अणुभार} = 60 \text{ gm}$$

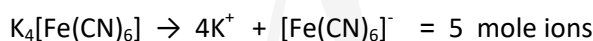
$$4 \% \text{ यूरिया विलयन का परासरण दाब } \pi_1 = \frac{4RT}{60 \times 100} \times 1000 \dots\dots\dots (i)$$

$$12 \% \text{ यौगिक A का परासरण दाब } \pi_2 = \frac{12RT}{M \times 100} \times 1000 \dots\dots\dots (ii)$$

चूँकि समपरासरी विलयन के परासरण दाब समान होते हैं। अतः $\pi_1 = \pi_2$

$$\frac{4RT}{60 \times 100} \times 1000 = \frac{12RT}{M \times 100} \times 1000 \quad ; \quad \frac{4}{60} = \frac{12}{M} \quad \text{अतः यौगिक A का अणुभार } M = 180 \text{ gm} \quad \text{Ans}$$

उदाहरण 1 NaCl, CaCl₂, K₄[Fe(CN)₆] के 1 मोल को जल में घोलने पर यदि शत प्रतिशत आयनन हो तो इनके अणुभार, वास्तविक अणुभार का कितना भाग होगा? अथवा अणुभार व वास्तविक अणुभार में अनुपात ज्ञात करो।



चूँकि अणुसंख्य गुण (आयनों की संख्या) अणुभार के व्युत्क्रमानुपाती होते हैं। अणुसंख्य गुणधर्म $\propto 1/\text{अणुभार}$ या आविर्क द्रव्यमान
अतः इन यौगिकों के अणुभार व वास्तविक अणुभार का अनुपात क्रमशः $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{3}$; $\frac{1}{5}$ होगा।

3- वैद्युत रसायन [ELECTRO-CHEMISTRY]

- ❖ **नैन्सर्ट समीकरण** – सेल विभव, इलेक्ट्रोड की प्रकृति, तथा प्रयुक्त वैद्युत अपघट्यों के सक्रीय द्रव्यमानों में संबन्ध – उष्मागतिकी के अनुसार अमानक परिस्थितियों में गिब्स उर्जा परिवर्तन

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \dots\dots\dots (i)$$

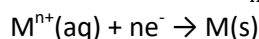
$-nFE = -nFE^0 + RT \ln K \dots\dots\dots (ii)$ समी० के दोनों पक्षों को $-nF$ से भाग देने पर

$$\frac{-nFE}{-nF} = \frac{-nFE^0}{-nF} + \frac{RT \ln K}{-nF}$$

$$E = E^0 - \frac{RT \ln K}{nF}$$

$$E = E^0 - \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{n \times 96500} \log_{10} K$$

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log_{10} K \dots\dots\dots (iii)$$



$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{RT \ln}{nF} [M(s)] / [M^{n+}(aq)] \quad \text{if } [M(s)] = 1M$$

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} - \frac{RT \ln}{nF} 1 / [M^{n+}(aq)]$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -nFE \\ \Delta G^0 &= -nFE^0 \\ R &= 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ T &= 298K \\ \ln &= 2.303 \log_{10} \\ K &= \text{साम्य स्थिरांक} \end{aligned}$$

एक सामान्य वैद्युत रासायनिक अभिक्रिया $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ के लिए $K = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{n} \log_{10} [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \quad \text{यदि } [A]^a [B]^b = [C]^c [D]^d = 1 \text{ तो } K = 1 \quad [\log 1 = 0] \text{ तो } E = E^0$$

- ❖ **डेनियल सेल के लिए नैन्सर्ट समीकरण** –



$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{n} \log_{10} [Zn^{2+}][Cu] / [Cu^{2+}][Zn]$$

चूँकि शुद्ध द्रव व ठोस की सान्द्रताओं में परिवर्तन स्थिर रहता है अतः $[Cu] = [Zn] = 1$

For cathode : $E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0.0591}{2} \log 1 / [Cu^{2+}]$

