

4. வேதிவினை வேகவியல்

வேதிவினைகளின் வேகங்களை அளந்தறிந்து, அவற்றைக் கொண்டு வினை வழிமுறையை ஆராய்வது, வேதி வினைவேகவியல் எனப்படும்.

‘கைனடிக்ஸ்’ (வேகவியல்) என்ற வார்த்தை கிரேக்க மொழியிலுள்ள கைனஸிஸ் (Kinesis) - இயக்கம் என்பதிலிருந்து பெறப்பட்டது.

வினைவேகம் :

ஓரலகு நேரத்தில் வினைபொருளாக மாறும் வினைபடுபொருளின் அளவே வினைவேகம் எனப்படும். கணித முறையில் வினைவேகத்தைக் குறிப்பிடுதல் :

‘t’ நேரத்தில் ‘x’ அளவு வினைபொருள் தோன்றுவதாகக் கருதுவோம். ஓரலகு நேரத்தில் தோன்றும் வினைபொருளின் அளவு (அதாவது, வினைவேகம்) ஆகும். $\frac{x}{t}$ இது வினையில் சராசரி வேகத்தை குறிக்கும் எனவே,

$$\text{வினைவேகம்} = \frac{dx}{dt} \text{ (அல்லது) வினைவேகம்} = -\frac{dc}{dt}$$

dx → நுண்ணளவு வினைபொருள்

dc → நுண்ணளவு வினைபொருள்

dt → நுண்ணளவு நேரம்

வேதிவினையின் சராசரி வினைவேகம் :

வினைநடைபெறும் பொழுது, ஓரலகு நேரத்தில் அதிகரிக்கும் வினைவினை பொருளின் அளவு (மோலார் செறிவு) அல்லது குறையும் வினைபடு பொருளின் செறிவு மோலார் செறிவு என வரையறுக்கப்படுகிறது.

அலகு : மோல் லிட்டர்⁻¹ விநாடி⁻¹

$$\text{சராசரி வினைவேகம், } R = \frac{\text{வினைபுரிந்த வினைபடுபொருளின் மோலார் செறிவு}}{\text{மாற்றத்திற்கு தேவைப்படும் நேரம்}}$$

$$= \frac{x}{t}$$

A → B வினையை கருதுவோம்.

$$\text{i) சராசரி வினைவேகம்} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = +\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

$$\text{ii) உடனடி வினைவேகம்} = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$

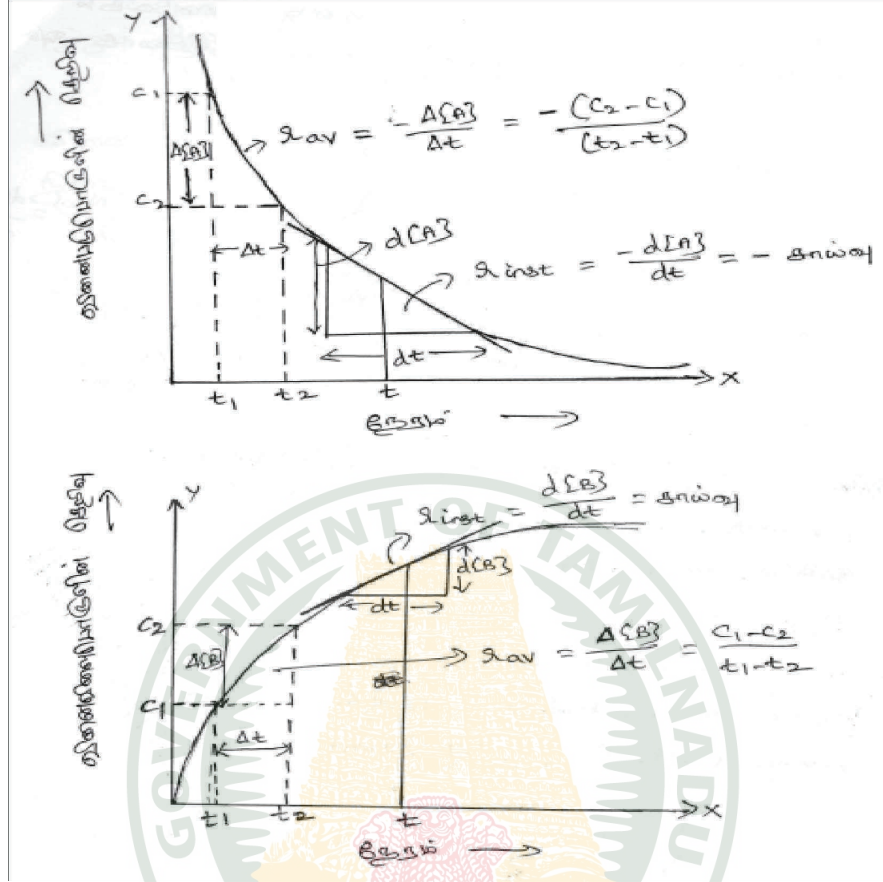
வினைவேகம் மதிப்பு எதிர்குறியைப் பெற்றிருக்க காரணம் :

* $\Delta[A] = -Ve$, வினைபடுபொருளின் அளவு குறைவதால்

* ஆனால், வினைவேகம் எப்பொழுதும் நேர்குறியை பெற்றிருக்க வேண்டுமென்பதால் $\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ முன்பு எதிர்குறி

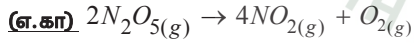
நீக்கப்படுகிறது. எனவே $\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = +Ve$.

சராசரி வினைவேகம்: (r_{av}) & உடனடி வினைவேகம் (r_{inst})



உடனடி வினைவேகம் : (Instantaneous Rate of a Reaction)

வினைநடைபெறும் பொழுது எந்த நேரத்திலும் அளவிடக்கூடிய வினைவேகமே உடனடி வினைவேகம் ஆகும். அதாவது கால இடைவெளி மிகவும் குறைவாக உள்ளது.



$$\text{உடனடி வினைவேகம்} = \frac{-1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{+1}{4} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{+d[O_2]}{dt}$$

$$\text{சராசரி வினைவேகம்} = \frac{-1}{2} \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{+1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{+\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

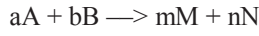
வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கும் காரணிகள் :

- * வினைப்பொருளின் செறிவு.
- * வினைவேக மாற்றி.
- * வெப்பநிலை.
- * வினைப்பொருளின் தன்மை
- * கதிர்வீச்சு (அ) ஒளியின் அடர்த்தி
- * வினைப்பொருளின் பரப்பின் அளவு

