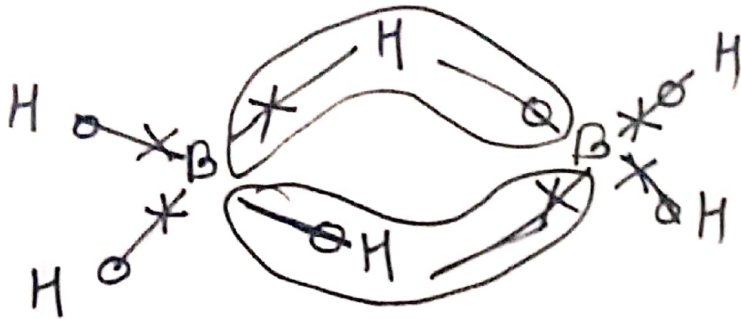


e-deficient molecules

①

B2H6



3c-2e- / B-H-B bond / Banana Bond

Physical Chem. UNIT-5

CHEMICAL KINETICS

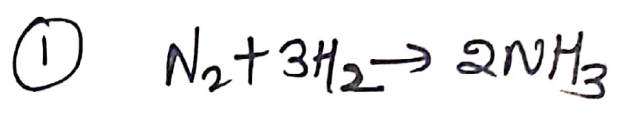
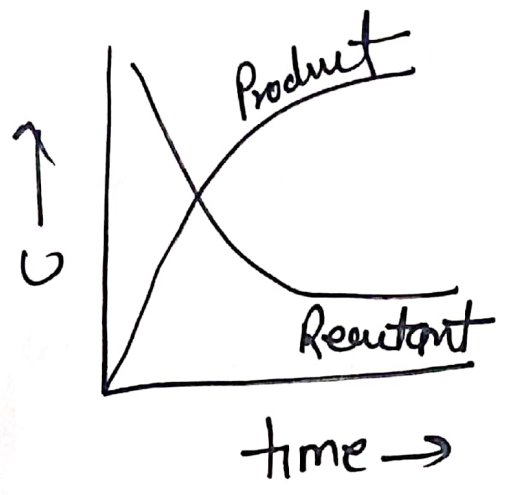
Rate of Reaction \Rightarrow

अभि. की वेग = $\frac{\text{Reactant / Product के सांद्रण में परि.}}{\text{समयान्तराल}}$

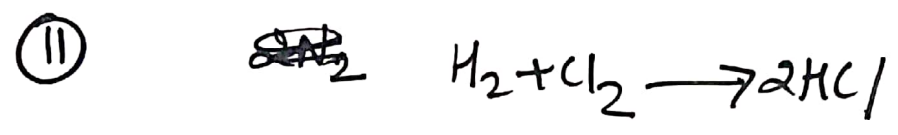


$$\begin{aligned} \text{वेग} &= \frac{A/B \text{ के सा. में कमी}}{\Delta t} \\ &= \frac{C/D \text{ के सा. में वृद्धि}}{\Delta t} \end{aligned}$$

$$= \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{-\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$



$$\begin{aligned} \text{Rate} &= \frac{-\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \\ &= +\frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} \end{aligned}$$



Rate =



$$\text{Rate } \left(\frac{dx}{dt}\right) \propto [A]^a [B]^b$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = k [A]^a [B]^b$$

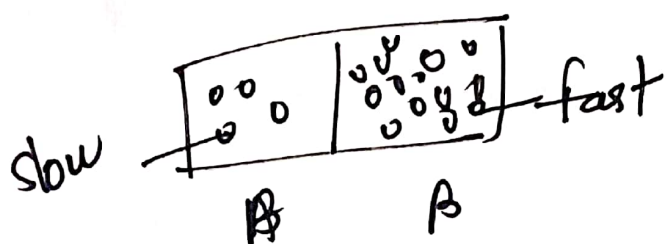
↙ Rate constant

a > moles of Reactant
b >

③
factors affecting Reaction Rate \Rightarrow

- ① Nature of Reactant \Rightarrow
ध्रुवीय $\rightarrow \oplus \ominus$ $\text{Na}^+ / \text{Cl}^- \rightarrow$ fast $\rightarrow e^-$ transfer
non-polar \rightarrow covalent \rightarrow slow

- ② Concentration of Reactant $\Rightarrow A \rightarrow P$



- ③ Temperature $\rightarrow T \uparrow$ Rate of Reaction \uparrow
 $k_{T+10} = (T+10)^\circ\text{C}$

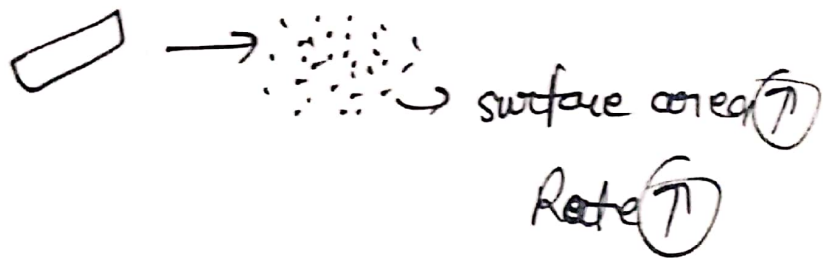
- ④ Pressure \Rightarrow gaseous Reaction $P \uparrow$ Rate \uparrow

- ⑤ Solvent \Rightarrow Dielectric constant \uparrow

- ⑥ effect of Radiation $\Rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{dark}}$ 2HCl (very slow)
 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu}$ 2HCl (fast)

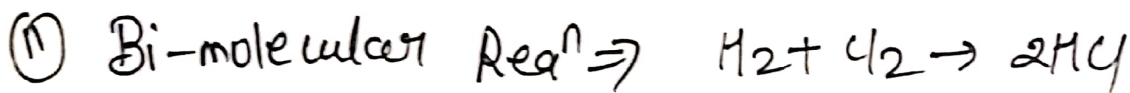
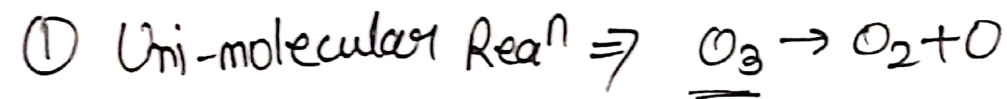
- ⑦ Catalyst \Rightarrow

Surface Area of Reactant \Rightarrow



Molecularity of Rea^n

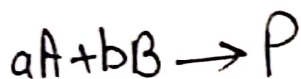
molecularity = no. of moles of Reactant



Order of Rea^n

अभिकारकों के अणुओं की वह संख्या जो वेग का निर्धारण करती है।

अभिक्रिया वेग समीकरण में अभिकारकों के घातों के योग को order of Rea^n कहते हैं।



$$\text{Rate} = k [\text{A}]^a [\text{B}]^b$$

Order of Rea^n (n) = $a+b$

(5)

for eg. ① $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$

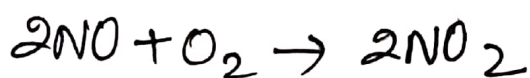
$$\text{Rate} = [\text{HI}]^2, n=2$$

②



$$\text{Rate} = [\text{NO}_2]^2, n=2$$

③



$$\text{Rate} = [\text{NO}]^2 [\text{O}_2], n=2+1=3$$

④



$$\text{Rate} = [\text{CH}_3\text{COOCH}_3], n=1$$

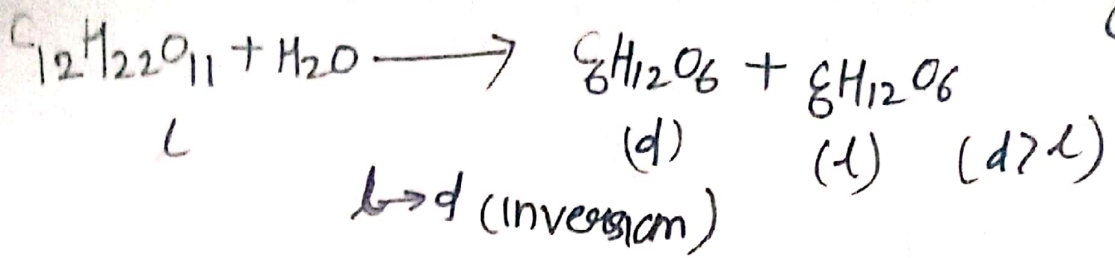
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ no effect on rate so negligible

Molecularity

Order of Reaⁿ

- ① अभिकारकों की सं
- ② पूर्णक
- ③ सभी को देखकर
- ④ सान्द्रता | दर से संबंधित नहीं
- ⑤ अपरिवर्तनीय
- ⑥ multistep में अलग-2

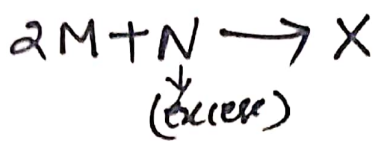
- ①
- ② शून्य, fraction
- ③
- ④
- ⑤ T, P, C से प्रभावित
- ⑥ सिर्फ slow rate पर depend



$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= k [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]^1 [\text{H}_2\text{O}]^1 \\
 \text{Order} &= 1, \quad \text{molecularity} = 2
 \end{aligned}$$

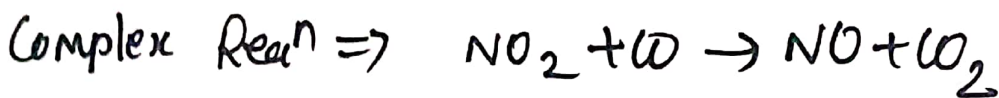
Pseudomolecular Reaⁿ

②



$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= k [\text{M}]^2 [\text{N}]^1, \quad \text{order} = 2 \\
 \text{molecularity} &= 3
 \end{aligned}$$

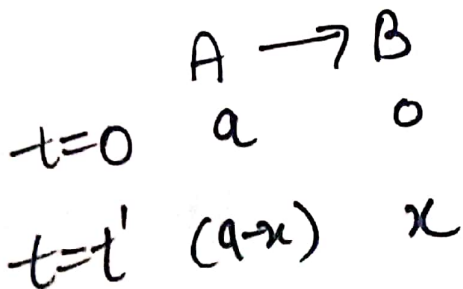
③



$$\text{Rate} = k [\text{NO}_2]^2 [\text{CO}]$$

$$\text{order} = 2, \quad \text{molecularity} = \text{नहीं बता सकते}$$

Zero order Reaⁿ



$$\text{Rate} = \frac{dx}{dt} \propto [\text{A}]^0$$

$$\frac{dx}{dt} = k_0[A]^0$$

$$[A] = (a-x)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)^0$$

$$(x^0 = 1)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

$$dx = k_0 dt$$

समाकलन करने पर

$$\int dx = \int k_0 dt$$

$$x = k_0 t + C \text{ --- (1)}$$

C = Integratⁿ constant

gf $t=0, x=0$

$$0 = k_0 \times 0 + C$$

$$C = 0 \text{ --- (2)}$$

(2) के मान को समी. (1) में रखने पर

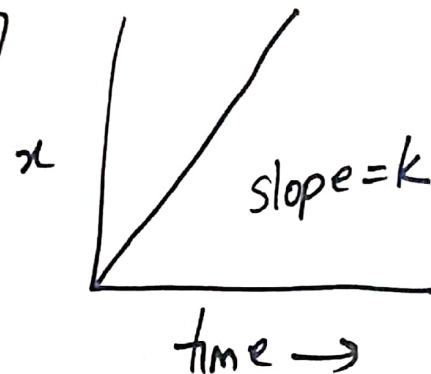
$$x = k_0 t + 0$$

$$x = k_0 t$$

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

Unit = $x = \text{mol/litre} / t = \text{sec}$
= mol lit⁻¹ sec⁻¹

graph \Rightarrow



$$x = k_0 t \text{ --- (3)}$$

$$y = mx + C$$

$$y = x, x = t, m = k_0$$

↓
slope

Half life $\Rightarrow t_{1/2}$

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

समी (3) में रखने पर

$$\frac{a}{2} = k_0 t_{1/2}$$

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

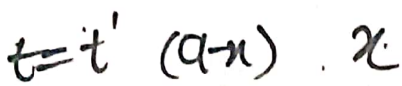
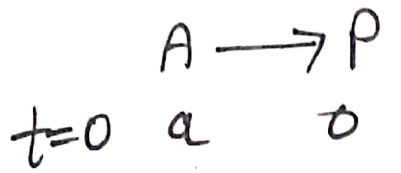
$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$

or

$$t_{1/2} \propto a$$

(10)

first order Reaⁿ



$$\text{Rate} = \frac{dx}{dt} \propto (a-x)^1$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (1)$$

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

Integratⁿ

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

$$-\ln(a-x) = kt + C \quad (2)$$

If $t=0, x=0$

समी (2) में मान रखने पर

$$-\ln(a-0) = k_1 \times 0 + C$$

$$-\ln a = C \quad (3)$$

समी (2) में

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

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

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

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = k_1$$

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

Half life ($t_{1/2}$) $\Rightarrow a - x = \frac{a}{2}$

$$k_1 = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$k_1 = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{a}{(a - \frac{a}{2})}$$

$$= \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{a}{\frac{2a-a}{2}}$$

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

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

$$= \frac{2.303 \times 0.3010}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$$

Unit = $\left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}}\right)^{-1} \text{sec}^{-1}$

$n=1$
 $= \left(\frac{\text{mol}}{\text{litre}}\right)^{-1} \text{sec}^{-1}$

graph \Rightarrow

$$= \text{sec}^{-1}$$

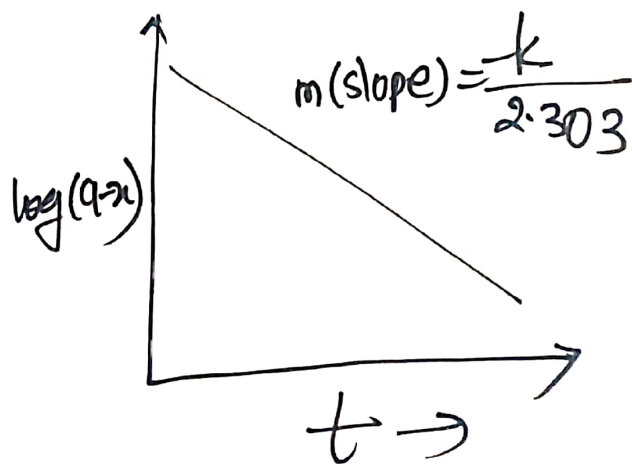
$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$\frac{kt}{2.303} = \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$\frac{kt}{2.303} = \log a - \log (a-x)$$

$$\log (a-x) = \log a - \frac{kt}{2.303}$$

$$y = c + mx$$



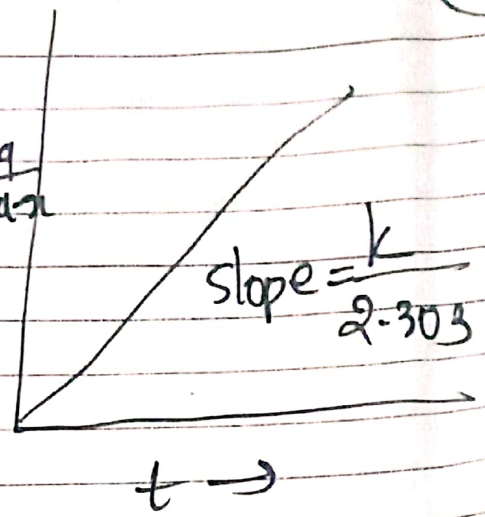
$$c = \log a$$

(Intercept)

$$\frac{kt}{2.303} = \log a - \log(a-x)$$

$$\frac{kt}{2.303} = \log \frac{a}{(a-x)}$$

y

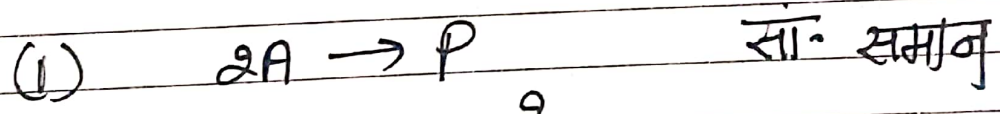


$$C + mx = y$$

$$c = 0$$

t	a	(a-x)	a/(a-x)
5	10	10-2=8	10/8 = 1.2
10	10	8-2=6	10/6 = 1.6
15	10	6-2=4	10/4 = 2.2
20	10	4-2=2	10/2 = 5

Second order Real



$$\text{Rate} \propto [A]^2$$

$$\text{Rate} = k_2 [A]^2$$

$2A \rightarrow P$	$\frac{dx}{dt} \propto (a-x)(a-x)$
$t=0 \quad a \quad 0$	
$t=t' \quad (a-x) \quad x$	$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2$