For anode : $E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0591}{2} \log 1 / [Zn^{2+}]$

Cell potential : $E_{cell} = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$

$$E_{cell} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0.0591}{2} \log 1 / [Cu^{2+}] - E^0_{Zn^{2+}/Zn} - \frac{0.0591}{2} \log 1 / [Zn^{2+}]$$

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{2} \log [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}] \quad \text{OR} \quad E_{cell} = E^0_{cell} - 0.0295 \log [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}]$$

अतः डेनियल सेल का विभव केवल $[Zn^{2+}]$ & $[Cu^{2+}]$ की सान्द्रता पर ही निर्भर करता है।

- ❖ **नैन्सर्ट समीकरण से साम्य स्थिरांक(K_c) ज्ञात करना :**

डेनियल सेल का परिपथ बंद करने पर अभिक्रिया में साम्य स्थापित हो जाता है तो सेल विभव घटकर शून्य हो जाता है

$$E_{cell} = E^0_{cell} - \frac{0.0591}{2} \log [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}] \quad \text{if } E_{cell} = 0 \text{ volt ; } [Zn^{2+}] / [Cu^{2+}] = K_c$$

$$E^0_{cell} = \frac{0.0591}{2} \log K_c$$

$$\text{OR} \quad E^0_{cell} = \frac{2.303RT}{nF} \log K_c$$

$$\log K_c = n E^0_{cell} / 0.0591 \quad \text{at } 298K \quad \text{if } E^0_{cell} = 1.1 \text{ V}$$

$$\log K_c = 1.1 \times 2 / 0.0591 = 37.288 ; \quad K_c = 2 \times 10^{37}$$

आंकिक प्रश्न : गैल्वेनिक सेल $Ni(s) | Ni^{2+}(aq)(1M) || Cu^{2+}(aq)(1M) | Cu(s)$ का सेल विभव 0.59 V एवं $Cu^{2+} | Cu$ का अर्ध सेल विभव 0.34 V हो तो इलेक्ट्रोड का मानक अपचयन विभव ज्ञात करो। सेल आरेख : $Ni(s) | Ni^{2+}(aq)(1M) || Cu^{2+}(aq)(1M) | Cu(s)$

$$E^0_{cell} = E^0_R - E^0_L ; \quad 0.59 = 0.34 - E^0_L ; \quad E^0_L = 0.34 - 0.59 ; \quad E^0_L = -0.25 \text{ V Ans}$$

आंकिक प्रश्न : यदि $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34 \text{ V}$ हो तो 0.1M कॉपर आयन युक्त विलयन में रखे इलेक्ट्रोड का विभव(emf) ज्ञात करो ($\log 10 = 1$)

अर्धसेल अभिक्रिया : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ नैन्सर्ट समी० से $E = E^0 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 1 / [Cu^{2+}]$

$$E = 0.34 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 1 / 0.1 ; \quad E = 0.34 - \frac{0.0591}{2} \log_{10} 10 ; \quad E = 0.31 \text{ V Ans}$$

नोट : वास्तविक सेल का आयतन 1 cm^2 से बड़ा होता है अतः $\frac{1}{A}$ के अनुपात को सेल स्थिरांक (G^*) कहते हैं अतः $K = G \cdot x$
विशिष्ट चालकत्व, चालकत्व & सेल स्थिरांक में संबंध – [विशिष्ट चालकत्व = चालकत्व(G) X सेल स्थिरांक($\frac{1}{A}$)] [$1 \text{ Scm}^{-1} = 100 \text{ Sm}^{-1}$]