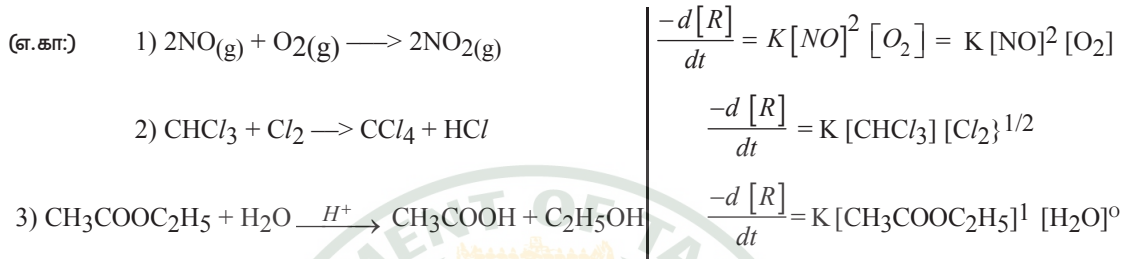
நிறைதாக்க விதி : (Law of Mass action)

இவ்விதியினை கூறியவர்கள் குல்பெர்க் மற்றும் வேஜ் (Guldberg and Wage)

“மாறா வெப்ப நிலையில் ஒரு வேதிவினையின் வினைவேகமானது வினைபடு பொருள்களின் கிளர்வு நிறைகளின் பெருக்குத் தொகைக்கு நேர்விகிதத்திலிருக்கும்

வினைவேகம், $R \propto [A]^x [B]^y$ a, b, m, n \longrightarrow வினைபடுபொருள் & வினைவிளைபொருளின் சமன்செய்யப்பட்ட குணகங்கள்x, y \longrightarrow வினைபடுபொருள்களின் செறிவுகளின் படிக்கள்x = a (or) x \neq ay = b (or) y \neq b

$$R = K [A]^x [B]^y = \frac{-d[R]}{dt}$$



$$\text{கிளர்வு நிறை} = \text{மோலார் செறிவு} : \frac{n}{v} = \frac{w}{mv}$$

வினைவேக மாறிலி : (k)

வினைவேகம், $R = K [A]^x [B]^y$

$$\therefore K = \frac{R}{[A]^x [B]^y}$$

$$\text{அலகு} : K = \frac{\text{செறிவு}}{\text{நேரம்}} \times \frac{1}{[A]^x [B]^y}$$

$$= \frac{\text{மோல் லிட்டர்}^{-1}}{\text{வினாடி}} \times \frac{1}{(\text{மோல் லிட்டர்})^n}$$

$$= \frac{(\text{செறிவு})^1}{\text{வினாடி}} \times \frac{1}{(\text{செறிவு})^n}$$

$$= (\text{செறிவு}) (\text{நேரம்})^{-1} (\text{செறிவு})^{-n}$$

$$K = (\text{செறிவு})^{1-n} (\text{நேரம்})^{-1}$$

செறிவின் அலகு \longrightarrow மோல் லிட்டர்⁻¹ ;**வினை வகையினை பொருத்து அலகானது மாறுபடும் வினைவேக வினைவேக மாறிலியை பாதிக்கும் காரணிகள் :**

- * செறிவு : வினைவேக மாறிலியின் மதிப்பு வினைபடுபொருள் செறிவினை சார்ந்தது அல்ல.
- * வெப்பநிலை : வினைபடுபொருளின் செறிவை மாற்றலாம். வெப்பநிலையை தொடக்க வெப்பநிலையை விட 10K உயர்த்தும் போது வினைவேகமானது. தொடக்கத்தை விட இருமடங்கு அதிகரிக்கிறது. இதனை அர்ஹீனியஸ் கொள்கை மற்றும் மோதல் கொள்கையினை கொண்டு விளக்க முடியும்.
- * வினைவேகமாற்றிகள் : வினைவேக மாற்றியானது கிளர்வுகொள் ஆற்றலின் (Ea) மதிப்பினை குறைப்பதில்லை ஆனால் குறைவான கிளர்வு கொள் ஆற்றல் மதிப்பினை பெற்றுள்ள வழியை தேர்ந்தெடுக்க உதவுகிறது.

நியம வினைவேகமாறிலி : (specific rate constant)

கீழ்க்கண்ட வினையை கருதுவோம்.

 $A \rightarrow$ வினைப்பொருள்

$$\text{வினைவேகம், } R = \left(\frac{dx}{dt} \right) = K [A]^x$$

 $[A] = 1$ எனில், $R = k$

ஆதாவது, ஒரு வினை நிகழும்பொழுது வினைவேக விதியிலுள்ள அனைத்து வினைப்பொருள்களின் செறிவும் ஒன்று எனில், வினைவேக மாறிலியானது வினைவேகத்திற்கு சமம். எனவே வினைவேக மாறிலியானது, நியம வினைவேக மாறிலி என்று அழைக்கப்படுகின்றது.

வேதிவினையின் மூலக்கூறு எண் :

வினையில் ஒவ்வொரு படியிலும் பங்கேற்கும் மூலக்கூறுகள், அணுக்கள் அல்லது அயனிகளின் எண்ணிக்கையே 'மூலக்கூறு எண்' எனப்படும்.

வ.எண்.	மூலக்கூறு எண் அடிப்படையில் வினையின் வகைகள்	(எ.கா)	வினையில் ஈடுபட்ட மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை	மூலக்கூறு எண்
1	ஒரு மூலக்கூறு வினை	$\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1 (ஒரு NH_4NO_2)	1
2	இரு மூலக்கூறு வினை	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$	2 (ஒரு CH_3COOH & ஒரு NaOH)	2
3	மும்மை மூலக்கூறு வினை	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	3 (இரண்டு NO & ஒரு O_2)	3

போலி ஒரு மூலக்கூறு வினை :- (அ) போலி முதல்வகை வினை.

நிறை தாக்க விதிப்படி, இவ்வினையானது

(எ.கா) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{அமிலம்}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH}$ இரு மூலக்கூறு வினை ஆகும்.

நீரின் அளவை அதிகரிக்கும் போது, அதன் செறிவு ஒரு மாறிலியாகும். எனவே வினையில் ஈடுபட்ட எஸ்டர் மூலக்கூறு மட்டும் கருத்தில் கொண்டால் மூலக்கூறு எண் ஒன்று ஆகும். இத்தகைய வினை போலி ஒரு மூலக்கூறு வினை (அ) போலி முதல் வகை வினை என்று அழைக்கப்படுகின்றது.