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

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

Integrating both sides

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

$$\frac{1}{(a-x)} = k_2 t + C \quad \text{--- (1)}$$

when $t=0, x=0$

$$\frac{1}{(a-0)} = k_2 \cdot 0 + C$$

$$\frac{1}{a} = C \quad \text{--- (2)}$$

Putting (2) in (1)

$$\frac{1}{(a-x)} = k_2 t + \frac{1}{a}$$

$$\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

$$\frac{a - (a-x)}{(a-x)a} = k_2 t$$

$$\frac{a - a + x}{(a-x)a} = k_2 t$$

$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$$

$$\boxed{\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = k_2}$$

II -

$$A + B \rightarrow P$$

$$t=0 \quad a \quad b \quad 0$$

$$t=t' \quad (a-x) \quad (b-x) \quad = x$$

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

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

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 t \quad \text{--- (1)}$$

Partial differential

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

$$\frac{1}{(a-b)} \left[\frac{1}{(b-x)} - \frac{1}{(a-x)} \right] dx = k_2 dt \quad \text{--- (2)}$$

Integrating both sides

$$\frac{1}{(a-b)} \left[\int \frac{1}{(b-x)} dx - \int \frac{1}{(a-x)} dx \right] = \int k_2 dt$$

$$\frac{1}{(a-b)} \left[-\ln(b-x) - (-\ln(a-x)) \right] = k_2 t + C$$

$$\frac{1}{(a-b)} \left[-\ln(b-x) + \ln(a-x) \right] = k_2 t + C$$

$$\frac{1}{(a-b)} \left[\ln(a-x) - \ln(b-x) \right] = k_2 t + C$$

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = k_2 t + C \quad \text{--- (3)}$$

$$t=0, x=0$$

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-0)}{(b-0)} = k_2 \times 0 + C$$

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} = C \quad (4)$$

समी. (3) में मान रखें पर

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} = k_2 t + \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b}$$

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} - \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{a}{b} = k_2 t$$

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} = k_2 t$$

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

Unit $\Rightarrow \left(\frac{\text{mol}}{\text{litre}}\right)^{1-n} \text{sec}^{-1}$

$$\left(\frac{\text{mol}}{\text{litre}}\right)^{1-2} \text{sec}^{-1} \Rightarrow \left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}}\right)^{-1} \text{sec}^{-1} = \frac{\text{mol}^{-1}}{\text{lit}^{-1}} \text{sec}^{-1}$$

$$= \text{mol}^{-1} \text{litre sec}^{-1}$$

Half life period \Rightarrow

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

$$x = a/2$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2}} \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2} \left(a - \frac{a}{2}\right)}$$

$$\frac{1}{t/2} = \frac{a/2}{a(a - \frac{a}{2})} \quad (1)$$

$$\frac{a - \frac{a}{2}}{2} = \frac{2a - a}{2} = \frac{a}{2}$$

$$k = \frac{1}{t/2} = \frac{a/2}{a(\frac{a}{2})}$$

$$2 = \frac{1}{\frac{1}{2} \cdot \frac{a \cdot 2}{a \cdot 2 \cdot a}}$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{2} \cdot a}$$

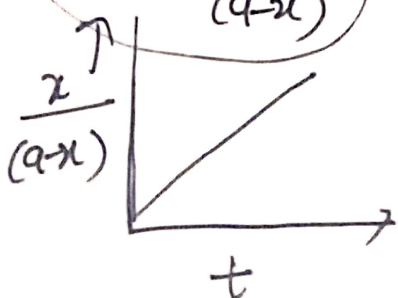
$$k_2 = \frac{1}{t/2 \cdot a}$$

$$t/2 = \frac{1}{k_2 \cdot a}$$

③ Graph \Rightarrow

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

$$k \cdot t = \frac{x}{a(a-x)}$$



(16)

$$y = \frac{x}{a-x}$$

$$x = t$$

$$\text{slop} = m = a/k$$

— o —

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (2)$$

$$y = \frac{1}{a-x}, \quad x = t$$

$$k \cdot t = \frac{1}{a-x}$$

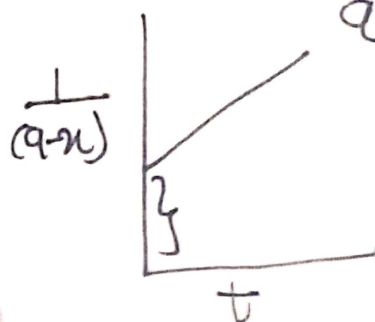
$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right]$$

$$k \cdot t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

$$k \cdot t + \frac{1}{a} = \frac{1}{a-x}$$

\uparrow
 $m \cdot x + c = y$

$$m = k, \quad c = \frac{1}{a}$$



$a-x$

$\frac{1}{a-x}$

15

$$\frac{1}{15} = 0.06$$

10

$$\frac{1}{10} = 0.1$$

5

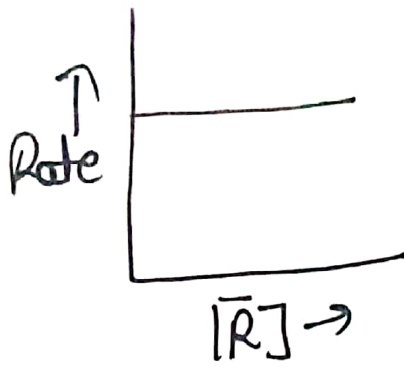
$$\frac{1}{5} = 0.2$$

Graph for

zero

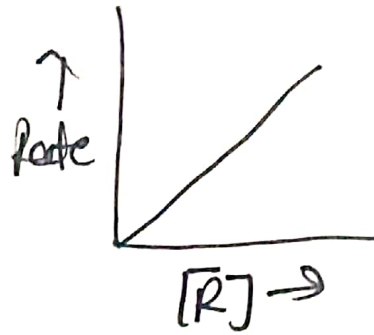
first

second

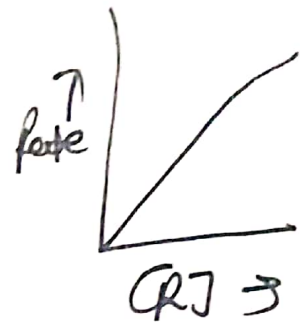


$$\text{Rate} = k[R]^0$$

(I) Rate vs R

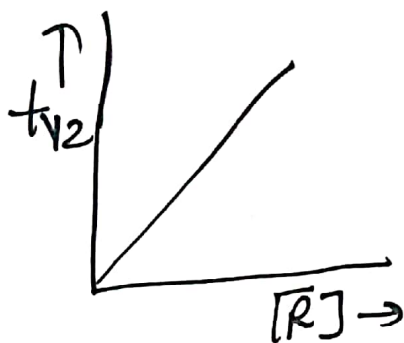


$$\text{Rate} = [R]^1$$



$$\text{Rate} = [R]^2$$

(II) $t_{1/2}$ vs R

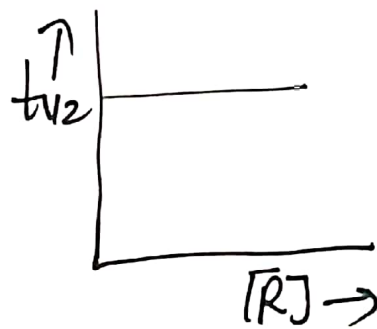


$$\text{Rate} = k[R]^0$$

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

$$dx = k dt$$

$$R_{1/2} = k \cdot t_{1/2}$$

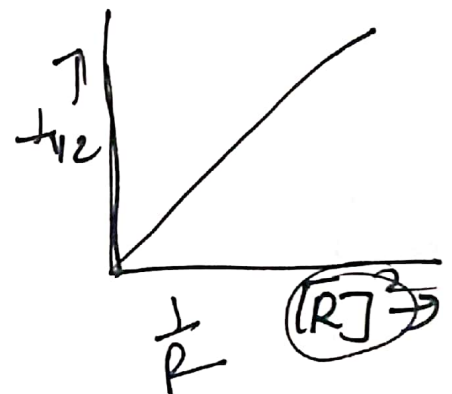


$$\text{Rate} = k[R]^1$$

$$\frac{dx}{dt} \propto \frac{R}{t} = kR$$

$$\frac{R}{t} = kR$$

$$\text{const.} = kt$$



$$\text{Rate} = k[R]^2$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{R}{t} = kR^2$$

$$\frac{R}{t} = kR^2$$

$$\frac{1}{tk} = R$$

$$\propto kt_{1/2} = \frac{1}{R}$$

Radioactive Reaction $\Rightarrow n \rightarrow \alpha, \beta, \gamma$

(16)

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

Ex-① प्रथम कोरि की अभि का Half life - 20 min है तो 99.9% पूर्ण होने में लगा समय $t = ?$

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

$$k = \frac{0.693}{20} \text{ ①}$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$a = 100, x = 99.9$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{(100-99.9)}$$

$$\frac{0.693}{20} = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{0.1}$$

$$t = \frac{2.303 \times 20}{0.693} \log 1000 \quad (1000 = 10^3 = 3 \log 10)$$

$$= \frac{2.303 \times 20 \times 3 \log 10}{2.303 \times 0.3010} \quad (\because \log 10 = 1)$$

$$= \frac{20 \times 3 \times 1}{0.3010} = \frac{60}{0.3010} = \frac{600}{3} = 200$$

$$\boxed{= 200 \text{ minute}}$$

2) First order reactⁿ का Half life 1.7 hours है तो 20% अभिकारक के ~~वक़्त~~ ^{ख़त्म} में कितना time लगेगा। (17)

$$t_{1/2} = 1.7, \quad a = 100\%, \quad \left(\frac{x}{a-x}\right) = 20\% \\ t = ?$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \text{or} \quad k = \frac{0.693}{1.7 \times 60}$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \Rightarrow \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{(100-20)}$$

$$\frac{0.693}{1.7 \times 60} = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{80}$$

$$t = \frac{2.303 \times 1.7 \times 60}{0.3010 \times 2.303} \log \frac{5}{4}$$

$$= \frac{1.7 \times 60}{0.3010} \log 5 - \log 4$$

$$= \frac{1.7 \times 60}{0.30} (0.6991 - 0.6020)$$

$$= 340 (0.0971)$$

$$= 33.01 \text{ min}$$

या

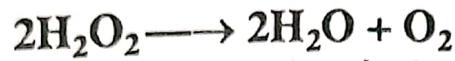
$$n = 1 + 1$$

या

$$n = 2.$$

अतः अभिक्रिया की कोटि दो है।

उदाहरण 4. H_2O_2 का H_2O तथा O_2 में विघटन प्रथम कोटि की अभिक्रिया है जिसका वेग स्थिरांक 0.0410 मिनट^{-1} है।



(a) यदि H_2O की प्रारम्भिक सान्द्रता 0.50 M है तो 10 मिनट बाद इसकी सान्द्रता क्या रह जायेगी ?

(b) H_2O_2 की सान्द्रता 0.50 M से 0.10 M होने में कितना समय लगेगा ?

(c) अभिक्रिया आधी पूर्ण होने में कितना समय लगेगा ?

हल : (a) सूत्र :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

दिया है : $a = 0.50 \text{ M}$, $k = 0.0410 \text{ मिनट}^{-1}$, $t = 10 \text{ मिनट}$

$$a-x = ?$$

$$0.0410 = \frac{2.303}{10} \log \frac{0.50}{(a-x)}$$

$$\Rightarrow \frac{0.0410 \times 10}{2.303} = \log \frac{0.50}{(a-x)}$$

$$\Rightarrow \log \frac{0.50}{(a-x)} = 0.178$$

$$\Rightarrow \log \frac{0.50}{0.17} = (a-x) \quad (a-x) = 0.331 \text{ मोल/लिटर।}$$

10 मिनट बाद H_2O_2 की सांद्रता 0.331 मोल/लिटर रह जायेगी।

(b) दिया है : $a = 0.50 \text{ M}$, $(a-x) = 0.10 \text{ M}$, $k = 0.0410 \text{ मिनट}^{-1}$, $t = ?$

$$t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{(a-x)}$$

$$t = \frac{2.303}{0.0410} \log \frac{0.50}{0.10}$$

या

$$t = 56.1 \log 5.0$$

या

$$\log \frac{0.5}{0.2} \Rightarrow \log \frac{5}{2}$$

$$\log 2 = (a-x)$$

$$0.3010 = (a-x)$$

~~$$\log \frac{0.50}{(a-x)} \Rightarrow \log \frac{5}{1}$$~~

उत्तर

Average life period

(18)

$$t_{av} = \frac{1}{\lambda} \sum \frac{1}{k} \text{ - Rest const}$$

$$t_{av} = \frac{\frac{1}{0.693}}{t_{1/2}} = \frac{t_{1/2}}{0.693} = 1.44 t_{1/2}$$

$$t_{av} = 1.44 t_{1/2}$$

Determinatⁿ of Order of Reacⁿ

① Integration method \Rightarrow

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = k C_1^n, \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = k C_2^n$$

$$\frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_2} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n$$

log लेने पर

$$\log \frac{\left(\frac{dx}{dt}\right)_1}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_2} = \log (C_1/C_2)^n$$

$$\log \left(\frac{dx}{dt}\right)_1 - \log \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = n (\log C_1 - \log C_2)$$

$$\frac{\log(dx/dt) - \log(dx/dt)}{(\log C_1 - \log C_2)} = n$$

(2) Integrated method \Rightarrow Hit and trial

ex (1)

a	50	30	18
t	0	10	20

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)}$$

1st

$$\Rightarrow \textcircled{i} \quad \begin{matrix} 50 \rightarrow 30 \\ a \quad a-x \end{matrix}$$

$$= \frac{2.303}{10} \log \frac{50}{30}$$

$$= \frac{2.303}{10} \log(5-3)$$

$$\textcircled{ii} \quad \begin{matrix} 50 \rightarrow 18 \\ a \quad a-x \end{matrix} \quad t=20$$

$$= \frac{2.303}{20} \log \frac{50^{25}}{18^9}$$

$$= \frac{2.303}{20} \log \frac{25}{9}$$

$$= \underline{2.303}$$

$$\text{2nd } k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right]$$

$$\Rightarrow \frac{2.303}{20} \log \left(\frac{5}{3} \right)^2$$

$$\Rightarrow \frac{2.303}{20} \cdot 2 \log \left(\frac{5}{3} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{2.303}{20 \cdot 10} \log(5-3)$$

Same value of k so
1st order Recl

③ Half-life method \Rightarrow

Zero $\rightarrow t_{1/2} = \frac{A_0}{2k} = \left(\frac{a}{2k}\right)$

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

2nd $\rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ka}$

$t_{1/2} \propto [a]^{1-n}$

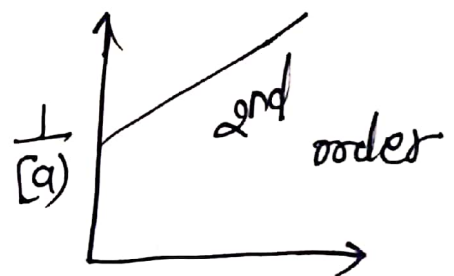
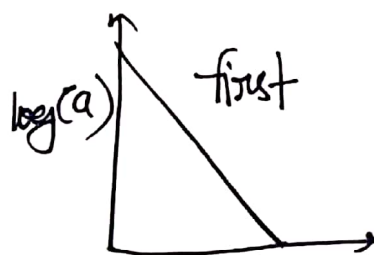
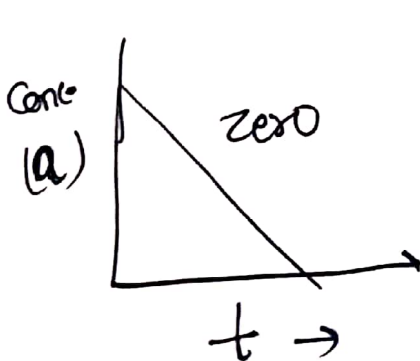
a $t_{1/2}$