आंकिक प्रश्न : 0.001 M KCl विलयन युक्त चालकता सेल का प्रतिरोध 298 K पर 1500 ओम है। सेल स्थिरांक का निर्धारण कीजिए यदि इस विलयन की विशिष्ट चालकत्व/चालकता का मान $0.146 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ हो।

$$\text{विशिष्ट चालकत्व} = \text{चालकत्व}(G) \times \text{सेल स्थिरांक} (G^*)$$

$$\text{सेल स्थिरांक} (G^*) = \text{विशिष्ट चालकत्व } K / \text{चालकत्व}(G) \quad \text{चूँकि } G = \frac{1}{R}$$

$$\text{सेल स्थिरांक} (G^*) = \text{विशिष्ट चालकत्व}(K) \times \text{प्रतिरोध}(R)$$

$$\text{सेल स्थिरांक} (G^*) = 0.146 \times 10^{-3} \times 1500 = 0.219 \text{ cm}^{-1} \text{ Ans}$$

आंकिक प्रश्न : 298 K पर 0.20 M KCl विलयन का विशिष्ट चालकत्व 0.0248 Scm^{-1} है तो मोलर चालकता की गणना कीजिए।

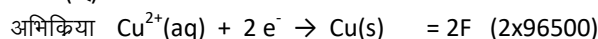
$$\text{मोलर चालकता} \quad \Lambda_m = \frac{K \times 1000}{M} \quad K = 0.0248 \text{ Scm}^{-1} \quad M = 0.20 \text{ M}$$

$$\Lambda_m = \frac{0.0248 \times 1000}{0.20}$$

$$\Lambda_m = 124 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ Ans}$$

Ex CuSO_4 के विलयन को 1.5 Amp की धारा से 10 मिनट तक वैद्युत अपघटन किया गया है। कैथोड पर निक्षेपित Cu का द्रव्यमान ज्ञात करो।

$$\text{आवेश}(Q) = \text{धारा} \times \text{समय} = 1.5 \times 10 \times 60 = 900 \text{ C}$$



$$\text{निक्षेपित Cu का द्रव्यमान या मात्रा} = \frac{63 \times 900}{2 \times 96500} = 0.2937 \text{ gm} \quad \text{Ans}$$

Ex : Na_2SO_4 में एक ग्राम तुल्यांक आधा मोल के बराबर हो तो इसे कोलराउश नियम में व्यक्त करो।

$$\lambda_m^0 \frac{1}{2} (\text{Na}_2\text{SO}_4) = \lambda^0 [\text{Na}^+] + \lambda^0 \frac{1}{2} [\text{SO}_4^{2-}]$$

Ex : MgCl_2 & NaCl के लिए कोलराउश को नियम में व्यक्त करो।

$$\lambda_m^0 (\text{MgCl}_2) = \lambda^0_{\text{Mg}^{2+}} + 2\lambda^0_{\text{Cl}^-} ; \quad \lambda_m^0 (\text{NaCl}) = \lambda^0_{\text{Na}^+} + \lambda^0_{\text{Cl}^-}$$

1. दुर्बल वैद्युत अपघट्यों की अनंत तनुता पर मोलर चालकता का निर्धारण –

1. **अप्रत्यक्ष विधि** (आयनों की मोलर चालकता द्वारा) :- दुर्बल वैद्युत अपघट्य जैसे CH_3COOH की λ_m^0 के निर्धारण हेतु प्रबल वैद्युत अपघट्यों जैसे : CH_3COONa , HCl , NaCl की λ_m^0 के मान बहिर्वेशन विधि से प्राप्त कर निम्नानुसार किया जाता है।

$$\text{कोलराउश नियम से} - \quad \lambda_m^0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_-$$

$$\text{CH}_3\text{COOH की } \lambda_m^0 \quad \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^0_{\text{H}^+} \dots\dots\dots (i)$$

$$\text{CH}_3\text{COONa की } \lambda_m^0 \quad \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^0_{\text{Na}^+} \dots\dots\dots (ii)$$

$$\text{HCl की } \lambda_m^0 \quad \lambda^0_{\text{HCl}} = \lambda^0_{\text{Cl}^-} + \lambda^0_{\text{H}^+} \dots\dots\dots (iii)$$

$$\text{NaCl की } \lambda_m^0 \quad \lambda^0_{\text{NaCl}} = \lambda^0_{\text{Cl}^-} + \lambda^0_{\text{Na}^+} \dots\dots\dots (iv)$$