வினைவழி முறையினைக் கொண்டு மூலக்கூறு எண் கண்டறிதல் :

வினை (எ.கா)	வினை வழிமுறை	வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படி அதன் வினைவேகம்	மூலக்கூறு எண்
$2\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{அமிலம்}} \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\begin{aligned} & * \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \\ & \xrightarrow[\text{I}]{\text{Slow}} \text{HoBr} + \text{H}_2\text{O} \\ & * \text{HoBr} + \text{H} + \text{Br}^- \\ & \xrightarrow[\text{II}]{\text{Fast}} \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$	$r = k[\text{Br}^-][\text{H}_2\text{O}_2]$ <p>I படியே வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படி</p>	3
$2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$	$\begin{aligned} & * \text{NO}_2 + \text{F}_2 \xrightarrow[\text{I}]{\text{Slow}} \text{NO}_2\text{F} + \text{F} \\ & * \text{NO}_2 + \text{F} \xrightarrow[\text{II}]{\text{Fast}} \text{NO}_2\text{F} \end{aligned}$	I படி, $r = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$	2
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\begin{aligned} & * \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{I}]{\text{Slow}} \text{H}_2\text{O} + \text{O} \\ & * \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \xrightarrow[\text{II}]{\text{Fast}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \end{aligned}$	I படி, $r = k[\text{H}_2\text{O}_2]$	1

மூலக்கூறு எண் பற்றிய முக்கிய கருத்துகள் :-

* வினையில் மோதலில் ஈடுபட்டு வினைவினை பொருள் உருவாக உதவும் அணுக்கள், அயனிகள். அல்லது மூலக்கூறுகள் எண்ணிக்கையே “மூலக்கூறு எண்”.

* மூம்மை மூலக்கூறு எண் கொண்ட வினைகள் அரிது மற்றும் மெதுவாக செல்லும் வினைகள் எனப்படும்.

* சிக்கலான வினைகளின் (3 மூலக்கூறுகள் மேல் மோதலில் ஈடுபடும்) மூலக்கூறு எண், அவ்வினையின் வினைவழிமுறையில் “மெதுவாக செல்லும் படியிலிருந்து” (Slow Step) நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இதுவே “வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படி” ஆகும்.

“வினைவேக (அ) வினைமுறை : (Order of a Reaction)

வினைவேகம் சார்ந்துள்ள வினைபடுபொருள் அடர்வுகளின் (செறிவு) எண்ணிக்கை, வினைமுறை எனப்படும்.

வ.எண்.	வினைபடுபொருளின் அடர்வின் மடங்கு	வினைவேகம் அதிகமாகும் மடங்கு	வினைவேகச் சமன்பாடு
1	1, 2, 3	1, 2, 3	வினைவேகம் \propto [அடர்வு] ¹
2	1, 2, 3	1, 4, 9	வினைவேகம் \propto [அடர்வு] ²
3	1, 2, 3	1, 8, 27	வினைவேகம் \propto [அடர்வு] ³

புஜ்ஜிய வகை வினை :

வினைவேகம், வினைபடு பொருளின் செறிவை சார்ந்திராமல் இருந்தால் (புஜ்ஜிய அடர்வை சார்ந்திருந்தால்) அது புஜ்ஜிய வகை வினை எனப்படும்.

புஜ்ஜிய வகை வினைக்கான சமன்பாடு :

A \rightarrow வினைவிளைபொருள்

$$\text{வினைவேகம்} = K_0 [A]^0 = \frac{-d[A]}{dt}$$

R

$$\begin{array}{l} t \\ o \\ 't' \\ 't' \end{array} \quad \begin{array}{l} [A] \\ a \\ x \\ (a - x) \end{array}$$

$$R = K_0 (a - x)^0 = \frac{-d(a - x)}{dt}$$

$$K_0 = - \frac{d(a - x)}{dt}$$

$$\{ \because (a - x)^0 = 1 \}$$

$$K_0 = - \frac{da}{dt} + \frac{dx}{dt}$$

$$\therefore \frac{-da}{dt} = 0$$

$$K_0 = \frac{dx}{dt}$$

$$K_0 dt = dx \rightarrow (1)$$

சமன்பாடு (1) றை தொகைப்படுத்தினால்,

$$K_0 \int dt = \int dx$$

$$C + K_0 t = x$$

C \rightarrow தொகையீட்டு மாறிலி

$$\therefore x = K_0 t + C \rightarrow (2)$$

t = 0 எனில், x = 0 என்ற நிபந்தனையை சமன்பாடு (2) ல் பொருத்த

$$O = k_0(O) + C$$

$$\% C = 0 \rightarrow (3)$$

$C = 0$ வை சமன்பாடு (2) ல் பொருத்த.

$$x = k_0 t + O$$

$$x = k_0 t$$

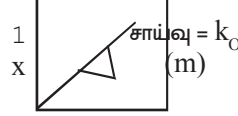
$$\% k_0 = \frac{x}{t}$$

$K_0 \rightarrow$ பூஜ்ய வகை வினைக்கான வினைவேக மாறிலி.

பூஜ்ய வகை வினைகளின் சிறப்பியல்புகள் :

$$1) \text{ அலகு : } K_0 = \frac{x}{t} = \frac{\text{செறிவு}}{\text{நேரம்}} = (\text{செறிவு}) (\text{நேரம்})^{-1} \text{ (அ) மோல் லிடர்}^{-1} \text{ வினாடி}^{-1}$$

$$2) k_0 = \frac{x}{t}$$



$x = k_0 t$, இது $y = mx$ என்ற அமைப்பில் உள்ளது. எனவே, X - யையும், t - யையும் கொண்டு வரைபடம் வரைந்தால், ஆதியில் துவங்கும் நேர்கோடு கிடைக்கும். இந்த நேர்கோட்டின் சாய்வே ($m = K_0$) K_0 ஆகும்.

3) அரை சிதைவுக் காலம் :

$$(t_{1/2} \text{ (அ) } t_{0.5})$$

வினைக்கு எடுத்துக்கொண்ட வினைபடுபொருளில் பாதி விளைபொருளாக மாறுவதற்கு தேவைப்படும் காலமே, அரைசிதைவுக் காலம் (அ) அரை வாழ்வுக் காலம் எனப்படும்.

$$k = \frac{x}{t}$$

$$t = \frac{x}{k}$$

$$x = \frac{a}{2}, \text{ எனில் } t = t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2K}$$

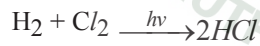
$$\text{இங்கு } t_{1/2} \propto a,$$

$a \rightarrow$ வினைபடுபொருளின் தொடக்க செறிவு.

சான்றுகள் :

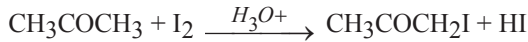
1) a) தங்கத்தின் புறப்பரப்பில் HI சிதைவடைவது b) டங்ஸ்டனின் புறப்பரப்பில் NH_3 சிதைவடைவது. இவ்வினைகளில், வினைபடு வாயு மூலக்கூறுகள் வினைவேக மாற்றியின் பரப்பு முழுவதும் ஒட்டியிருக்கும் இது, அழுத்தத்தைப் பொருத்து மாறுவதில்லை. எனவே தான், பூஜ்ய வகை வினை.