A₁ t₁

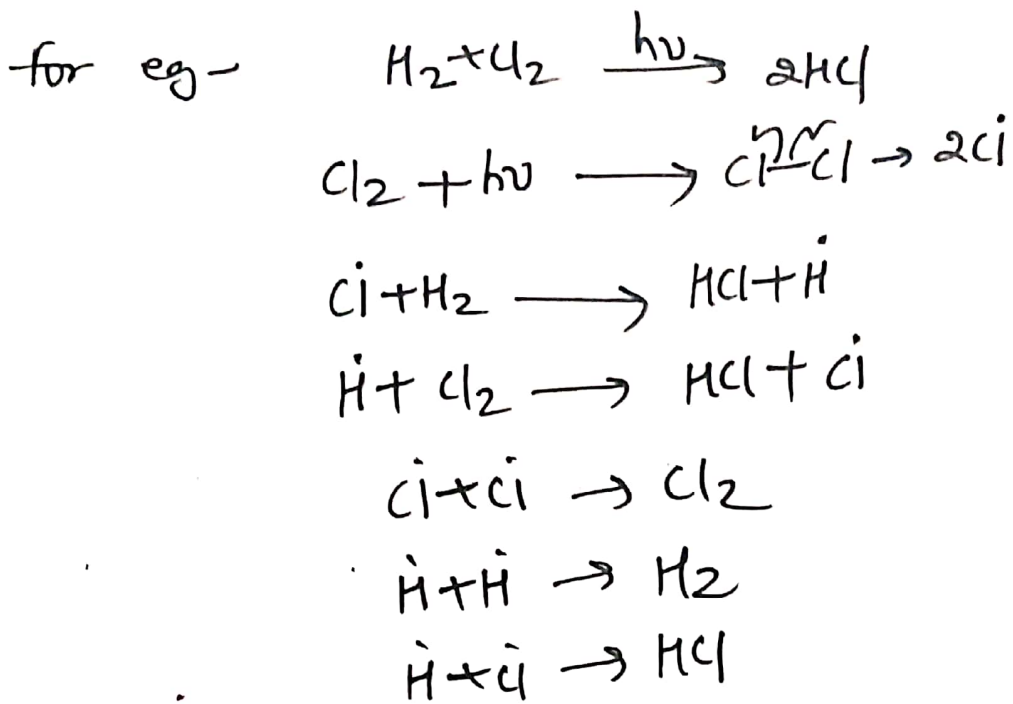
A₂ t₂

So - $\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{A_1}{A_2}\right)^{1-n}$

④ Graphical method \Rightarrow conc./log conc. $\frac{1}{\text{conc.}}$ Vs time



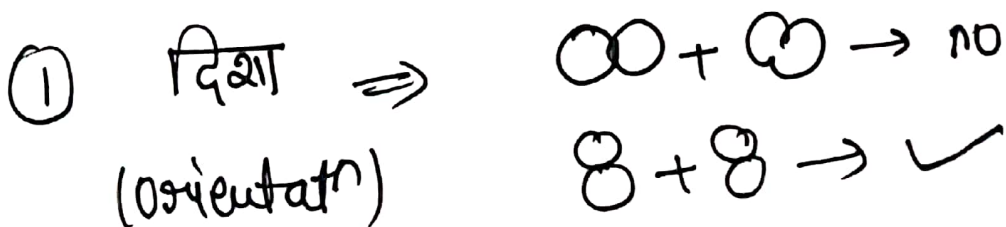
Chain Reactⁿ



Temperature coefficient \Rightarrow

$$= \frac{k_f + 10}{k_f}$$
$$= 2 \text{ to } 3 \text{ तक}$$

Collision Theory \Rightarrow



② Energy barrier (ऊर्जा अवरोध)

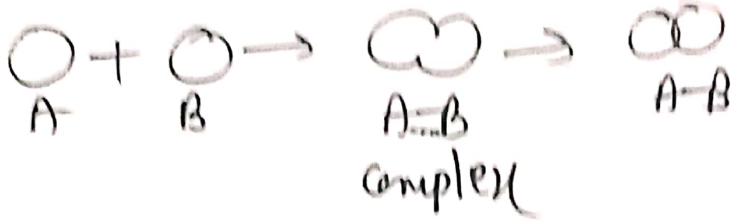
3

Collision Theory

23

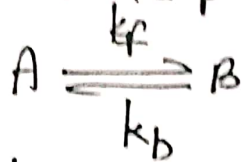


4



Vant-Hoff Equation $\rightarrow \frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$ (1)

effect of Temp. on rean rate



$$K_c = \frac{k_f}{k_b}$$

forward rean $\rightarrow \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$

backward rean $\rightarrow \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$

~~$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$
 $\ln k = \frac{E}{RT^2}$
 $\ln k = \frac{E \times T}{RT^2}$~~

$\ln k = \frac{E}{RT^2}$ (2)

Integratn करे पए

$$\int \ln k = \int \frac{E}{RT^2} dT$$

$$\ln k = \frac{E}{R} \left(\frac{T^{-2+1}}{-2+1} \right)$$

$$\ln k = \frac{E}{R} \frac{T^{-1}}{-1}$$

$$\ln k = \frac{-E}{R} T^{-1}$$

$$\ln k = \frac{-E}{RT} + A \rightarrow (\text{constant})$$

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

E_a = activation energy

Arrhenius eqⁿ $\rightarrow k = e^{-E_a/RT} \cdot A$

In ~~log~~ लेने पर

$$\ln \text{ ~~log~~ } k = \ln \text{ ~~log~~ } A + \ln e^{-E_a/RT}$$

$$\ln \text{ ~~log~~ } k = \ln \text{ ~~log~~ } A + \left(\frac{-E}{RT} \right) \ln e$$

($\ln e = 1$)

$$\ln k = \ln A + \frac{-E}{RT}$$

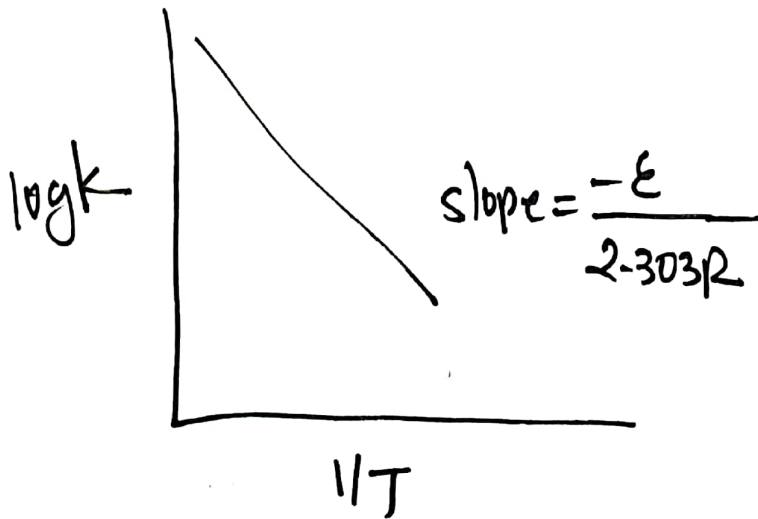
$$(\ln = \log_{10} \times 2.303)$$

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

2.303 को देने में है

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

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



$t_1, t_2 \rightarrow k_1, k_2$

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \log A - \frac{E}{2.303RT_2} - \left(\log A - \frac{E}{RT_1 \cdot 2.303} \right)$$

$$= \log A - \frac{E}{2.303RT_2} - \log A + \frac{E}{2.303RT_1}$$

$$= \frac{E}{2.303RT_1} - \frac{E}{2.303RT_2}$$

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

$$= \frac{E}{2.303R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right]$$

Activated Complex Theory concept
Activatⁿ energy

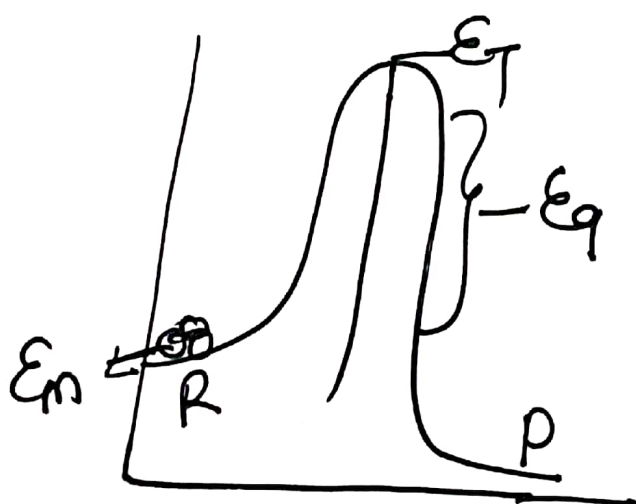
Thresold energy \Rightarrow effective collision \Rightarrow लिट

Activation en. \rightarrow

molecules energy \rightarrow

$$E_a = E_T - E_m$$

$$E_T = E_a + E_m$$

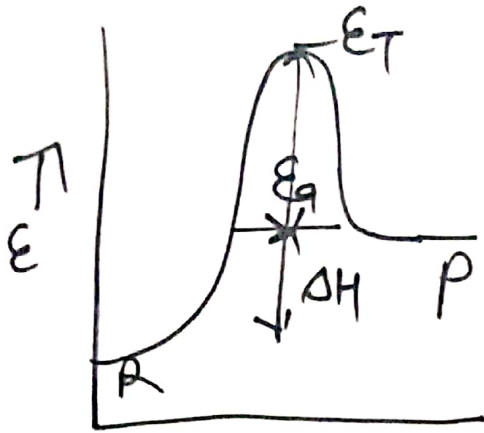


for eg - $E_T = \underline{100}$

$E_m \rightarrow 80$

$E_a \rightarrow 20$

endothermic



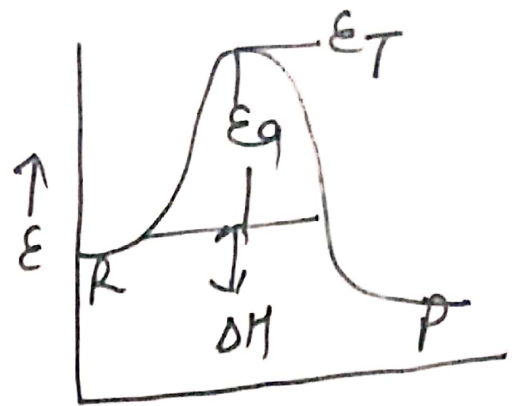
$$\Delta H = H_p - H_r$$

$$= H_p > H_r$$

$$\Rightarrow +ve$$

energy absorbed

exothermic

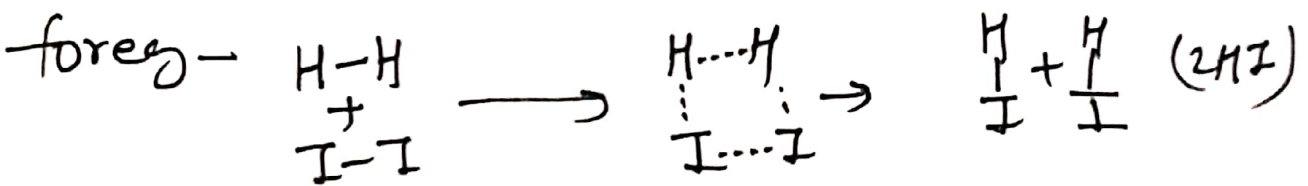


$$\Delta H = H_p - H_r$$

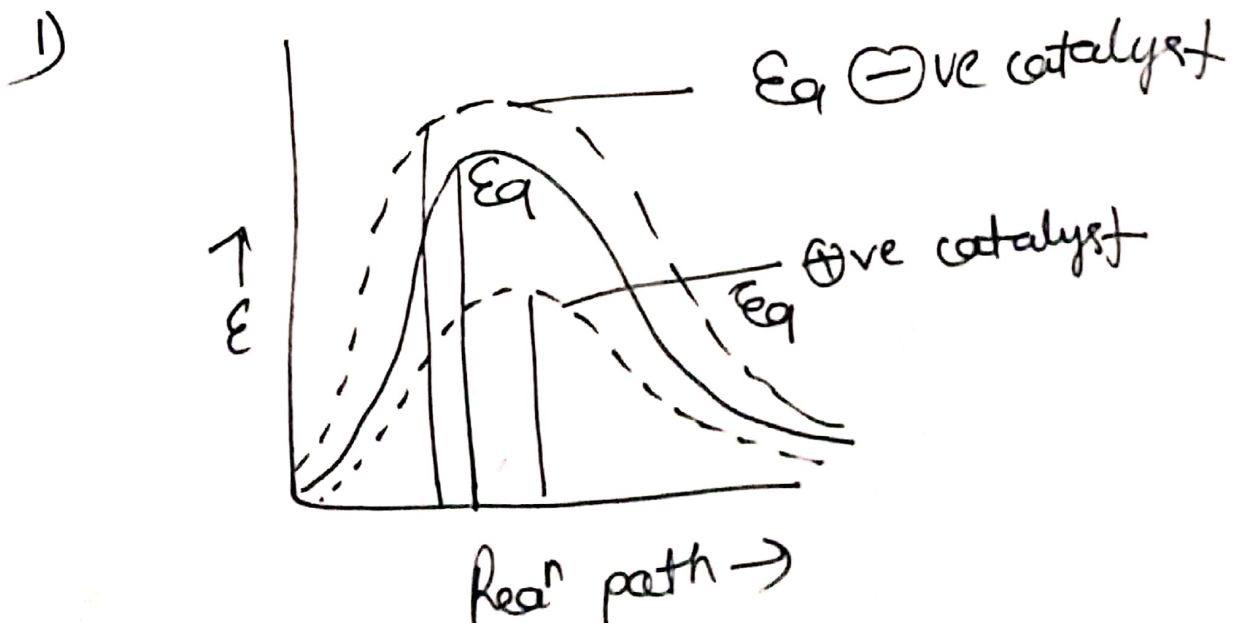
$$\Rightarrow H_r > H_p$$

$$= -ve$$

energy released



Physical significance \Rightarrow

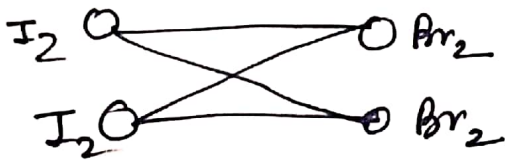
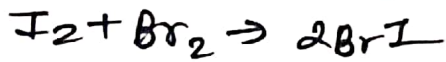


+ve catalyst \rightarrow E_a में कम \rightarrow Reaction fast (27)

-ve catalyst \rightarrow E_a में वृद्धि \rightarrow Reaction slow

Collision Theory

(27)



$$2 \times 2 = 4, \quad 8 \times 8 = 64$$

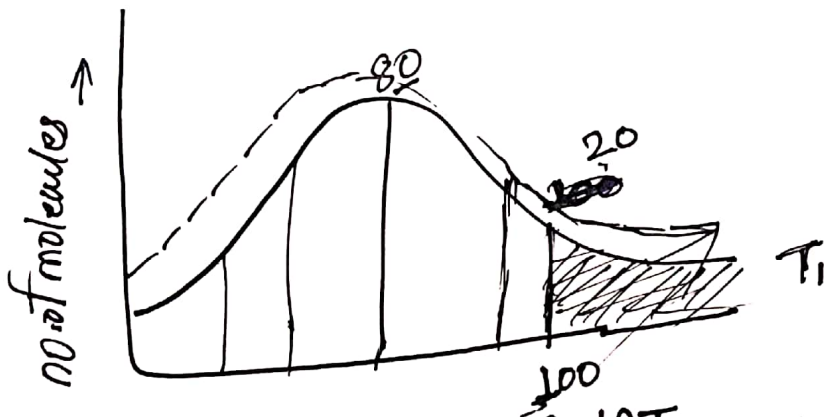
$$4 + 4 = 16$$

Rate = collision frequency \times effective collision

$$= Z_{AB} \times f$$

Z_{AB} = /sec/ml collision की संख्या

$$f = e^{-E_a/RT} \quad \text{statistical thermd.}$$



$$\text{Rate} = Z_{AB} \times e^{-E_a/RT} \quad \text{--- (1)}$$

$$Z_{AB} = N_A N_B \sigma_{AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2}$$

$N_A, N_B = A, B$ के moles | $m_A, m_B =$ mass of A, B
 $\sigma_{AB} =$ diameter

$$\text{Rate} = N_A N_B \sigma_{AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2}$$



$$\text{Rate} = -\frac{dn}{dt} \propto (N_A)(N_B)$$

$$-\frac{dn}{dt} = k [N_A] [N_B] \quad (2)$$

$$k [N_A] [N_B] = N_A N_B \sigma_{AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

$$k = \sigma_{AB}^2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

$$k = \left(\frac{2}{AB} \right) A' = \sigma_{AB}^2 \left[8\pi k \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

$$k = A' T^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

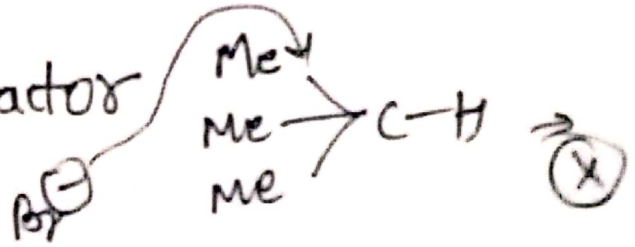
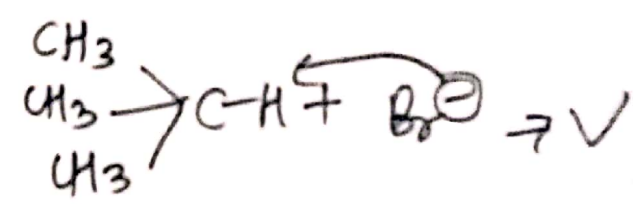
ln लेने पर