समीकरण (ii) + (iii) - (iv) करने पर

$$\lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} + \lambda^0_{\text{HCl}} - \lambda^0_{\text{NaCl}} = \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^0_{\text{Na}^+} + \lambda^0_{\text{Cl}^-} + \lambda^0_{\text{H}^+} - \lambda^0_{\text{Cl}^-} - \lambda^0_{\text{Na}^+}$$

$$\lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^0_{\text{H}^+} = \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$\text{Hence ; } \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} + \lambda^0_{\text{HCl}} - \lambda^0_{\text{NaCl}} = \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

आंकिक प्रश्न : CH_3COONa , HCl & NaCl की 298 K पर मोलर चालकता के मान क्रमशः 91.0 , 425.4 एवं $126.4 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$ हो तो CH_3COOH की अनंत तनुता पर मोलर चालकत्व ज्ञात कीजिए

कोलराउश नियम से – $\lambda_m^0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_-$

$$\lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} + \lambda^0_{\text{HCl}} - \lambda^0_{\text{NaCl}} = \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^0_{\text{Na}^+} + \lambda^0_{\text{Cl}^-} + \lambda^0_{\text{H}^+} - \lambda^0_{\text{Cl}^-} - \lambda^0_{\text{Na}^+}$$

$$\lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \lambda^0_{\text{H}^+} = \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

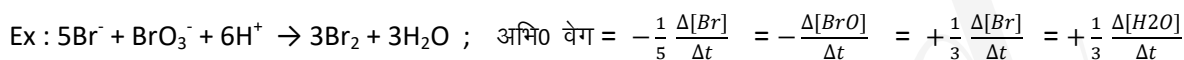
$$\text{Hence } \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} + \lambda^0_{\text{HCl}} - \lambda^0_{\text{NaCl}} = \lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$91.0 + 425.4 - 126.4 = 390.5 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

➤ फ़ैराडे स्थिरांक/एक फ़ैराडे आवेश –

$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ सिल्वर के एक मोल अपचयन हेतु एक मोल इलेक्ट्रॉन की आवश्यकता होती है। अतः पदार्थ के 1ग्राम तुल्यांक भार को निक्षेपित या विलेय करने हेतु आवश्यक आवेश की मात्रा, 1 फ़ैराडे आवेश कहलाती है।
1फ़ैराडे आवेश = 1मोल इलेक्ट्रॉन पर आवेश $[1F = 1.66 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23} = 96487 \text{ C mol}^{-1} \approx 96500 \text{ C mol}^{-1}]$

रासायनिक बलगतिकी [CHEMICAL KINETICS]



उदाहरण :

- | | | | | |
|--|---|---|---|---|
| 1) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ | ; | वेग = $k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ | ; | $\frac{dx}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ |
| 2) $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{HCl}$ | ; | वेग = $k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$ | ; | $\frac{dx}{dt} = k[\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{1/2}$ |
| 3) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ | ; | वेग = $k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]^0$ | ; | $\frac{dx}{dt} = K_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^1$ |

❖ विशिष्ट अभिक्रिया वेग या वेग नियतांक या वेग गुणांक –

अभिकारकों की इकाई सांद्रता पर अभि० का वेग स्थिरांक K के बराबर हो जाता है इसे विशिष्ट अभि० वेग कहते हैं।

$$\frac{dx}{dt} = K[A]^a[B]^b \quad \text{यदि } [A]^a = [B]^b = 1M$$

$$\frac{dx}{dt} = K \text{ (विशिष्ट अभिक्रिया वेग) इसका मात्रक कोटि पर निर्भर करते हैं।}$$