2) நீரின் மேற்பரப்பில் நிகழும் ஒளிவேதிவினை :



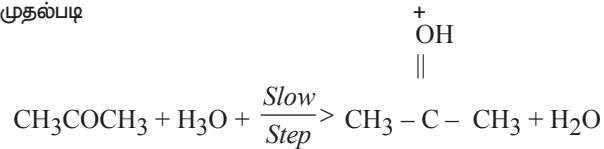
HCl உருவாகும் போதே நீரில் கரைகிறது. இதன் காரணமாக வாயுக்கள் H_2 & Cl_2 வின் செறிவு மாறாமல் தொடர்ந்து இருக்கிறது.

3) அமில முன்னிலையில் அசிட்டோனின் அயோடினேற்றம்



இவ்வினையில் அயோடினை பொருத்து பூஜ்ய வகை வினை.

இவ்வினையின் வினைவழிமுறையில், முதல்படி



$$\text{வினைவேகம்} = K [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

இந்த வேகச் சமன்பாட்டில் அயோடினின் அடர்வு (செறிவு) இடம் பெறாததால் அயோடினைப் பொருத்து பூஜ்ய வகை வினை.

4) நொதிகள் பங்கேற்கும் வினைகள்

- (எ.கா) i) $C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{\text{Invertase (நொதி)}} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$
 (கரும்புச் சர்க்கரை) (குளுக்கோஸ்) (ஃப்ரக்டோசு)
- ii) $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Zymase}} C_2H_5OH + CO_2$
- iii) பால் $\xrightarrow{\text{Lactobacillus}}$ தயிர்

முதல் வகை வினைகள் :

ஒரு வினையின் வேகம், வினைபடு பொருளின் ஒரு செறிவை மட்டும் பொருத்திருந்தால், அது முதல் வகை வினை எனப்படும்.

முதல்வகை வினைக்கான வினைவேக மாறிலிச் சமன்பாடு :

1) A \longrightarrow வினைபொருள்

$$\text{வினைவேகம்} = k_1 [A]$$

$$\frac{-d(A)}{dt} = k_1 (a - x)$$

$$\frac{-d(a-x)}{dt} = k_1 (a - x)$$

$$+ \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \quad [\because \frac{da}{dt} = 0]$$

$$\frac{dx}{(a-x)} = k_1 dt$$

$$\int \frac{dx}{a-x} = k_1 \int dt$$

$$- \ln(a-x) = k_1 t + C$$

$$\text{at } t=0, \quad x=0$$

$$c = - \ln a$$

$$\therefore - \ln(a-x) = k_1 t - \ln a$$

$$\ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = k_1 t$$

$$\therefore k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

2) வினைபடு பொருள் குறைவதன் அடிப்படையில் :

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -kt \quad \text{"t" நேரத்தில் c} \longrightarrow \text{வினைபடு பொருள் செறிவு}$$

$$\text{(அ) } C = C_0 e^{-kt} \quad C_0 \longrightarrow \text{தொடக்க செறிவு.}$$

3. வினைபடுபொருளின் துவக்க செறிவு தெரியாத பொழுது :

நேரம் : t_1 , வினைபடுபொருளின் செறிவு $(a - x_1)$

நேரம் t_2 , வினைபடுபொருளின் செறிவு $(a - x_2)$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) \text{ என்ற சமன்பாடு படி.}$$

$$k = \frac{2.303}{t_1} \log \left(\frac{a}{a-x_1} \right) \longrightarrow (1)$$

$$K = \frac{2.303}{t^2} \log \left(\frac{a}{a-x_2} \right) \longrightarrow (2)$$

$$(2) - (1) : k = \frac{2.303}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(a-x_1)}{(a-x_2)}$$

முதல் வகை வினையின் சிறப்பியல்புகள் :

1) அலகு = $k_1 \longrightarrow$ நேரம்⁻¹

2) அரைவாழ்வு காலம், $t_{1/2} = \frac{0.6932}{k}$

3) $t_{1/2}$ வினைபடுபொருளின் தொடக்க செறிவை (a) சார்ந்திருக்காது

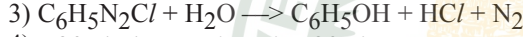
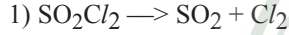
4) k_1 ஆனது செறிவின் அலகு சார்ந்தது அல்ல.

5) t Vs $\log(a-x)$ வரைபடத்தில் கிடைக்கும் நேர்கோட்டின் சாய்வு = $\frac{k_1}{2.303}$

6) $T = n \times t_{1/2}$

$T \longrightarrow$ மொத்த நேரம், $n \longrightarrow$ அரை வாழ்வு காலத்தின் எண்ணிக்கை

சான்றுகள் :



4) கதிரியக்கத் தனிமங்களின் கதிரியக்க வினை.

இரண்டாம் வகை வினைகள் :

வினைவேகம், வினைபடுபொருளின் இரண்டு அடர்வுகளைப் பொருத்திருந்தால், அது இரண்டாம் வகை எனப்படும்.

சமன்பாடு (1) :

$2A \longrightarrow$ வினைபொருள்.

வினைவேகம் = $k_2 [A]^2$

$$= k_2 (a-x)^2 = \frac{d[A]}{dt}$$

$$k_2 (a-x)^2 = \frac{-d(a-x)}{dt}$$

$$(or) k_2 (a-x)^2 = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k_2 dt$$

தொகையீடு செய்க.

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right]$$

$$(or) k = \frac{1}{t} \left[\frac{x}{a(a-x)} \right]$$

சமன்பாடு (2):



$$\text{வினைவேகம்} = \frac{-d[A]}{dt} = k_2 [A] [B]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x)$$

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = K_2 dt$$

தொகையீடு செய்க

$$K_2 = \frac{1}{t(a-b)} \log \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$$

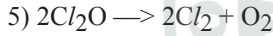
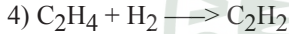
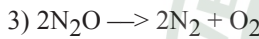
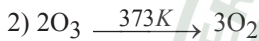
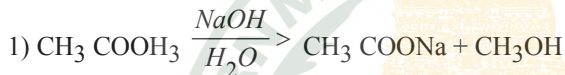
சிறப்பியல்புகள்:

1) K_2 வின் அலகு \longrightarrow மோல்⁻¹ லிட்டர் நேரம்⁻¹

2) அரை வாழ்வு காலம்: $t_{1/2} = \frac{1}{K_2 a}$

3) தொடக்க செறிவினை இரட்டிப்பாக்க, தொடக்க வினைவேகம் நான்கு மடங்காகும்.