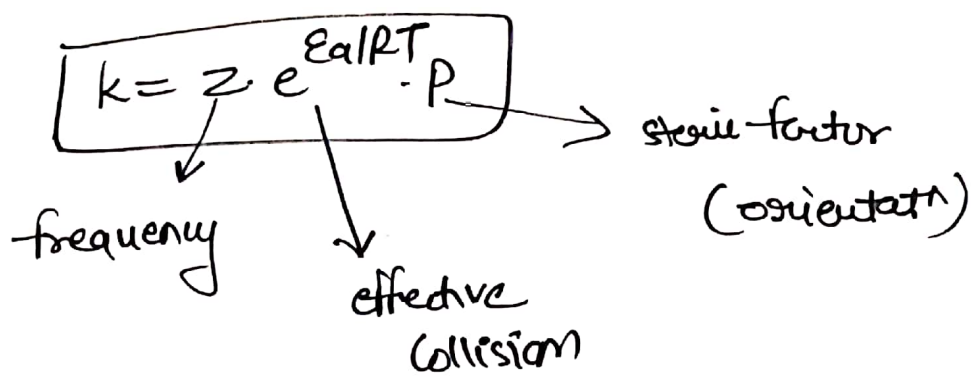
$$\ln k = \ln A' + \frac{1}{2} \ln T + \ln e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A' + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_a}{RT} \quad (\ln e = -1)$$

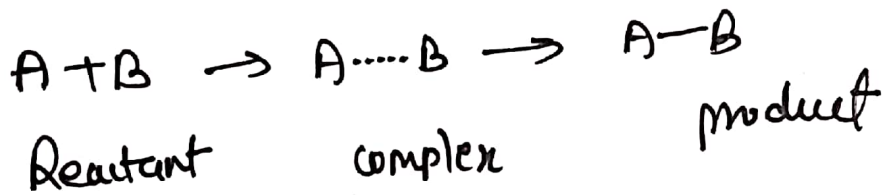
$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT}$$

But $P = \text{steric factor}$



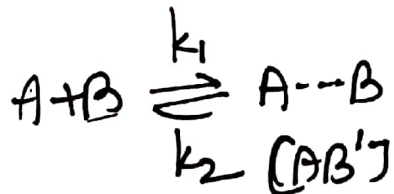


Activated Complex Theory



Rate = complex \times complex के अपघटन की आवृत्ति
 \times conc.

$$\frac{-d[A]}{dt} = [AB'] \times \text{अपघटन की आवृत्ति} \quad \text{--- (1)}$$



$$\text{Rate}_1 = k_1 [A][B]$$

$$\text{Rate}_2 = k_2 [AB']$$

at equilibrium \rightarrow Rate₁ = Rate₂

$$k_1 [A][B] = k_2 [AB']$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB']}{[A][B]}$$

$$[AB'] = K [A] [B]$$

$$[AB]' = K [A] [B] \quad (3)$$

frequency $\Rightarrow E_{\text{vib}} = h\nu \quad (4)$

$$E = KT \quad (5)$$

$$h\nu = KT$$

$$\nu = \frac{KT}{h} \quad (6)$$

समी ① से $\frac{-d[A]}{dt} = K' [A][B] \cdot \frac{KT}{h} \quad (7)$

Rate $\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = k [A][B] \quad (8)$

समी ⑦ व ⑧ से

$$k [A][B] = K' [A][B] \cdot \frac{KT}{h}$$

$$k = K' \frac{KT}{h} \quad (9)$$

K' is not applicable

$$\Delta G' = -RT \ln K'$$

we know $\Delta G' = \Delta H' - T\Delta S'$

$$\ln K' = -\frac{\Delta G'}{RT}$$

$$K' = e^{-\Delta G'/RT}$$

$$K' = e^{-(\Delta H - T\Delta S)/RT}$$

$$K' = e^{-(\Delta H + T\Delta S)/RT}$$

$$= e^{(-\Delta H/RT + T\Delta S/RT)}$$

$$= e^{(-\Delta H/RT + \Delta S/R)}$$

$$K' = e^{-\Delta H/RT} e^{\Delta S/R} \quad (10)$$

$$K = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}$$

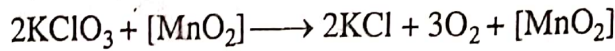
[B] उत्प्रेरण

(CATALYSIS)

बर्जीलियस ने सन् 1835 में 'उत्प्रेरण' शब्द का प्रथम बार प्रयोग किया। उसने यह देखा कि कुछ पदार्थ ऐसे होते हैं जो स्वयं तो अभिक्रिया में भाग नहीं लेते, किन्तु अभिक्रिया के वेग को बढ़ा देते हैं। बाद में कुछ ऐसे पदार्थ की भी जानकारी हुई जिनकी उपस्थिति में कुछ रासायनिक अभिक्रियाओं का वेग कम हो जाता है। इन्हें उत्प्रेरक कहा गया।

“वह बाहरी पदार्थ जो किसी रासायनिक क्रिया के वेग को परिवर्तित कर देता है, परन्तु स्वयं क्रिया के अन्त में भार बनावट में अपरिवर्तित रहता है, उत्प्रेरक (Catalyst) कहलाता है।” उत्प्रेरक की सहायता से रासायनिक क्रियाओं के वेग में परिवर्तन होने की घटना को उत्प्रेरण (Catalysis) कहते हैं।

उदाहरण—(i) जब पोटैशियम क्लोरेट को गर्म किया जाता है, तो 360°C पर धीरे-धीरे ऑक्सीजन देता है, परन्तु यदि उसमें थोड़ा-सा मँगनीज डाइऑक्साइड (MnO₂) मिलाकर गर्म करें तो ऑक्सीजन गैस तेजी से निकलने लगती है। अभिक्रिया के पश्चात् मँगनीज डाइऑक्साइड का भार तथा रासायनिक संघटन अपरिवर्तित रहता है। यह मँगनीज डाइऑक्साइड उत्प्रेरक का कार्य करता है।



उत्प्रेरक

(ii) हाइड्रोजन परॉक्साइड अपघटित होकर पानी और ऑक्सीजन देता है। यदि उसमें फॉस्फोरिक अम्ल (H₃PO₄) मिला दिया जाय तो अपघटन में क्रिया मन्द गति से होने लगती है। हाइड्रोजन परॉक्साइड के अपघटन की अभिक्रिया में फॉस्फोरिक अम्ल ऋणात्मक उत्प्रेरक का कार्य करता है।

उत्प्रेरित अभिक्रियाओं के अभिलक्षण

(CHARACTERISTICS OF CATALYSED REACTIONS)

(1) उत्प्रेरक की अपरिवर्तनशीलता (Unalterability of the catalysis)—रासायनिक अभिक्रिया के फलस्वरूप उत्प्रेरक के भार व रासायनिक संघटन में कोई परिवर्तन नहीं होता, परन्तु उसकी भौतिक अवस्था में परिवर्तन सम्भव है।

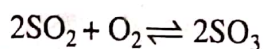
उदाहरण—KClO₃ के अपघटन में MnO₂ के बड़े कण उपयोग में लाये जाते हैं जो क्रिया के बाद पाउडर हो जाते हैं।

(2) उत्प्रेरकों की सूक्ष्म मात्रा (Small quantity of the catalysis)—उत्प्रेरक की अल्प मात्रा ही किसी रासायनिक अभिक्रिया को उत्प्रेरित करने में समर्थ है।

उदाहरण—10⁶ लीटर में 1 ग्राम कॉपर NaHSO₃ का हवा द्वारा ऑक्सीकरण करता है।

(3) उत्प्रेरक का साम्य अवस्था पर कोई प्रभाव नहीं पड़ता (A catalyst does not effect on the state of equilibrium)—उत्प्रेरक किसी उत्क्रमणीय अभिक्रिया की साम्यावस्था को नहीं बदलता। उत्प्रेरक अग्रगामी अभिक्रिया और प्रतीप अभिक्रिया (पीछे की ओर चलने वाली अभिक्रिया) को समान रूप से उत्प्रेरित करता है, जिससे साम्य शीघ्र स्थापित हो जाता है।

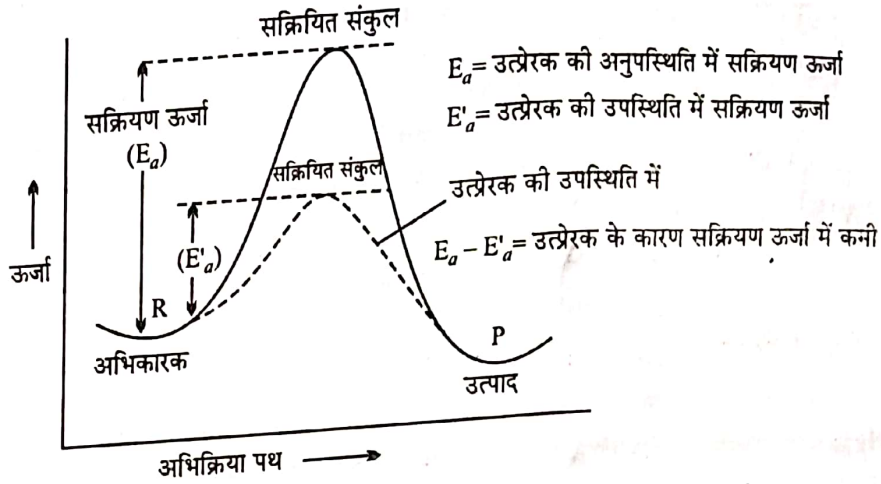
उदाहरण—SO₂ तथा O₂ की क्रिया में प्लेटिनीकृत एस्वेस्टॉस उत्प्रेरक प्रयुक्त किया जाता है। यह उत्प्रेरक अभिक्रिया वेग को तो बढ़ाता है, परन्तु दिये गये ताप तथा दाब पर SO₃ की प्राप्ति (yield) को नहीं बढ़ा सकता।



(4) उत्प्रेरक अभिक्रिया को आरम्भ नहीं कर सकता (Catalysts cannot start a reaction)—उत्प्रेरक अभिक्रिया को आरम्भ नहीं करता, केवल उसके वेग को घटा या बढ़ा सकता है, परन्तु इस विषय में कुछ वैज्ञानिकों का कहना है कि उत्प्रेरक अभिक्रिया को आरम्भ भी कर सकता है। जैसे—शुष्क अमोनिया और शुष्क हाइड्रोजन क्लोराइड गैसों आपस में संयोग नहीं करतीं, परन्तु नमी की उपस्थिति में उनमें संयोग होता है।

(5) उत्प्रेरक विशिष्ट होता है (A catalyst is specific)—वह पदार्थ जो किसी एक अभिक्रिया के लिए उत्प्रेरक का कार्य करता है वह सभी अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित नहीं कर सकता। जिस प्रकार एक चाबी सभी तालों को नहीं खोल सकती उसी प्रकार भिन्न-भिन्न अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करने के लिए भिन्न-भिन्न उत्प्रेरकों की आवश्यकता होती है।

(6) सक्रियण ऊर्जा को प्रभावित करते हैं (Effecting activation energy)—धनात्मक उत्प्रेरक किसी रासायनिक अभिक्रिया के लिए सक्रियण ऊर्जा के मान को कम कर देते हैं। अर्थात् आसानी से उत्पाद बनता है जबकि ऋणात्मक उत्प्रेरक अभिक्रिया की सक्रियण ऊर्जा को बढ़ा देते हैं जिससे उत्पाद बनने की दर कम हो जाती है।



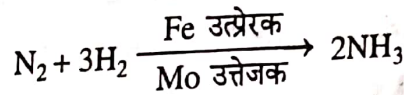
चित्र 6-18. धनात्मक उत्प्रेरक की उपस्थिति में सक्रियण ऊर्जा में कमी

उदाहरण— MnO_2 उत्प्रेरक $KClO_4$ के अपघटन को नहीं बल्कि $KClO_3$ के अपघटन को उत्प्रेरित करता है। इसी प्रकार अलग-अलग एन्जाइम अलग-अलग अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करते हैं।

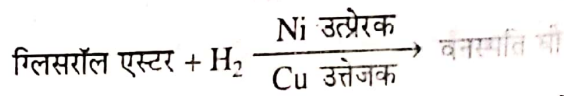
(7) उत्प्रेरक पर ताप का प्रभाव (Effect of temperature on catalysts)—प्रत्येक उत्प्रेरक के लिए निश्चित ताप पर अभिक्रिया का वेग उच्चतम होता है। इससे निम्न व उच्च ताप पर वेग घटता है। इस ताप को उस उत्प्रेरक का अनुकूलतम ताप (Optimum Temperature) कहते हैं। ताप बढ़ाने पर एन्जाइम की सक्रियता कम हो जाती है। एन्जाइम की सक्रियता 35 से 37°C के मध्य सर्वाधिक होती है।

(8) उत्प्रेरक के उत्तेजक या वर्धक (Catalytic activators or promoters)—वे पदार्थ जो उत्प्रेरक की उत्प्रेरण शक्ति को उत्तेजित अथवा तीव्र कर देते हैं, किन्तु स्वयं उत्प्रेरक का कार्य नहीं करते, उत्प्रेरक उत्तेजक या वर्धक कहलाते हैं।

उदाहरण—अमोनिया निर्माण की हैबर विधि में मॉलिब्डेनम (Mo), आयरन (Fe) उत्प्रेरक के साथ उत्प्रेरक उत्तेजक या वर्धक का कार्य करता है।

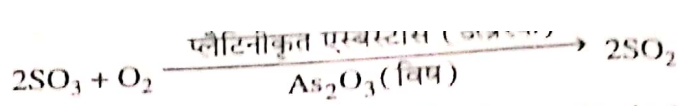


इसी प्रकार वसा के हाइड्रोजनीकरण में Ni उत्प्रेरक की क्रियाशीलता Cu की उपस्थिति में बढ़ जाती है।



(9) उत्प्रेरक के विष (Anti-catalyst or catalytic poisons)—वे पदार्थ जो उत्प्रेरक की उत्प्रेरण शक्ति को नष्ट कर देते हैं या धीरे-धीरे कम कर देते हैं, उत्प्रेरक के विष कहलाते हैं।

उदाहरण— H_2SO_4 निर्माण की सम्पर्क विधि में प्लैटिनीकृत एस्बेस्टॉस उत्प्रेरक का कार्य करता है, परन्तु यदि As_2O_3 की थोड़ी-सी मात्रा भी उपस्थित रहे तो वह Pt उत्प्रेरक की उत्प्रेरण शक्ति को कम कर देता है या नष्ट कर देता है। इस प्रकार As_2O_3 , Pt उत्प्रेरक के लिए विष का कार्य करता है।



(10) सूक्ष्म वितरित अवस्था में उत्प्रेरक ज्यादा सक्रिय होते हैं (More active in finely divided state) — सूक्ष्म वितरित (बारीक पिसे हुए) अवस्था एवं कोलाइडी अवस्था में जब उत्प्रेरकों की सतह का क्षेत्रफल अधिक होता है उत्प्रेरक ज्यादा सक्रियता प्रदर्शित करते हैं।

उत्प्रेरण का वर्गीकरण

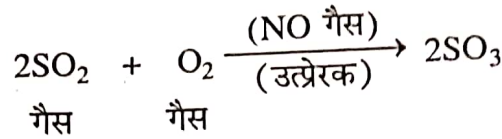
(CLASSIFICATION OF CATALYSIS)

उन रासायनिक अभिक्रियाओं को जिनमें उत्प्रेरकों का प्रयोग होता है, दो वर्गों में बाँटा जा सकता है—

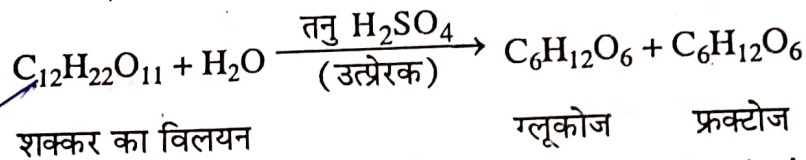
(1) समांगी उत्प्रेरण, (2) विषमांगी उत्प्रेरण।