❖ वेग स्थिरांक की विमाएं : अभि० वेग $\frac{dx}{dt} = K[A]^x[B]^y$

$$\text{सान्द्रता } X \text{ सैकेण्ड}^{-1} = K [\text{सान्द्रता}]^{x+y} \quad x+y = n \text{ (कोटि)}$$

$$K [\text{सान्द्रता}]^n = \text{सान्द्रता } X \text{ सैकेण्ड}^{-1} \quad K = \text{सान्द्रता } X \text{ सैकेण्ड}^{-1} / [\text{सान्द्रता}]^n$$

$$K = [\text{सान्द्रता}]^{1-n} X \text{ सैकेण्ड}^{-1} \quad K = \text{mol}^{1-n} \text{ L}^{n-1} \times \text{sec}^{-1}$$

- | | | | | |
|------------------------|------------------------|---|---|--|
| 1) शून्य कोटि अभि० : | $[x+y = 0, n = 0]$ | $K_0 = \text{mol}^{1-0} \text{ L}^{0-1} \times \text{sec}^{-1}$ | ; | $K_0 = \text{mol L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ |
| 2) प्रथम कोटि अभि० : | $[x+y = 1, n = 1]$ | $K_0 = \text{mol}^{1-1} \text{ L}^{1-1} \times \text{sec}^{-1}$ | ; | $K_0 = \text{sec}^{-1}$ |
| 3) द्वितीय कोटि अभि० : | $[x+y = 2, n = 2]$ | $K_0 = \text{mol}^{1-2} \text{ L}^{2-1} \times \text{sec}^{-1}$ | ; | $K_0 = \text{mol}^{-1} \text{ L sec}^{-1}$ |
| 4) अर्द्ध कोटि अभि० : | $[x+y = 1/2, n = 1/2]$ | $k_2 = \text{mol}^{1-1/2} \text{ L}^{1/2-1} \times \text{sec}^{-1}$ | ; | $k_2 = \text{mol}^{1/2} \text{ L}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$ |

❖ आंकिक प्रश्न :-

1. निम्न अभिक्रियाओं की कोटि ज्ञात करो।

(क) वेग = $K[A]^{3/2}[B]^{1/2}$; $n = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2$ (द्वितीय कोटि अभिक्रिया)

(ख) वेग = $K[A]^{3/2}[B]^{-1}$; $n = \frac{3}{2} - \frac{1}{1} = \frac{1}{2}$ or 0.5 (अर्ध कोटि अभिक्रिया)

2. प्रथम कोटि अभि० का $K_1 = 60 \text{ Sec}^{-1}$ है तो इसकी आरम्भिक सान्द्रता के $\frac{1}{10}$ भाग विघटित होने में लगा समय ज्ञात करो

प्रथम कोटि अभि० के समाकलित वेग समीकरण से $K_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{(a-x)}$ $K_1 = 60 \text{ Sec}^{-1}$ $a - x = \frac{a}{10}$

$K_1 = \frac{2.303}{t} \log_{10} \frac{a}{a/10}$; $t = \frac{2.303}{60} \log 10$; $t = \frac{2.303}{60}$; $t = 0.0385 \text{ sec}$ or $3.8 \times 10^{-2} \text{ sec}$

3. एक प्रथम कोटि अभि० 10 मिनट में 20 प्रतिशत पूर्ण हो जाती है तो 75 प्रतिशत पूर्ण होने में कितना समय लगेगा।

$$\text{प्रथम कोटि अभि० के लिए वेग नियतांक } K_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

अभिक्रिया के 10 मिनट में 20 प्रतिशत पूर्ण होने पर वेग नियतांक –

माना कि प्रारम्भिक सान्द्रता = a

$$t = 10 \text{ मिनट पर सान्द्रता } (a - x) = \frac{a}{1} - \frac{20}{100} a = 0.80 a$$

$$K = \frac{2.303}{10} \log \frac{a}{0.80 a} ; K = \frac{2.303}{10} \log_{10} 1.25 ; K = \frac{2.303}{10} \times 0.0969 ; K = 0.0223 \text{ min}^{-1}$$