சான்றுகள்:



7) வில்லியம்சன் தொகுத்தலில் ஈதர் உருவாதல்.

8) பென்சாயின் குறுக்க வினை

மூன்றாம் வகை வினை:



$$\text{வினைவேகம், } \frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3$$

$$\text{தொகைப்படுத்த, } K_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

$$(\text{or}) K_3 = \frac{1}{t} \frac{x}{2a^2} \frac{(2a-x)}{(a-x)^2}$$

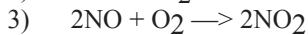
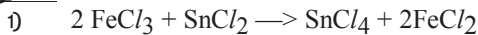
சிறப்பியல்புகள்:

1) அலகு: k_3 ன் அலகு \longrightarrow mol⁻² Litre² time⁻¹ (அ) மோல்⁻² லிட்டர்² நேரம்⁻¹

2) அரைவாழ்வு காலம், $t_{1/2} = \frac{3}{2Ka^2}$

3) செறிவின் அலகு மாறுபாட்டால், k_3 ன் மதிப்பு மாறுபடுகிறது.

சான்றுகள்:



nth வினை வகை :

ஒரு வினையின் வினைவகை 'n' எனில், அனைத்து வினைபடு பொருளின் தொடக்கச் செறிவும் சமம் எனில்

$$\frac{dx}{dt} = K_n (a - x)^n$$

$$\text{ஃ வினை வேக மாறிலி, } K_n = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$\text{அரைவாழ்வு காலம், } t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{K_n (n-1) (a)^{n-1}}$$

பின்னவகை வினை :

(எ.கா) CH_3CHO ன் சிதைவு வினை, $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$

$$\text{வினைவேகம்} = K [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

$$\text{வினைவகை } n = 3/2$$

எதிர்குறி வினை வகை :

(எ.கா) $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

$$\text{வினைவேகம் } R = K [\text{O}_3]^2 [\text{O}_2]^{-1}$$

$$\text{ஆக்சிஜனைப் பொருத்து, வினை வகை} = -1$$

எனவே, எதிர்குறி வினை வகை என்பது ஏதாவது ஒரு வினைபடு பொருளின் செறிவை அதிகமாக்குவதன் மூலம், வினைவேகம் குறைவதே ஆகும்.

கதிரியக்க சிதைவின் வினைவேகம் :

$$\text{வினை வேகம், } \frac{-dN}{dt} \propto N$$

$$\frac{-dN}{dt} = \lambda N \rightarrow (1)$$

$\lambda \rightarrow$ சிதைவு மாறிலி

$N_0 \rightarrow$ தொடக்கத்திலுள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கை.

$N \rightarrow$ 't' நேரத்தில் உள்ள மீத அணுக்களின் (சிதைவடையாத) எண்ணிக்கை

$$\frac{-dN}{N} = \lambda dt \rightarrow (2)$$

$$dt = 1 \text{ எனில் } -\frac{dN}{N} = \lambda \rightarrow (3)$$

சமன்பாடு (2) னை ஒதாகைப்படுத்த

$$-\int \frac{dN}{N} = \lambda \int dt$$

$$-\ln N = \lambda t + c \rightarrow (4)$$

$$t = 0, N = N_0$$

$$-\ln N_0 - \lambda \times 0 + C$$

$$C = -\ln N_0 \rightarrow (5)$$

'C' யினை (4) ல் பொருத்த,

$$-\ln N = \lambda t - \ln N_0$$

$$\ln N_0 - \ln N = \lambda t$$

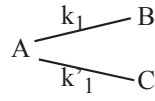
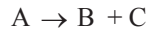
$$\text{ஃ } \lambda = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{N_0}{N} \right)$$

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{N_0}{N} \right)$$

* அலகு : $\lambda \rightarrow (\text{நேரம்})^{-1}$

* அரைவாழ்வு காலம், $t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$

சிக்கலான முதல்வகை வினைகள் : (இணை வினை)



B, C \rightarrow வினைபொருள்

k_1 & k'_1 \rightarrow முதல் வகை வினையின் வினைவேக மாறிலி

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1 [A] + k'_1 [A] \\ &= (k_1 + k'_1) [A] \rightarrow (1) \end{aligned}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] \rightarrow (2)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k'_1 [A] \rightarrow (3)$$

நேர இடைவெளி 'dt' எனில் x மோல் li^{-1} 'B' மற்றும் y மோல் li^{-1} 'C' உருவாகியுள்ளது எனக் கருதுவோம்.

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{x}{dt}, \quad \frac{d[C]}{dt} = \frac{y}{dt}$$

$$\frac{\frac{d[B]}{dt}}{\frac{d[C]}{dt}} = \frac{x}{y} \quad \frac{(2)}{(3)} \Rightarrow \frac{\frac{d[B]}{dt}}{\frac{d[C]}{dt}} = \frac{k_1}{k'_1}$$

$$\frac{x}{y} = \frac{k_1}{k'_1}$$

கணக்கு : A என்ற பொருள் சிதைவடைந்து B & C ஆக மாறுகிறது. இது ஒரு முதல் வகை வினை

$$k_1 = 1.26 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$$

$$A \quad k'_1 = 3.8 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$$

% distribution B & C யினை கணக்கிடுக.

$$\% \text{ distribution of B} = \frac{k_1}{k_1 + k'_1} \times 100$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1.26 \times 10^{-4}}{1.26 \times 10^{-4} + 3.8 \times 10^{-5}} \times 100 \\ &= 76.83\% \end{aligned}$$

$$\% \text{ distribution of C} = \frac{k'_1}{k_1 + k'_1} \times 100$$

$$= \frac{3.8 \times 10^{-5}}{1.26 \times 10^{-4} + 3.8 \times 10^{-5}} = 23.17\%$$

வினைவகையை நிர்ணயித்தல் :

1) தொகைக்கெழு முறை (அ) பொருத்தி சரிபார்த்தல் முறை :

வினைபடு பொருளின் ஆரம்ப அடர்வு a , மற்றும் t_1, t_2, t_3, \dots ஆவது நேரங்களில் உள்ள அடர்வுகள் முறையே $(a - x_1), (a - x_2), (a - x_3), \dots$ ஆகியவை சோதனை மூலம் அளந்தறியப்படுகின்றன.