(1) समांगी उत्प्रेरण (Homogeneous Catalysis) — “वे रासायनिक अभिक्रियाएँ जिनमें क्रियाकारक पदार्थ और उत्प्रेरक एक ही अवस्था में हों, समांगी उत्प्रेरण अभिक्रियाएँ कहलाती हैं।” जैसे—

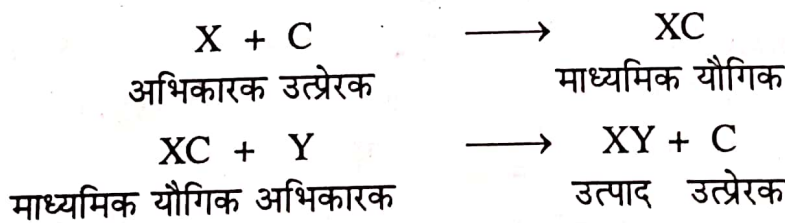
(i) सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण की सीस-कक्ष विधि में प्रयुक्त अभिकारक और उत्प्रेरक (NO) गैसीय अवस्था में होते हैं।



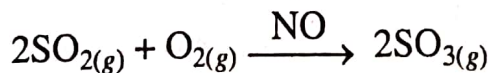
(ii) गन्ने की शक्कर के विलयन के ग्लूकोज और फ्रक्टोज में परिवर्तन की अभिक्रिया को तनु H_2SO_4 उत्प्रेरित करती है।



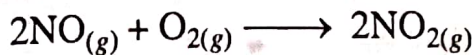
समांगी उत्प्रेरण की क्रिया विधि (Mechanism of Homogeneous Catalysis) — यह माध्यमिक यौगिक सिद्धांत (Intermediate compound theory) के अनुसार कार्य करता है। इसमें उत्प्रेरक पहले किसी एक अभिकारक से क्रिया कर माध्यमिक यौगिक बनाता है। यह माध्यमिक यौगिक दूसरे अभिकारक से क्रिया कर अभीष्ट उत्पाद बनाता है तथा उत्प्रेरक मुक्त अवस्था में आ जाता है। उदाहरणार्थ— यदि दो अभिकारक X और Y संयुक्त होकर उत्पाद XY बनाते हैं तो उत्प्रेरक C की उपस्थिति में यह अभिक्रिया निम्न पदों में सम्पन्न होगी—



सीस कक्ष विधि द्वारा सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण में एक पद यह है—

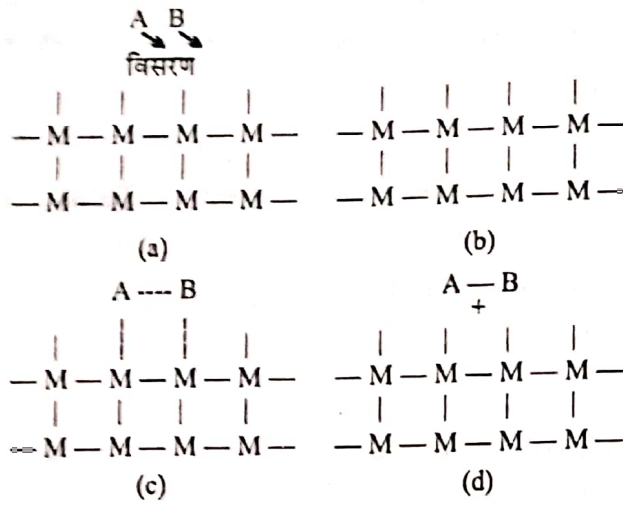


नाइट्रिक ऑक्साइड उत्प्रेरक ऑक्सीजन से क्रिया कर नाइट्रोजन परॉक्साइड माध्यमिक यौगिक बनाता है।



यह माध्यमिक यौगिक सल्फर ऑक्साइड से क्रिया कर सल्फर ट्राइऑक्साइड बनाता है।





चित्र 6-19. विषमांगी उत्प्रेरण की क्रियाविधि

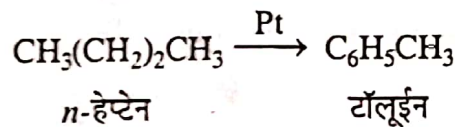
विषमांगी उत्प्रेरण के कुछ महत्वपूर्ण पहलू (Some Important Aspects of Heterogeneous Catalysis) — उत्प्रेरकों के प्रभावशाली होने के कुछ आधार निम्नलिखित हैं—

(a) सक्रियता (Activity) — किसी उत्प्रेरक की सक्रियता से तात्पर्य उसकी रासायनिक अभिक्रिया की दर को बढ़ाने की क्षमता से है।

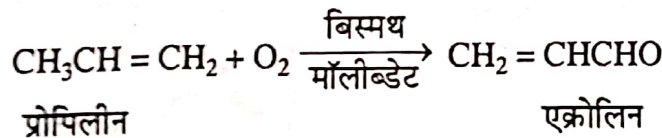
उदाहरणार्थ— हाइड्रोजन और ऑक्सीजन को एक बन्द पात्र में रखने पर बहुत समय बीत जाने पर भी उनके मध्य कोई अभिक्रिया नहीं होती, किन्तु हाइड्रोजन और ऑक्सीजन का मिश्रण Pt उत्प्रेरक की उपस्थिति में तेजी से क्रिया करता है तथा जल बनता है। अतः उत्प्रेरक के रूप में Pt की सक्रियता बहुत अधिक होती है। कुछ उत्प्रेरक, अभिक्रिया का वेग लगभग 10^{10} गुना बढ़ा देते हैं।

(b) वरण क्षमता (Selectivity) — “यह किसी रासायनिक अभिक्रिया में किसी उत्प्रेरक की एक निश्चित उत्पाद बनाने की क्षमता है।”

उदाहरणार्थ— (i) Pt उत्प्रेरक की उपस्थिति में *n*-हेप्टेन वरणात्मक रूप से टॉलूईन बनाता है।



(ii) प्रोपिलीन और ऑक्सीजन, विस्मथ, मॉलीब्डेट उत्प्रेरक की उपस्थिति में वरणात्मक रूप से एक्रोलिन बनाते हैं।



(c) आकृति चयन (Shape-selective catalysis by zeolites) — जिओलाइट आकार चयन करने वाले (shape selective) उत्प्रेरक हैं जो उनमें उपस्थित छिद्रों या कोटर (holes or cavity) के आधार पर कार्य करते हैं फलतः अभिकारकों एवं उत्पादों के आकार जिओलाइट की बनावट के अनुसार होते हैं। जिओलाइट के छिद्रों का आकार 260 pm से 740 pm के मध्य होता है। इस कारण केवल उन अभिकारकों के अणु ही जिओलाइट के छिद्रों से गुजर सकते हैं, जिनके आकार इस सीमा के अन्दर हों। ZSM-5 एक जिओलाइट उत्प्रेरक है। इसके द्वारा ऐल्कोहॉल का गैसोलीन में परिवर्तन हो जाता है। अभिक्रिया के प्रथम पद में ऐल्कोहॉल के निर्जलीकरण से ऐल्कीन बनते हैं।

जिओलाइट की संरचना मधुमक्खी के छत्ते के समान होती है। इन्हें इसीलिए आण्विक चालनी (molecular sieve) भी कहते हैं। इनमें जो रिक्त स्थान अथवा छिद्र रहते हैं, वे जल अवशोषित करने के लिए अथवा अवशोषण हो सकता है।

जिओलाइट उत्प्रेरकों का उपयोग पेट्रोलियम उद्योग में समावयवीकरण (isomerisation) तथा हाइड्रोकार्बन के भंजन (cracking) द्वारा वांछित पेट्रोरसायन प्राप्त करने के लिए होता है।

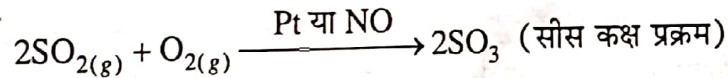
उत्प्रेरण के प्रकार (Types of Catalysis)

उत्प्रेरण के निम्न प्रकार हैं—

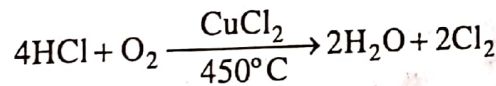
1. धनात्मक उत्प्रेरण (Positive catalysis)
2. ऋणात्मक उत्प्रेरण (Negative catalysis)
3. अम्ल-क्षार उत्प्रेरण (Acid-Base catalysis)
4. स्व-उत्प्रेरण (Auto-catalysis)
5. प्रेरित उत्प्रेरण (Induced catalysis)
6. एन्जाइम उत्प्रेरण (Enzyme catalysis)
7. मिसलर उत्प्रेरण (Micellar catalysis)।

1. धनात्मक उत्प्रेरण (Positive catalysis)— वे अभिक्रियाएँ जिनमें उत्प्रेरक की उपस्थिति से अभिक्रिया का वेग बढ़ जाता है धनात्मक उत्प्रेरण कहलाता है, जैसे—

(i) Pt या NO की उपस्थिति में SO_3 बनने की क्रिया तीव्र हो जाती है—

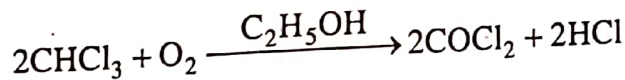


(ii) क्लोरीन बनाने की डीकन विधि में क्यूप्रिक क्लोराइड धनात्मक उत्प्रेरक है—

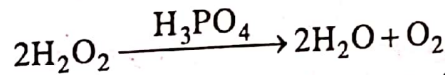


2. ऋणात्मक उत्प्रेरण (Negative catalysis)— वे अभिक्रियाएँ जिनमें उत्प्रेरक की उपस्थिति के कारण अभिक्रिया का वेग घट जाता है ऋणात्मक उत्प्रेरण कहलाता है, जैसे—

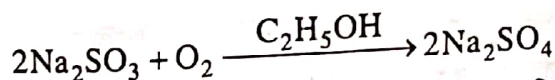
(i) एथिल एल्कोहॉल की उपस्थिति में क्लोरोफॉर्म (CHCl_3) के ऑक्सीकरण की दर घट जाती है—



(ii) फॉस्फोरिक अम्ल (H_3PO_4) की उपस्थिति में H_2O_2 का अपघटन कम हो जाता है—

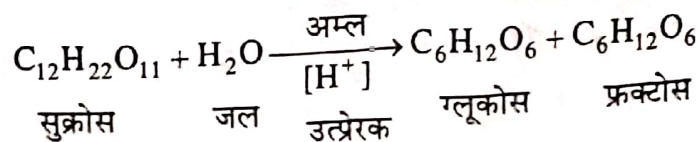


(iii) एथिल एल्कोहॉल की उपस्थिति में Na_2SO_3 के ऑक्सीकरण की दर घट जाती है—

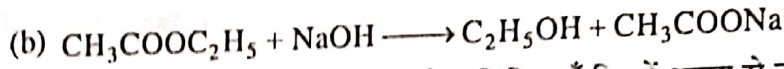
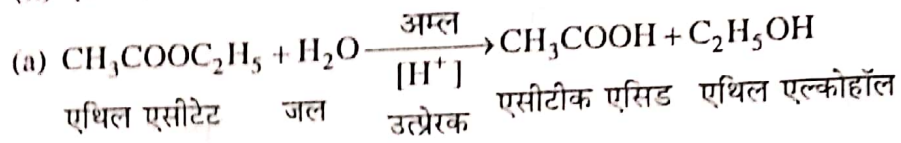


3. अम्ल-क्षार उत्प्रेरण (Acid-Base catalysis)— वे अभिक्रियाएँ जो अम्ल या क्षार द्वारा उत्प्रेरित होती हैं अम्ल-क्षार उत्प्रेरण कहलाती हैं, जैसे—

(i) शक्कर का अम्ल के द्वारा जल-अपघटित होना—

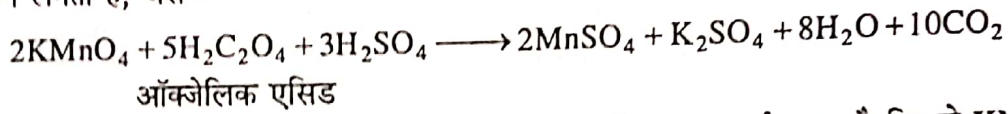


(ii) एस्टर का अम्ल या क्षार द्वारा जल-अपघटित होना—



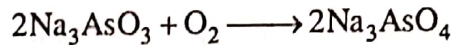
4. स्व-उत्प्रेरण (Auto-catalysis)—वे अभिक्रियाएँ जिनमें अलग से उत्प्रेरक नहीं मिलाना पड़ता या अभिक्रिया में बना कोई उत्पाद ही उत्प्रेरक का कार्य करने लगता है, स्व-उत्प्रेरण कहलाता है।

स्व-उत्प्रेरित अभिक्रियाओं में अभिक्रिया का वेग प्रारम्भ में धीमा होता है किन्तु उत्प्रेरकीय उत्पाद बनते ही बढ़ने लगता है, जैसे—

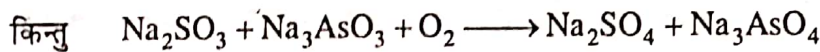


उपरोक्त अभिक्रिया में बनने वाला Mn^{2+} आयन स्व-उत्प्रेरक का कार्य करता है जिससे KMnO_4 के रंग उड़ने की क्रिया पहले धीमी होती है बाद में यह Mn^{2+} आयनों के कारण तीव्र हो जाती है।

5. प्रेरित उत्प्रेरण (Induced catalysis)—जब एक रासायनिक अभिक्रिया दूसरी रासायनिक अभिक्रिया का वेग बढ़ा देती है तो उसे प्रेरित उत्प्रेरण कहते हैं। उदाहरणार्थ— सोडियम सल्फाइड आसानी से ऑक्सीकृत होता है जबकि सोडियम आर्सेनाइट का आसानी से ऑक्सीकरण नहीं होता है। किन्तु सोडियम सल्फाइड और सोडियम आर्सेनाइट को मिलाकर रखने पर ये दोनों ऑक्सीकृत हो जाते हैं। यहाँ सोडियम सल्फाइड के ऑक्सीकरण की क्रिया, सोडियम आर्सेनाइट के लिए प्रेरित उत्प्रेरण का कार्य करती है।



(सोडियम आर्सेनाइट को अकेले रखने पर ऑक्सीकरण नहीं होता है)

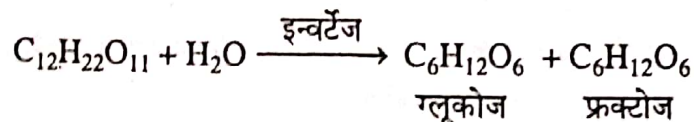


(सोडियम आर्सेनाइट को सोडियम सल्फाइड के साथ में रखने पर ऑक्सीकृत हो जाता है)

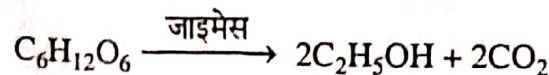
6. एन्जाइम उत्प्रेरण (Enzyme Catalysis)—एन्जाइम, जीवित स्पीशीज में पाये जाने वाले नाइट्रोजन युक्त कार्बनिक संकुल यौगिक हैं। एन्जाइम, मानव शरीर में होने वाली बहुत-सी जैव-रासायनिक अभिक्रियाओं को उत्प्रेरित करते हैं जैसे पाचन क्रिया। एन्जाइमों को इसी कारण जैव-उत्प्रेरक (Bio-catalysis) भी कहा जाता है।

उदाहरणार्थ—

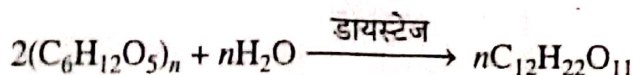
(i) केन सुगर (शर्करा) का व्युत्क्रमण, इन्वर्टेज के द्वारा उत्प्रेरित होता है।



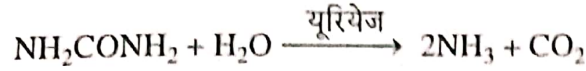
(ii) ग्लूकोज का एथिल ऐल्कोहॉल व CO_2 में परिवर्तन एन्जाइम जाइमेज द्वारा उत्प्रेरित होता है—



(iii) स्टार्च का माल्टोज में परिवर्तन, एन्जाइम डायस्टेज (Diastase) द्वारा उत्प्रेरित होता है।



(iv) यूरियेज के द्वारा यूरिया का विघटन अमोनिया व कार्बन डाइऑक्साइड में होता है।



एन्जाइम उत्प्रेरण के अभिलक्षण (Characteristics of Enzyme catalysis)—

(i) **उच्च दक्षता (High efficiency)**—एन्जाइम उत्प्रेरकों द्वारा अभिक्रियाओं का वेग अनुत्प्रेरित अभिक्रियाओं की तुलना में 10^8 से 10^{20} गुना बढ़ जाता है।