अतः अभिक्रिया के 75 प्रतिशत पूर्ण होने में लगा समय –

$$\text{यदि } t \text{ समय पर सान्द्रता } (a - x) = \frac{a}{1} - \frac{75}{100} a = \frac{25 a}{100} = 0.25 a$$

$$t = \frac{2.303}{K} \log \frac{a}{0.25 a} ; t = \frac{2.303}{0.0223} \log 4 ; t = 0.6021 \times 103.2 ; t = 62.18 \text{ min}$$

4. सिद्ध करें कि प्रथम कोटि अभिक्रिया के 99.9 प्रतिशत पूर्ण होने में लगा समय अर्धायु ($t_{1/2}$) का 10 गुणा होता है।

$$99.9 \text{ प्रतिशत पूर्ण होने पर } [R] = [R]_0 - 0.999[R]_0$$

$$\text{प्रथम कोटि अभि० के समाकलित वेग समीकरण से } K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]}$$

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{[R]_0}{[R]_0 - 0.999[R]_0} ; K = \frac{2.303}{t} \log \frac{1}{0.001} ; K = \frac{2.303}{t} \log 10^3 ; K = \frac{2.303 \times 3}{t} \log 10 \quad [\log 10 = 1]$$

$$t = \frac{6.909}{K} \dots\dots\dots(i) ; \text{ प्रथम कोटि अभि० की अर्धायु } t_{1/2} = \frac{0.693}{K} \dots\dots(ii)$$

$$\text{प्रश्नानुसार समी० (i) / (ii) करने पर } t / t_{1/2} = \frac{6.909}{K} \times \frac{K}{0.693} = 10 \text{ hence proved}$$

5. कार्बन-14 रेडियोएक्टिव क्षय की अर्धायु 5730 वर्ष है तो इसका क्षय स्थिरांक ज्ञात करो।

$$\text{रेडियोएक्टिव क्षय एक प्रथम कोटि अभिक्रिया है अतः इसकी अर्धायु } t_{1/2} = \frac{0.693}{K_1}$$

$$K_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}} ; K_1 = \frac{0.693}{5730} ; K_1 = 1.209 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

अन्य अभ्यास प्रश्न :

- ✓ यदि $K_1 = 5 \times 10^{-14} \text{ Sec}^{-1}$ हो तो अर्धायु $t_{1/2}$ ज्ञात करो।
- ✓ 100 सैकेण्ड अर्धायु वाली प्रथम कोटि अभिक्रिया के वेग नियतांक की गणना करो।
- ✓ एक प्रथम कोटि अभि० 2 घण्टे में 90 प्रतिशत पूर्ण हो जाती है तो वेग नियतांक व अर्धायु ज्ञात करो।
- ✓ 30 मिनट अर्धायु वाली प्रथम कोटि अभि० के लिए K_1 व 75 प्रतिशत पूर्ण होने में लगा समय ज्ञात करो।
- ✓ यदि अभिकारको की प्रारम्भिक सान्द्रता $0.4M$ तथा वेग नियतांक $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{sec}^{-1}$ हो तो अर्धायु ज्ञात करो।

. d-ब्लॉक तत्व (संक्रमण धातुएँ) [d-block /transition elements]

- प्रचक्रण मात्र का सूत्र : चुंबकीय आघूर्ण $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ $n = \text{no of unpaired } e^-$ unit = BM (बोर मैग्नेटॉन)
- एक अयुग्मित इले० का चुंबकीय आघूर्ण 1.73 बोर मैग्नेटॉन होता है।

ions	$\text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
No of unpaired e^-	0	1	2	3	4	5
$\mu = \sqrt{n(n+2)}$	$\sqrt{0} = 0$	$\sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}$	$\sqrt{8} = 2.84 \text{ BM}$	$\sqrt{15} = 3.87 \text{ BM}$	$\sqrt{24} = 4.90 \text{ BM}$	$\sqrt{35} = 5.92 \text{ BM}$