$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) \rightarrow \text{முதல் வகை வினை}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \rightarrow \text{இரண்டாம் வகை வினை}$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \rightarrow \text{மூன்றாம் வகை வினை}$$

2) அரை வாழ்வுக்கால முறை :

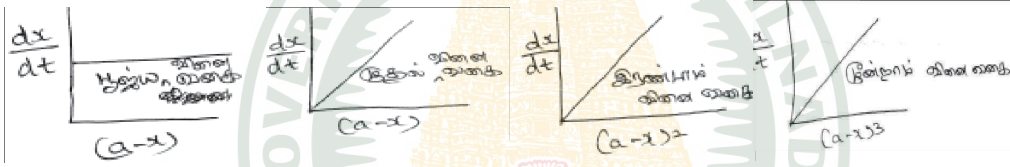
n^{th} வகை வினைக்கு .

$$n=1 + \frac{\log t_2 - \log t_1}{\log a_1 - \log a_2} ;$$

$$t_{1/n} \propto (a)^{1-n}$$

3) வரைபட முறை :

இம்முறையில் வரைபடங்களை கொண்டு வினைவகை நிர்ணயிக்கப்படுகிறது.



வினைவேகம் Vs செறிவு வரைபடம்

அர்ஹீனியஸ் சமன்பாடு :

பல வினைகளின் வினைவேகங்களை பல்வேறு வெப்பநிலைகளில் அர்ஹீனியஸ் அளந்தறிந்தார். ஒவ்வொரு வினையின் வினைவேகத்திற்கும் வெப்பநிலைக்குமுள்ள தொடர்பை ஆராய்ந்தார்.

$k = Ae^{-Ea/RT}$ என்பதே அர்ஹீனியஸ் சமன்பாடு ஆகும்.

$A \rightarrow$ அதிர்வுக் குணகம் (அ) மோதல் குணகம் என்பது ஓரலகு நேரத்தில் வினைபடுபொருள் மூலக்கூறுகளுக்கு இடையே ஏற்படும் மோதல்களின் எண்ணிக்கை ஆகும்.

$Ea \rightarrow$ கிளர்வுறு ஆற்றல்

கிளர்வு ஆற்றல் கணக்கீடு :

$$1) k = Ae^{-Ea/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

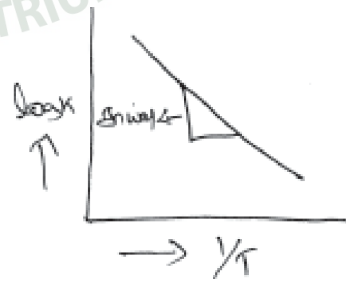
$$2.303 \log k = 2.303 \log A - \frac{Ea}{RT}$$

$$\log k = \log A - \frac{Ea}{2.303 RT}$$

$$\text{சாய்வு} = \frac{-Ea}{2.303RT}$$

$$\text{வெட்டுத்துண்டு} = \log A$$

$$2) \text{ From } \ln k = \frac{-Ea}{RT} + \ln A$$



$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{Ea}{RT^2}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = Ea \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2} \quad (OR) \quad \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

k_1, k_2, T_1, T_2 மதிப்பு தெரிந்திருந்தால், Ea ஐ கணக்கிடலாம்.

வெப்பநிலை குணகம் :

ஒரு வினையில் $(T + 10)$ K வெப்பநிலையில் உள்ள வினைவேக மாறிலிக்கும் (K_{T+10}), TK வெப்பநிலையில் உள்ள வினைவேக மாறிலிக்கும் (K_T) இடையிலான விகிதம், அவ்வினையின் வெப்பநிலைக் குணகம் எனப்படும்.

$$\% \text{ வெப்பநிலைக் குணகம்} = \frac{K_{T+10}}{K_T} = 2 \text{ to } 3.$$

$$\text{சான்றாக } 308\text{K (ம)} \text{ } 298\text{k வெப்பநிலைகளுக்கு, வெப்பநிலைக் குணகம்} = \frac{K_{308}}{K_{298}}$$

இதன் மதிப்பானது 2லிருந்து 3 வரை இருப்பதால், ஒவ்வொரு 10°C வெப்பநிலை உயர்வுக்கும் வினைவேகம் இரண்டு (அ) மூன்று மடங்கு அதிகரிக்கும்.

(எ.கா) (1) $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$; இவ்வினையின் வெப்பநிலை குணகம் = 1.8

(2) $\text{CH}_3\text{I} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{NaI} + \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ வெப்பநிலைக் குணகம் = 2.9

வினைவேகம் பற்றிய கொள்கை - மோதல் கொள்கை :

மோதல் கொள்கையின்படி, வினைபடு மூலக்கூறுகளுக்கிடையே நிகழும் மோதல்கள் காரணமாகவே அவை கிளர்வுகொள் ஆற்றலைப் பெறுகின்றன. மோதலுக்கு பெறப்படும் ஆற்றல், கிளர்வு கொள் ஆற்றல் அளவுக்கு இருந்தால், அம்மூலக்கூறு கிளர்வு கொள் ஆற்றல் நிலைக்குச் சென்று விளைபொருளாகச் சிதைவடைகின்றது.

“ஒரு மிலி வாயுவில், ஒரு வினாடி நேரத்தில் நடைபெறும் மோதல்களின் எண்ணிக்கையே, மோதல் எண் (Z)” ஆகும். ஒவ்வொரு மோதலின் பொழுது ஒரு மூலக்கூறு, கிளர்வுகொள் ஆற்றலைப் பெறுகின்றது என வைத்துக் கொண்டால்.

$$\text{வினைவேகம், } \frac{-dn}{dt} = Z \text{ மூலக்கூறுகள் மிலி}^{-1} \text{வினாடி}^{-1}$$

வினைவேகம் = (மோதல் எண்) \times (குறைந்தபட்ச ஆற்றலை கொண்டுள்ள மூலக்கூறு மோதல்களின் பின்ன மதிப்பு)

(மோதல்களுக்கு தேவையான சரியான அமைப்பினை (orientation) கொண்டுள்ள மூலக்கூறுகளின் மோதல்களின் பின்ன மதிப்பு.)

$$\text{எனவே, } K = PZe^{-Ea/RT}$$

$P \rightarrow$ Steric factor

மோதல் எண் (Z) :

$$Z = 6.5 \times 10^4 \sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

$\sigma \rightarrow$ மோதல் விட்டம், $T \rightarrow$ வெப்பநிலை $M \rightarrow$ மூலக்கூறு நிறை.

(தனி வினைவேகக் கொள்கை (Absolute Reaction Rate Theory, ARR theory). (அல்லது)

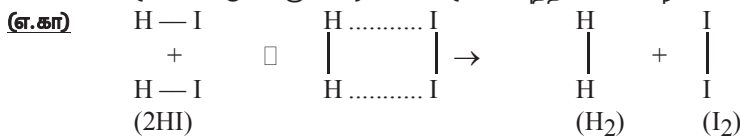
இடைநிலைக் கொள்கை (Transition State Theory). (அல்லது)

கிளர்வுறு அணைவுக் கொள்கை (Activated Complex Theory)

இக்கொள்கையின்படி, வினைபடு மூலக்கூறுகள் முதலில் கிளர்வுற்ற அணைவு என்ற அதிக ஆற்றல் கொண்ட இடைநிலைப் பொருளைக் கொடுக்கின்றன. இது ஒரு குறிப்பிட்ட வேகத்தில் சிதைவடைந்து விளைபொருளைக் கொடுக்கின்றது.