(ii) **अल्प मात्रा (Small quantity)**—अभिक्रिया के पश्चात् एन्जाइम की पुनः प्राप्ति तथा इनकी उच्च सक्रियता के कारण इनकी केवल अल्प मात्रा ही उद्देश्य प्राप्ति हेतु पर्याप्त है। उदाहरणार्थ एन्जाइम रेनिन, अपने भार से लाख गुना भार से भी अधिक दुग्ध-प्रोटीन को चीज़ (Cheese) में स्कन्दित कर सकता है।

(iii) **उपयुक्त pH**—एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाओं की pH में परिवर्तन से बहुत अधिक प्रभावित होते हैं। एक उपर्युक्त pH मान में एन्जाइम की सक्रियता सर्वाधिक होती है। एन्जाइमों के लिए उपयुक्त pH परास 5 से 7 के मध्य होता है।

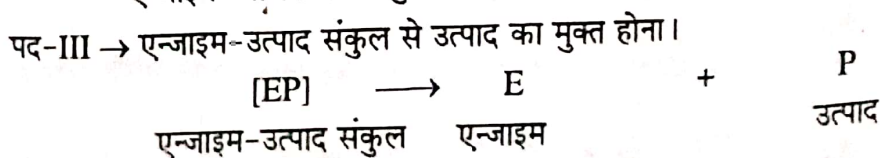
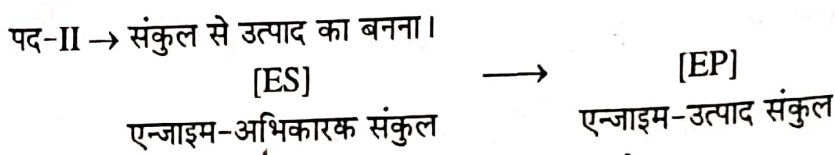
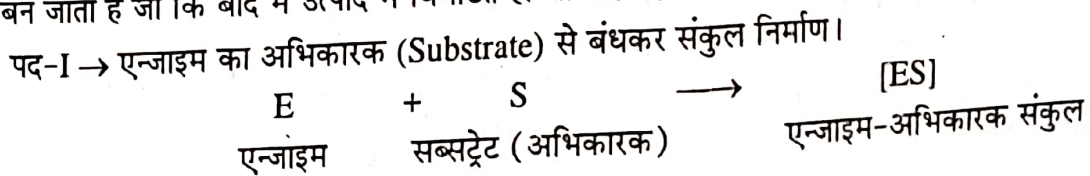
(iv) **उपयुक्त तापमान (Optimum temperature)**—एन्जाइम ताप परिवर्तन के प्रति अत्यधिक संवेदनशील होते हैं। तापमान का उपयुक्त परास जिसमें एन्जाइम की सक्रियता सर्वाधिक है, लगभग 25°C से 37°C तक है। अत्यन्त निम्न ताप पर एन्जाइमों की सक्रियता समाप्त हो जाती है।

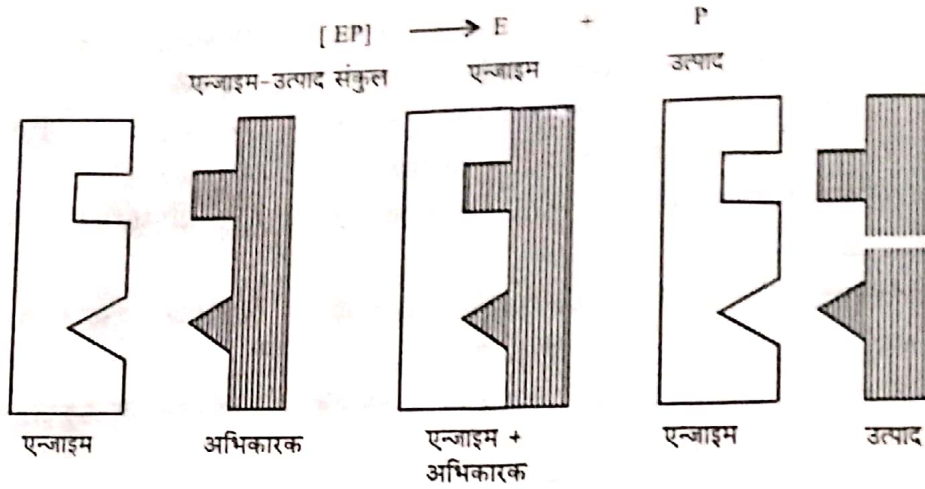
(v) **विशिष्टता (Specific nature)**—एन्जाइम अत्यधिक विशिष्ट प्रकृति के होते हैं। एक एन्जाइम केवल किसी एक विशिष्ट अभिक्रिया को ही उत्प्रेरित कर सकता है। उदाहरण के लिए यूरियेज (Uriase) केवल यूरिया के जल-अपघटन को उत्प्रेरित करता है मेथिल यूरिया को नहीं।

(vi) **एन्जाइमों की सक्रियता पर नियन्त्रण**—एन्जाइम उत्प्रेरित अभिक्रियाओं की सक्रियता विभिन्न क्रियाविधि द्वारा नियन्त्रित होती है तथा विभिन्न कार्बनिक एवं अकार्बनिक अणुओं के द्वारा इन्हें रोका जा सकता है।

(vii) **एन्जाइम की उत्प्रेरकीय सक्रियता, सक्रियक (Activators) या सह-एन्जाइम (Co-enzymes) की उपस्थिति बहुत अधिक बढ़ायी जा सकती है। सक्रियक या सह-एन्जाइम (Co-enzyme) सामान्यतया विभिन्न धातु आयन (Na^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} आदि) या बिना प्रोटीन के घटक जैसे लघु कार्बनिक अणु होते हैं।**

एन्जाइम उत्प्रेरण की क्रियाविधि (Mechanism of enzyme catalysis)—एन्जाइम की सतह पर अभिलाक्षणिक आकृति युक्त विभिन्न कोटर या रिक्तियाँ उपस्थित होती हैं। अभिकारक के अणु (सब्सट्रेट) जिनकी आकृति इनकी पूरक होती है, वे इन रिक्तियों या कोटर में व्यवस्थित हो जाते हैं या फिट हो जाते हैं। यह उसी प्रकार से सम्पन्न होता है जैसे उपयुक्त चाबी, ताले में फिट हो जाती है। इस तरह सक्रिय एन्जाइम (सब्सट्रेट) संकुल बन जाता है जो कि बाद में उत्पाद में विघटित हो जाता है। इसमें निम्न पद होते हैं—





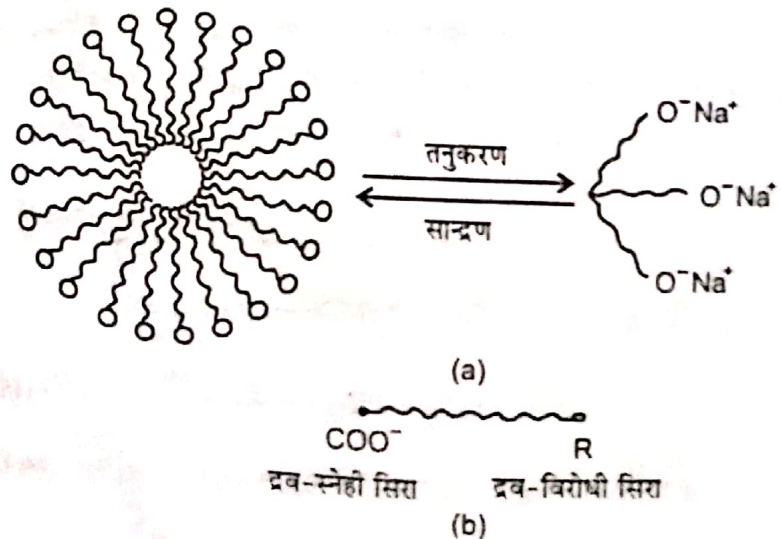
चित्र 6-20. एन्जाइम व अभिकारक (Substrate) के बीच चाबी व ताला व्यवस्था

7. संयुग्मित कोलॉइड उत्प्रेरित अभिक्रियाएँ (Micellar Catalysed Reactions)—साबुन एवं अपमार्जकों (Surfactants) की उपस्थिति के कारण किसी अभिक्रिया के वेग में होने वाला परिवर्तन संयुग्मित कोलॉइड उत्प्रेरित अभिक्रिया या मिसलर उत्प्रेरित अभिक्रिया कहलाता है। इसमें साबुन या अपमार्जक विलयन में संयुग्मित कोलॉइड या मिसेल (micelles) का निर्माण करते हैं। वह सान्द्रण जिसके पश्चात् कोलॉइडी कण आपस में संयुग्मित (associated) होकर मिसेल बनाते हैं। क्रान्तिक मिसेल सान्द्रण (critical micelle concentration) या CMC कहलाता है। साबुन के लिए CMC का मान लगभग 10^{-4} से 10^{-3} मोल प्रति लीटर होता है। साबुन या अपमार्जक (soap and detergents) जैसे पृष्ठ सक्रिय कारकों (surface active agents or surfactants) को जल में विलेय करने पर उनका आयनन हो जाता है। उदाहरणार्थ—साबुन के ऋणायन के दो भाग होते हैं—

(i) ध्रुवीय समूह (Polar group) जैसे COO^- या SO_4^{2-} आयन जल-स्नेही (Hydrophilic) है जो साबुन से प्राप्त ऋण आयनों का सिर (Head) बनाते हैं।

(ii) हाइड्रोकार्बन शृंखला जो काफी बड़ी होती है, जल-विरोधी (Hydrophobic) प्रकृति की होती है जो ऋण आयनित स्फीशोज की पूँछ (Tail) बनाती है।

यदि हम साबुन में सोडियम स्टियरेट का उदाहरण लें तो जल में विलेय करने पर साबुन, सोडियम आयन और स्टियरेट आयन में विभक्त हो जाता है। ऋण आवेशित स्टियरेट आयन संगुणित (Associate) होकर कोलॉइडी आकार के आयनिक मिसेल बनाते हैं [चित्र 6-21 (a)]। साबुन की कार्यविधि उसके मिसेल के समान कार्य करने की प्रवृत्ति पर आधारित है। जलीय विलयन में साबुन के वियोजन से कार्बोक्सिलेट आयन (RCOO^-) तथा सोडियम आयन (Na^+) प्राप्त होते हैं [चित्र 6-21 (b)]। कार्बोक्सिलेट आयन के ऐल्किल भाग में लम्बी हाइड्रोकार्बन शृंखला रहती है जो कि कार्बोक्सिलेट आयन की पूँछ बनाती है जो द्रव-विरोधी होता है एवं तेल में विलेय रहता है एवं COO^- भाग सिर (Head) बनाता है जो जल में विलेय (द्रव-स्नेही) होता है।

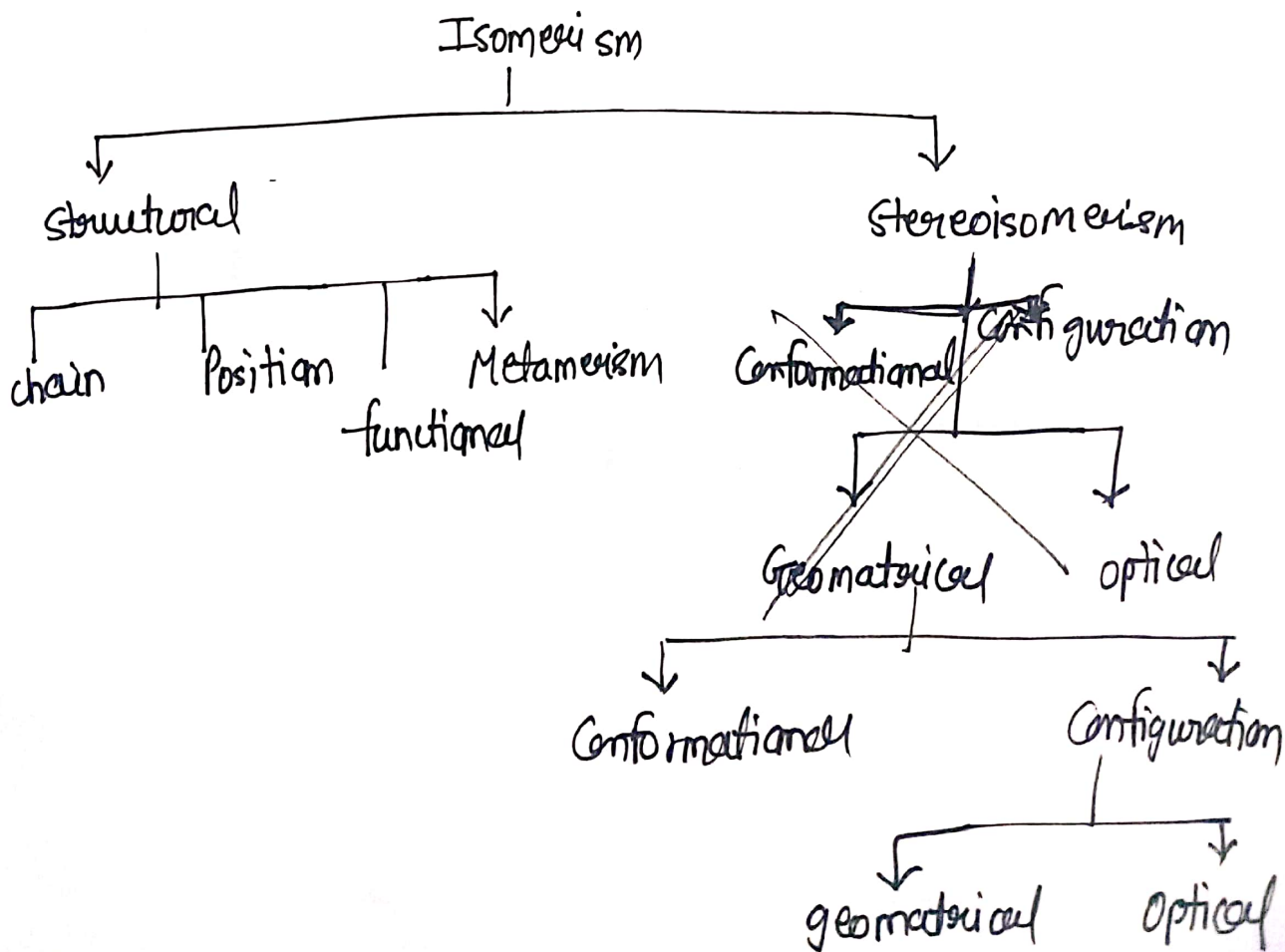
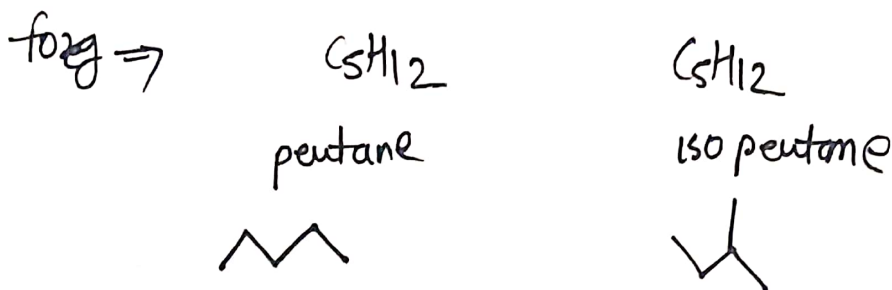


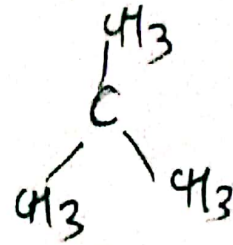
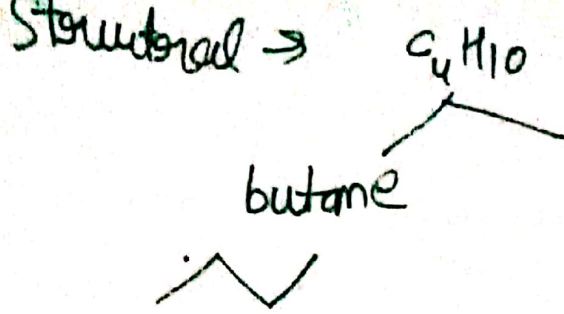
चित्र 6-21. (a) संयुग्मित कोलॉइड; (b) साबुन का ऋण आयन

Stereoisomerism

Isomerism \Rightarrow molecular formula समान दो या दो से अधिक अणुओं का

stereoisomerism $\left\{ \begin{array}{l} \text{अणु सूत्र समान} \\ \text{त्रिविम विन्यास में परमाणुओं का arrangement भिन्न-भिन्न} \end{array} \right.$

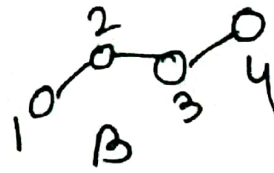
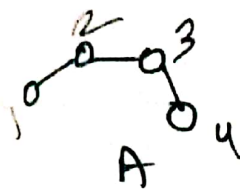




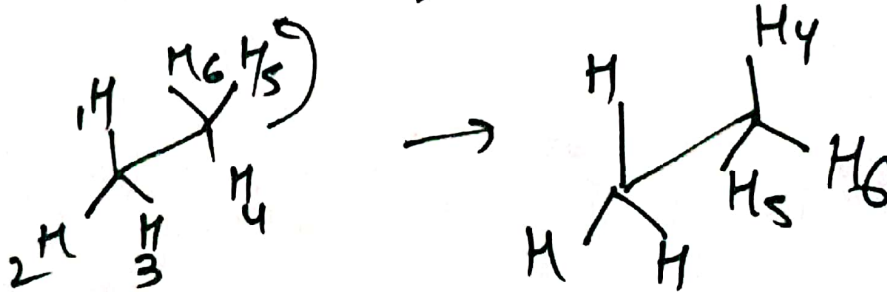
Stereoisomerism \rightarrow

- i) molecular formula same
- ii) structure same

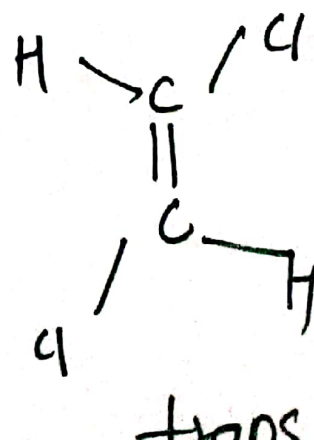
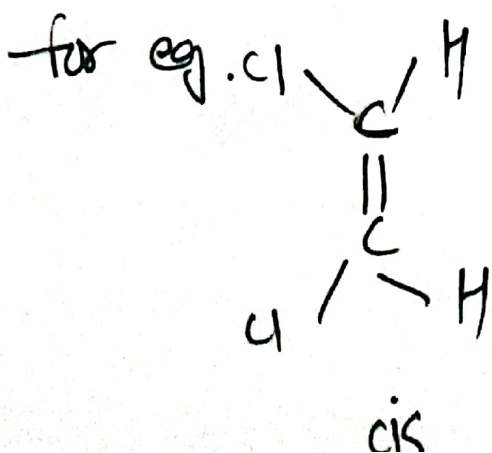
iii) spatial arrangement different



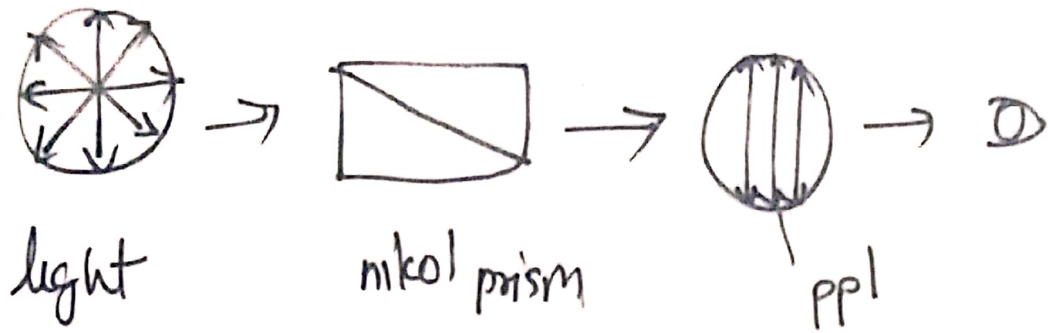
Conformational \Rightarrow बिना bond break के rotation के द्वारा एक दूसरे में परिवर्तन (non-separable)




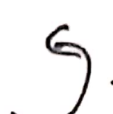
Configurational \Rightarrow (separable) bond break

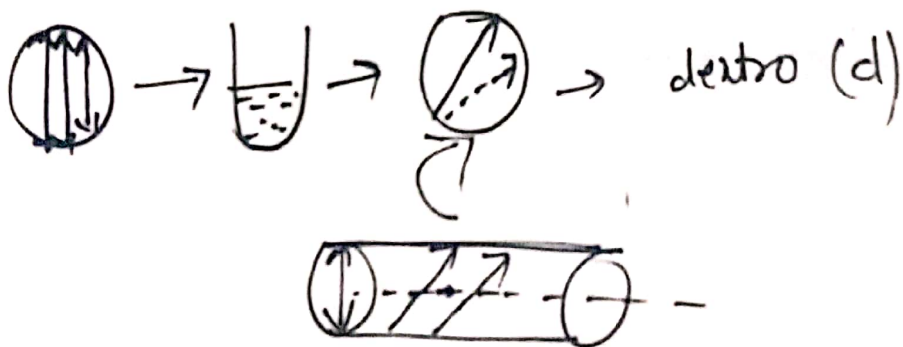


Optical isomerism



Optical activity \Rightarrow

plane polarised light \rightarrow  \rightarrow dextro, d } opt. active
 \rightarrow  \rightarrow laevo, l active
 \rightarrow no effect - optically inactive

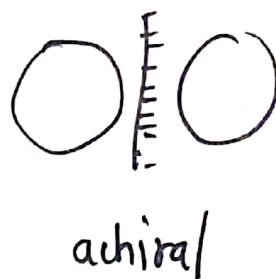
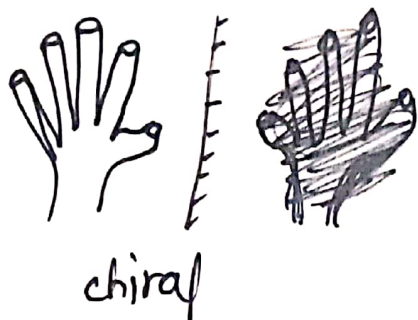


specific rotation \Rightarrow
$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{l \times c} = \frac{\text{उत्सित दूर्जन}}{l \times c}$$

Chirality किरैलिटी

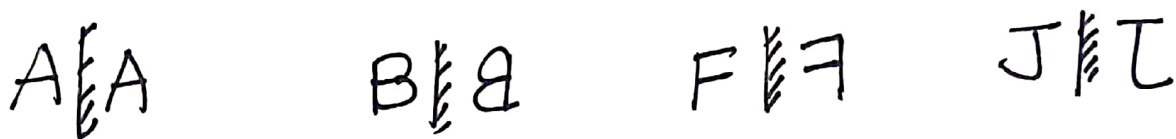
(4)

ग्रीक शब्द 'cheir' - hand



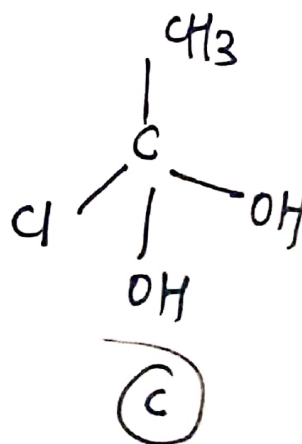
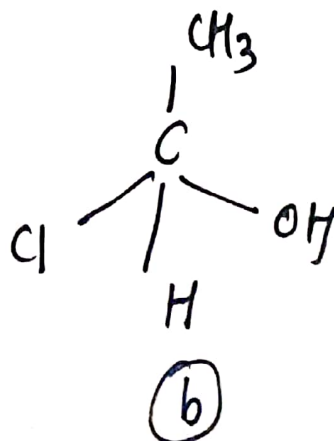
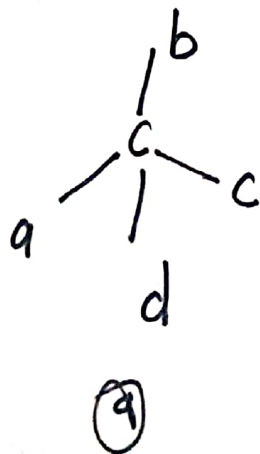
chiral \Rightarrow mirror image \rightarrow enantiomers \rightarrow optically active
 \rightarrow non-superimposable

Achiral \rightarrow not mirror image \rightarrow does superimposable
 \rightarrow optically inactive



Asymmetric carbon atom

C की चारों valency अलग-2 \rightarrow chiral centre/
asymmetric centre / asym. carbon \Rightarrow opt. active



Volume inside the ...

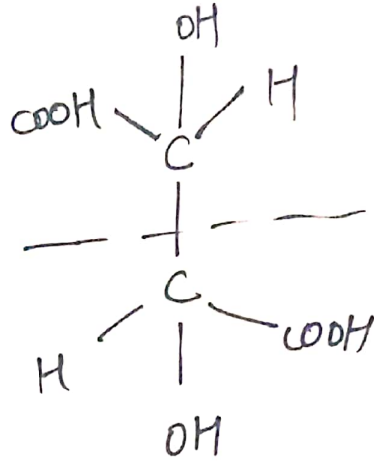
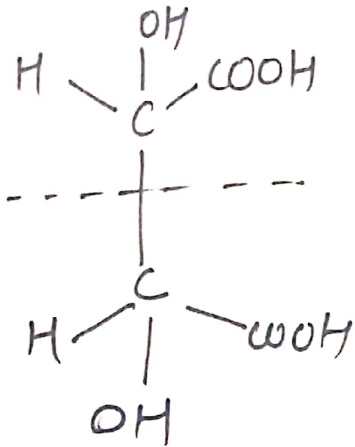


Handwritten text at the bottom of the page, which is mostly illegible due to fading. It appears to contain a few lines of notes or a signature.

Symmetry elements

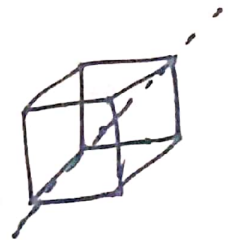
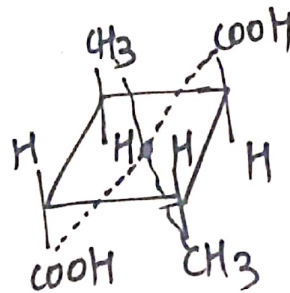
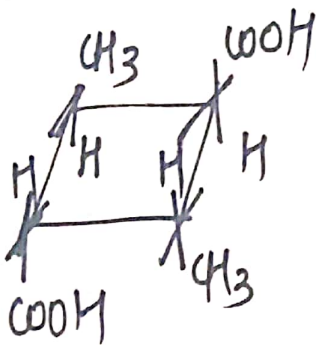
(6)

(1) plane of symmetry ⇒



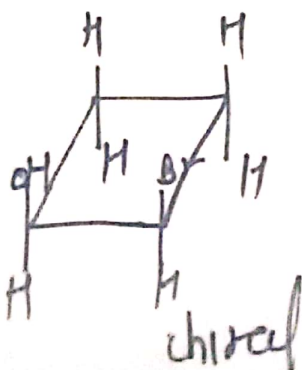
meso

(2) centre of symmetry ⇒



achiral

(3)

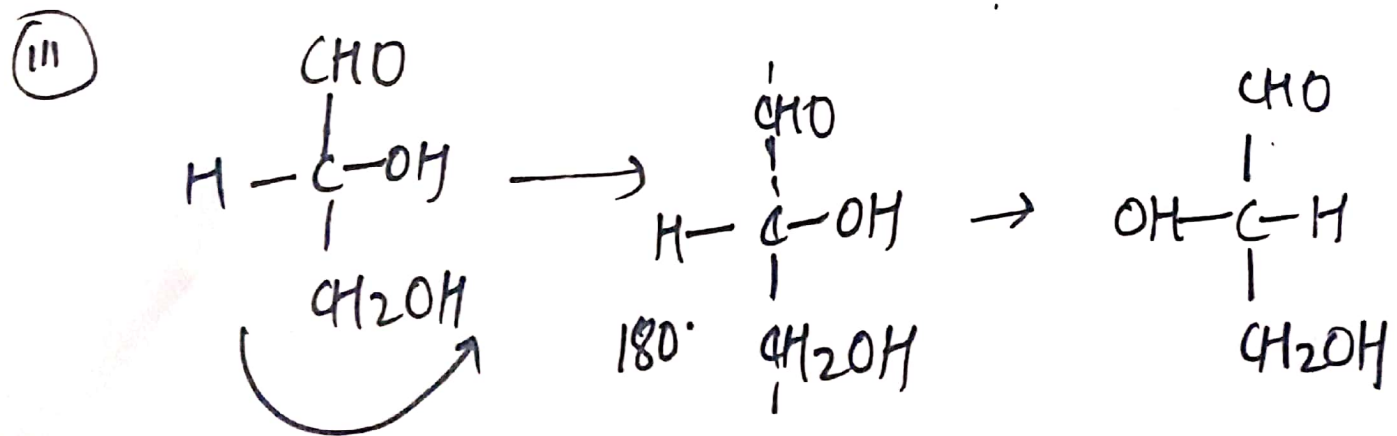
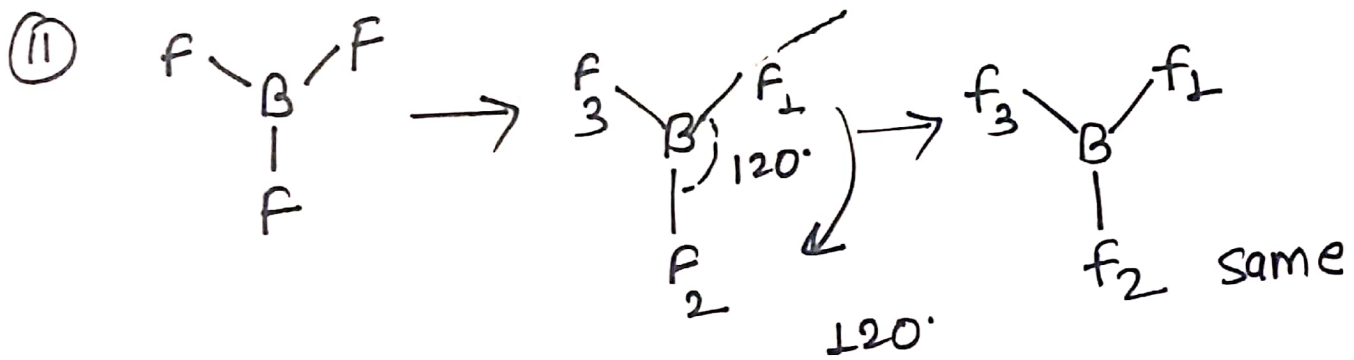
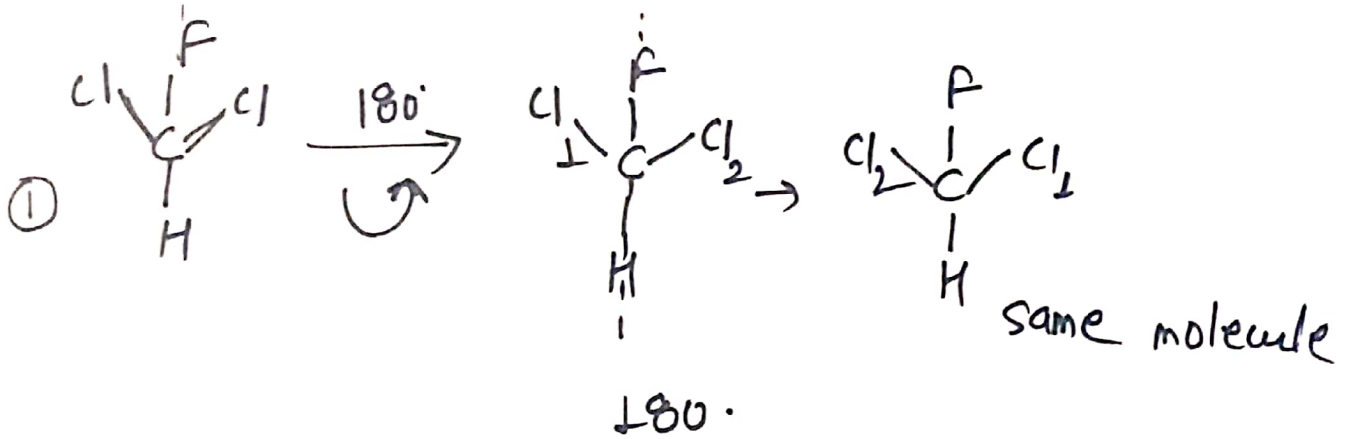