சான்றாக, $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons [\text{X}]^* \rightarrow$ விளைபொருள்

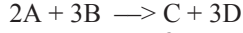
(வினைபடு பொருள்கள்) (கிளர்வுற்ற அணைவு)



இக்கொள்கையில் வினைபடுபொருளின் பழைய பிணைப்புகள் உடைவதும், புதிய பிணைப்புகள் உருவாவதும் ஒரே நேரத்தில் நடைபெறுகிறது.

முக்கிய கணக்குகள்

1. கீழ்க்கண்ட வினைக்கு பின்வரும் மதிப்புகளை கருத்தில் கொள்க.



[A] [mol dm ⁻³]	[B] (mol dm ⁻³)	Rate (r) (mole dm ⁻³ s ⁻¹)
1. 4.0 X 10 ⁻²	1.2 X 10 ⁻²	0.014 (r ₁)
2. 4.0 X 10 ⁻²	2.0 X 10 ⁻²	0.028 (r ₂)
3. 2.0 X 10 ⁻²	2.5 X 10 ⁻²	0.004 (r ₃)
4. 4.0 X 10 ⁻²	2.5 X 10 ⁻²	0.016 (r ₄)

இவ்வினையின் வினைவேகம், $r = [A]^a [B]^b$ எனில்.

- A வினை பொருத்து வினையின் வினைவேகம் என்ன?
- B வினை பொருத்து வினைவேகம் யாது?
- மொத்த வினைவேகத்தை கணக்கிடுக.
- வினைவேக மாறிலியை கணக்கிடுக.

$$\text{தீர்வு: } \frac{2}{1} : \frac{r_2}{r_1} = \frac{K [A]^a [B]^b}{K [A]^a [B]^b}$$

$$\frac{0.028}{0.014} = \frac{K [4 \times 10^{-2}]^a [2 \times 10^{-2}]^b}{K [4 \times 10^{-2}]^a [1 \times 10^{-2}]^b}$$

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

∴ b = 1

$$\frac{4}{3} : \frac{r_4}{r_3} = \frac{K [A]^a [B]^b}{K [A]^a [B]^b}$$

$$\frac{0.016}{0.004} = \frac{K [4 \times 10^{-2}]^a [2.5 \times 10^{-2}]^b}{K [2 \times 10^{-2}]^a [2.5 \times 10^{-2}]^b}$$

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

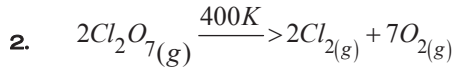
$$(2)^2 = (2)^a$$

∴ a = 2

எனவே,

- A வை பொருத்து இரண்டாம் வகை வினை
- B யை பொருத்து முதல் வகை வினை
- மொத்த வினை வேகம், $n = a + b = 2 + 1 = 3$
- வினைவேகச் சமன்பாடு, வினைவேகம், $r = k [A]^2 [B]^1$

$$\begin{aligned} \text{e) (K) வினைவேக மாறிலி} &= \frac{r}{[A]^2 [B]} \\ &= \frac{0.014}{[4 \times 10^{-2}]^2 [1 \times 10^{-2}]} \\ &= 8.75 \times 10^2 \text{ mol}^{-2} \text{ dm}^6 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$



இது முதல் வகை வினை

(i) 55 விநாடிகள் கழித்து Cl_2O_7 வின் அழுத்தம் 0.062 to 0.044 atm ஆக குறைகிறது. எனில் வினை வேக மாறிலியை கணக்கிடுக.

(ii) 100 விநாடிகளுக்கு பிறகு Cl_2O_7 அழுத்தத்தினை கணக்கிடுக.

$$\begin{aligned} \text{தீர்வு: (i)} \quad K &= \frac{2.303}{t} \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \\ &= \frac{2.303}{55} \log\left(\frac{0.062}{0.044}\right) = 6.2 \times 10^{-3} s^{-1} \end{aligned}$$

$$(ii) \quad K = 6.2 \times 10^{-3} s^{-1}, \quad t = 100s, \quad P_0 = 0.062 \text{ எனில் } P = ?$$

$$\therefore 6.2 \times 10^{-3} = \frac{2.303}{100} \log\left(\frac{0.062}{P}\right)$$

$$P = 0.033 \text{ atm}$$

3. ஒரே வினை வகை மற்றும் A மதிப்பையும் பெற்றுள்ள இரண்டு வினைகளை கருதுவோம். இவற்றின் கிளர்வுறு ஆற்றல் 24.9 kJ mol^{-1} என்ற அளவில் வேறுபடுகிறது எனில் 27°C ல் வினைவேக மாறிலியின் விகிதத்தை கணக்கிடுக.

$$\begin{aligned} \text{தீர்வு:} \quad \log\left(\frac{K_1}{K_2}\right) &= \frac{Ea_2 - Ea_1}{2.303 RT} \\ \log\left(\frac{K_1}{K_2}\right) &= \frac{24.9 \times 10^3}{2.303 \times 8.3 \times 300} = 4.3421 \\ \frac{K_1}{K_2} &= 2.198 \times 10^4 \end{aligned}$$

4. நைடரிக் அமிலம் ஆஸ்ட்வால்ட் முறை தயாரித்தலில் முதல் படியில் அம்மோனியா உயர் வெப்பநிலையில் நைடரிக் ஆக்சைடாக மாறுகிறது.



a) O_2 வினைபடுவதற்கான வினைவேகமானது NH_3 வினைபடுவதற்கான வினைவேகத்துடன் எவ்வாறு தொடர்புடையது என்பதை கண்டறிக.

b) NO & H_2O உருவாதலுக்கான வினைவேகமானது NH_3 வினைபடுவதற்கான வினைவேகத்துடன் எவ்வாறு தொடர்புடையது என்பதை கண்டறிக.

$$\begin{aligned} a) \quad -\frac{1}{4} \frac{d[NH_3]}{dt} &= -\frac{1}{5} \frac{d[O_2]}{dt} \\ \therefore \frac{d[O_2]}{dt} &= \frac{5}{4} \frac{d[NH_3]}{dt} = 1.25 \frac{d[NH_3]}{dt} \\ b) \quad \frac{1}{4} \frac{d[NO]}{dt} &= \frac{1}{6} \frac{d[H_2O]}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{d[NH_3]}{dt} \\ \therefore \frac{d[NO]}{dt} &= \frac{-d[NH_3]}{4} ; \frac{d[H_2O]}{dt} \\ &= \frac{-6}{4} \frac{d[NH_3]}{dt} = -1.5 \frac{d[NH_3]}{dt} \end{aligned}$$

5. ஒரு முதல் வகை வினையானது 20% முழுமை அடைவதற்கு 10 நிமிடங்கள் ஆகும் எனில், வினைவேக மாறிலியை கணக்கிடுக.

i) வினைவேக மாறிலியை கணக்கிடுக.

ii) 75% வினை முழுமை அடைவதற்கு எடுத்துக் கொள்ளப்படும் நேரத்தை கணக்கிடுக.

தீர்வு: i)
$$K = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

$$= \frac{2.303}{10} \log \frac{100}{100-20} = \frac{2.303}{10} \log \frac{100}{80}$$

$$= 0.0223 \text{ min}^{-1}$$

ii)
$$t = \frac{2.303}{k} \log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \frac{2.303}{0.0223} \log \frac{100}{100-75}$$

$$= 62.18 \text{ min}$$

6. $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$ என்ற வினையின் வினைவழிமுறை.

i) $\text{NO} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{Fast}} \text{NOBr}_2$; ii) $\text{NOBr}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{Slow}} 2\text{NOBr}$; எனில் வினைவேகச் சமன்பாட்டினை எழுதுக.

தீர்வு: மெதுவாக செல்லும் படியே வினைவேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியாகும் : எனவே (ii) சமன்பாட்டினை கொண்டு, வினைவேகம் = $K [\text{NOBr}_2] [\text{NO}] \rightarrow (1)$

(i) லிருந்து, சமநிலை மாறிலி,
$$K_C = \frac{[\text{NO}][\text{Br}_2]}{[\text{NO}][\text{Br}_2]} \rightarrow (2)$$

$$\therefore [\text{NOBr}_2] = K_C [\text{NO}][\text{Br}_2] \rightarrow (3)$$

NOBr_2 ஒரு இடைநிலை பொருள் என்பதால் சமன்பாடு (1) ஐ மாற்றி அமைக்க சமன்பாடு (3) ஐ (1) ல் பொருத்துக.

$$\text{வினைவேகம்} = K [\text{NOBr}_2] [\text{NO}]$$

$$[\text{NOBr}_2] = K_C [\text{NO}][\text{Br}_2]$$

$$\therefore \text{வினைவேகம்} = (K \cdot K_C) [\text{NO}][\text{Br}_2][\text{NO}]$$

$$= K' [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]$$

$$\therefore [K \cdot K_C = K']$$

7. ஒரு முதல்வகை வினையின் அரைவாழ்வு காலம் 30 நிமிடம் எனில் வினையின் நியம வினைவேக மாறிலியை கணக்கிடுக. 70 நிமிடங்கள் கழித்து மீதமுள்ள வினைபடுபொருளின் பின்ன அளவை கணக்கிடுக.

தீர்வு: $t_{1/2} = 30$ நிமிடம்

$$K_1 = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{30} = 0.0231 \text{ நிமிடம்}^{-1}$$

முதல் வகை வினைக்கு,

	A \rightarrow விளைபொருள்	
t = 0	a	0
t = 70min	(a - x)	x

மீதமுள்ள வினைபடுபொருளின் பின்ன அளவு = $\left(\frac{a-x}{a} \right)$

$$K_1 = \frac{2.303}{t} \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

$$0.0231 = \log \left(\frac{a}{a-x} \right)$$

$$\log \left(\frac{a}{a-x} \right) = \frac{0.0231 \times 70}{2.303} = 0.7021$$

$$\therefore \left(\frac{a}{a-x} \right) = \text{antilog}(0.7021) = 5.036$$

$$\therefore \left(\frac{a-x}{a} \right) = \frac{1}{5.036} = 0.1985 = 0.2$$

8. $2A + B + C \longrightarrow D + 2E$ என்ற வினையில் A வினைப் பொருத்து முதல் வகை வினை, B யினைப் பொருத்து இரண்டாம் வகை வினை, C யினைப் பொருத்து பூஜ்ய வகைவினை

a) வினைவேகச் சமன்பாட்டினை எழுதுக.

b) A, B & C யின் செறிவுகளை இருமடங்காக உயர்த்தும் போது வினைவேகச் சமன்பாட்டினை எழுதுக.

தீர்வு: a) வினைவேகம் $r_1 = K [A]^1 [B]^2 [C]^0 \longrightarrow (1)$

$t = 0$ ஆக உள்ள போது

b) $[A] = a \text{ mol L}^{-1}$; $[B] = b \text{ mol L}^{-1}$; $[C] = c \text{ mol L}^{-1}$;

∴ (1) யிலிருந்து. $r_1 = ka^1b^2c^0 \longrightarrow (2)$

't' நேரத்தில் $[A] = 2a$, $[B] = 2b$, $[C] = 2C$ எனில்

$r_2 = k (2a)^1 (2b)^2 (2c)^0 \longrightarrow (3)$

$$\frac{2}{3} : \frac{r_1}{r_2} = \frac{K (a^1) (b^2) (c^0)}{K (2a)^1 (2b)^2 (2C)^0} = \frac{1}{(2)(2)^2} = \frac{1}{8}$$

∴ $r_2 = 8r_1$ [$\because C^0 = 1$]

9. அறைவெப்பநிலையில் (20°C) பாலானது புளித்துபோவதற்கு 64 மணி நேரம் ஆகிறது எனில், குளிர்சாதனப் பெட்டியில் (3°C) வைத்து புளிக்கவைப்பதற்கு முன்பு எடுத்துக் கொண்ட நேரத்தை விட மூன்று மடங்கு அதிகமாகிறது. பாலை புளிக்க வைக்க தேவையான கிளர்வுகொள் ஆற்றலை கணக்கிடுக.

தீர்வு: மேலே கொடுக்கப்பட்டுள்ள படி. 20°C யில் பால் புளிப்பதற்கான வினைவேகம் 3°C யை விட 3 மடங்கு அதிகம்.

∴ $K_{20^\circ\text{C}} = K_{(20+273)} = K_{293} (K_2)$

$K_{3^\circ\text{C}} = K_{(3+273)} = K_{276} (K_1)$

$$\frac{K_{293}}{K_{276}} = 3, T_1 = 3 + 273 = 276\text{K}; T_2 = 20 + 273 = 293\text{K}$$

$$\therefore \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{2.303} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$Ea = \left(\frac{2.303 RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$$

$$= \frac{2.303 \times 8.313 \times 10^{-3} \times 276 \times 293}{293 - 276} \log \left(\frac{K_{293}}{K_{276}} \right)$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 276 \times 293}{17} \log(3)$$

$$= 43.46 \text{ KJmol}^{-1}.$$