③ Axis of symmetry $\Rightarrow 360/n = C_n$

⑦

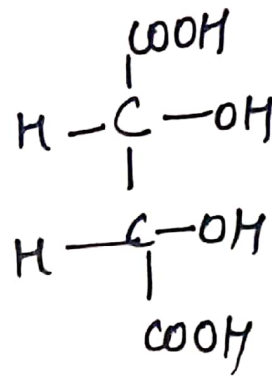
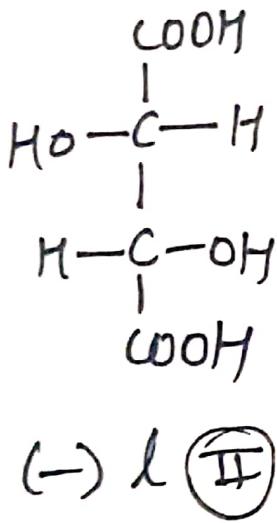
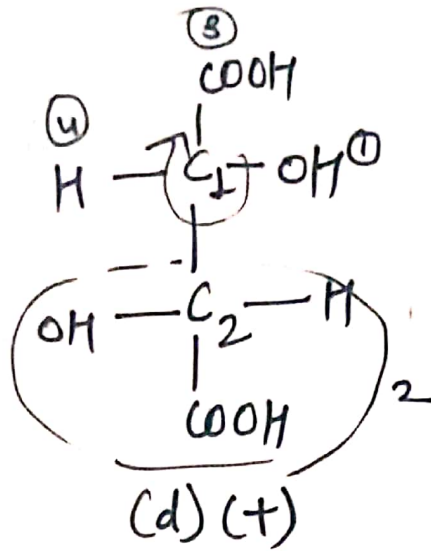
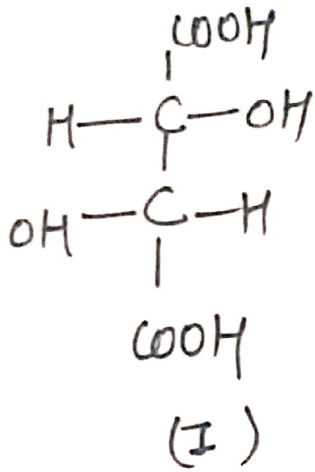
$n=1 \Rightarrow 360^\circ$ | $n=2 \rightarrow 360/2 \Rightarrow 180^\circ$

$n=3, 360/3 \Rightarrow 120^\circ$ | $n=4 \Rightarrow 360/4 \Rightarrow 90^\circ$



if symmetry elements present \rightarrow opt. inactive (Achiral)
absent \rightarrow opt. active (chiral)

tartaric acid



meso — inactive optically

i) d

ii) l

iii) meso

iv) racemic mixture
50:1-d / 50:1-l



(no. of H atoms) 2

$n = 2 - 1 = 1$ $n = 2 - 1 = 1$
 $n = 2 - 1 = 1$ $n = 2 - 1 = 1$
 $n = 2 - 1 = 1$ $n = 2 - 1 = 1$



(no. of chiral centre) $n = 2 - 1 = 1$



Handwritten text, possibly a name or title, located in the upper middle section of the page.

Handwritten text, possibly a date or another name, located in the upper right section of the page.



Handwritten text at the bottom of the page, possibly a signature or a note.

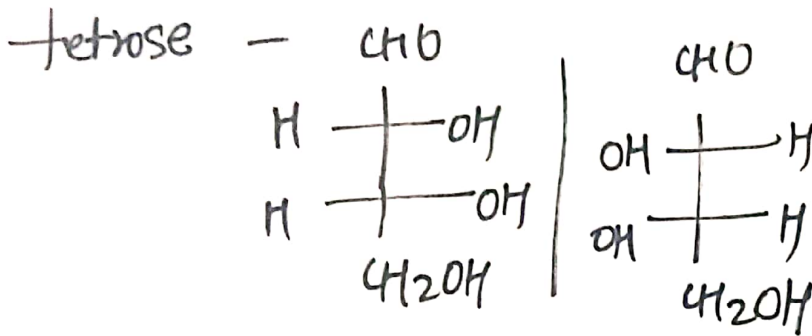
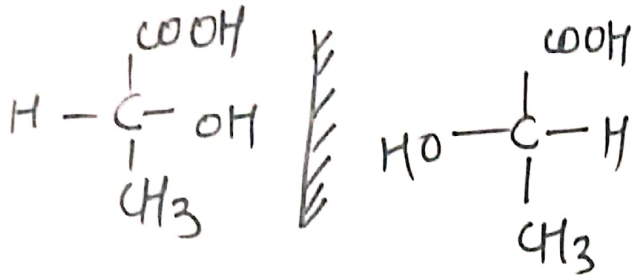
Handwritten text at the bottom right of the page, possibly a signature or a note.

Enantiomers

(8)

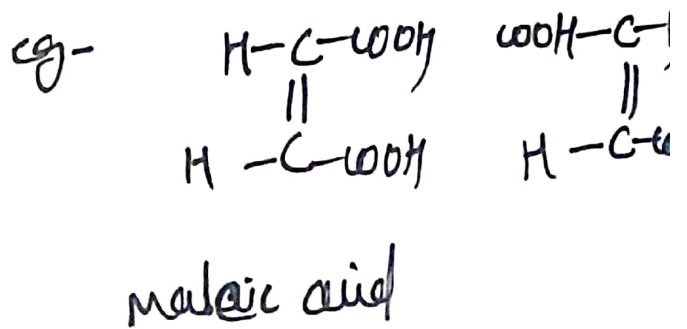
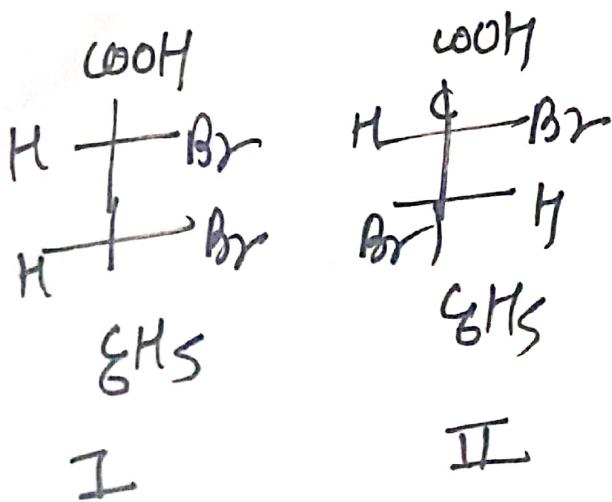
- i) mirror images, non superimposable
- ii) chemical & physical properties same
- iii) only rotation different

e.g.



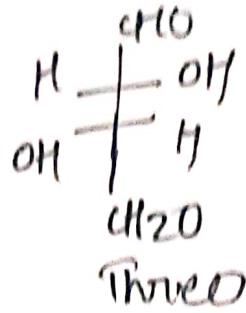
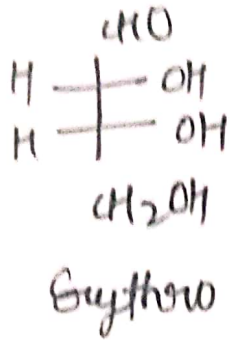
Diastereomers

not mirror images



Threo & Erythro

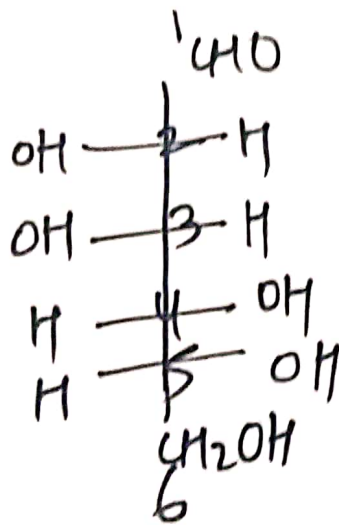
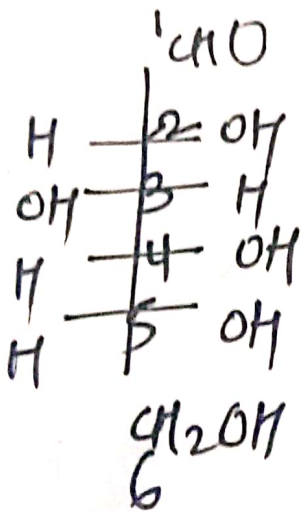
(9)



Epimers

→ more than 1 chiral centre

→ diff configuration at any one C-atom



C-2 π/λ change

Racemic mixture \Rightarrow

optically inactive ~~can~~

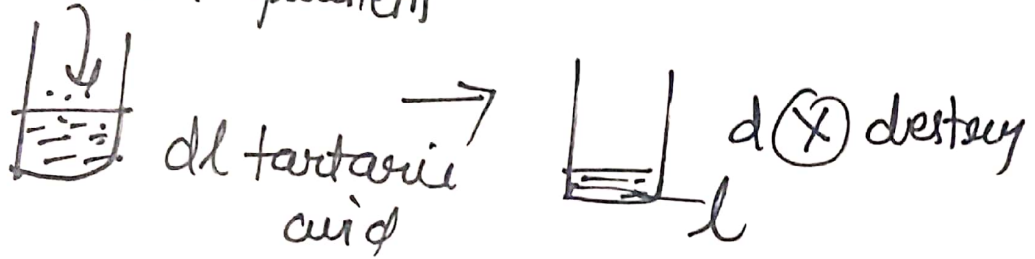
Reverzitat \Rightarrow opt. active \rightarrow opt. inactive \nrightarrow change (10)
 (+) d \nrightarrow l (-) \rightarrow (dl)

Resolution \Rightarrow (dl) \rightarrow d+l

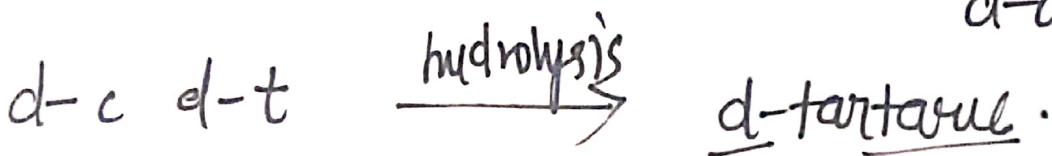
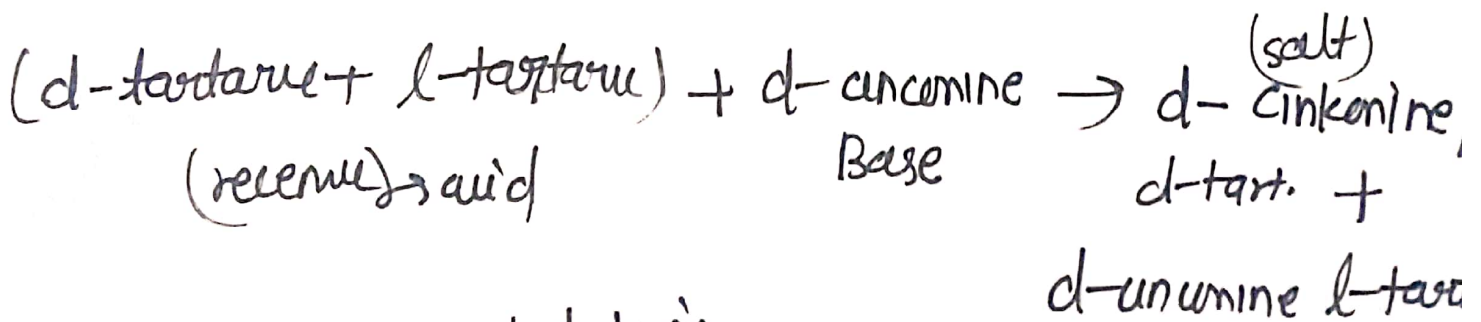
i) Mechanical \Rightarrow crystal stant. d | l
□□ | □□
□ | □□

ii) Bio-chemical method \Rightarrow

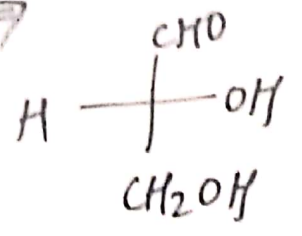
Penicillium glaucum



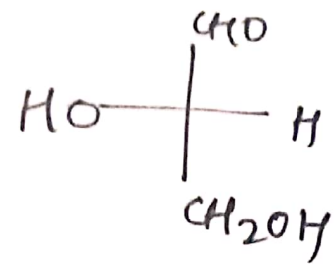
iii) Salt formatn \Rightarrow



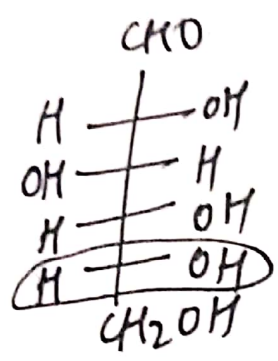
D, L ⇒



D-glyceraldehyde



L-



D-glucose

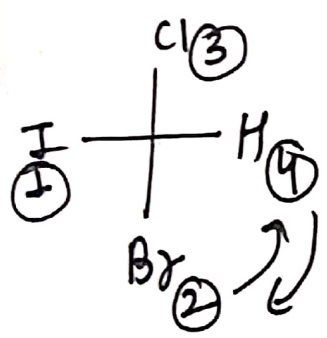
R, S ⇒

R = rectus, S = sinister

(clockwise)

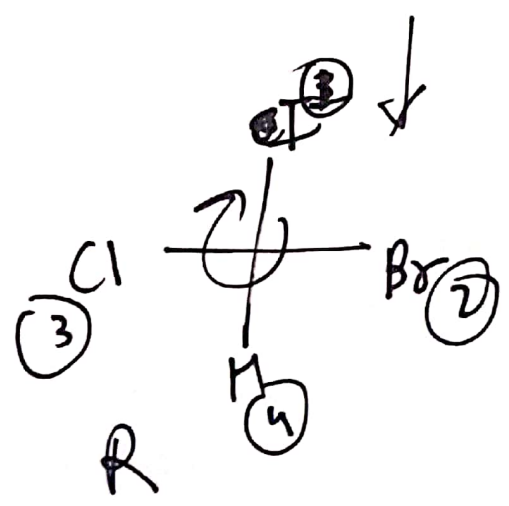
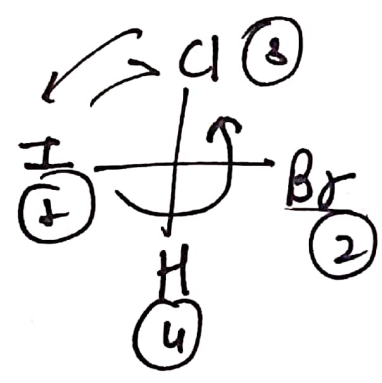
(anticlockwise)

1 → 2 → 3

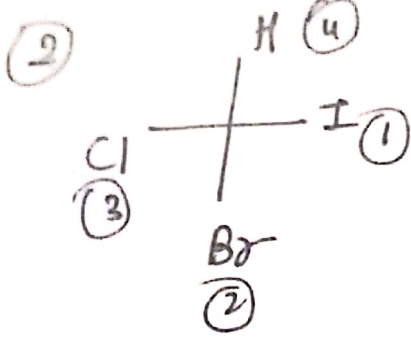


4th group bottom

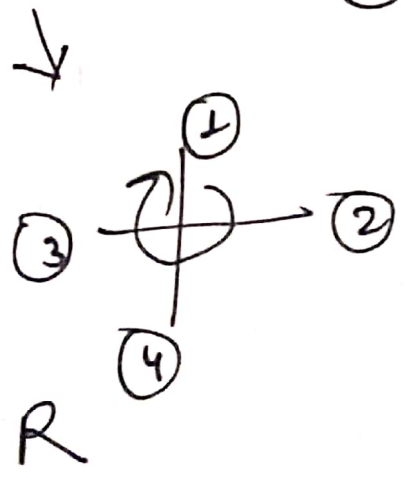
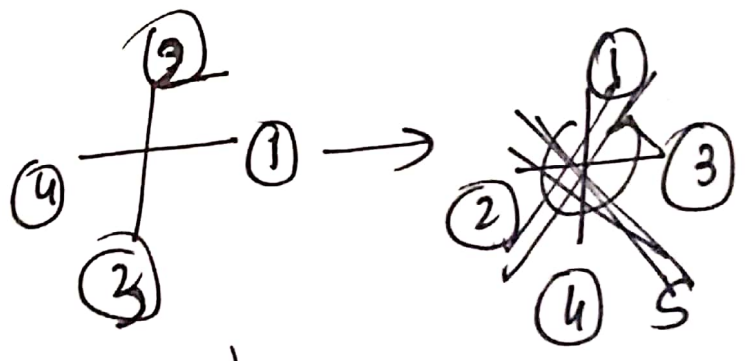
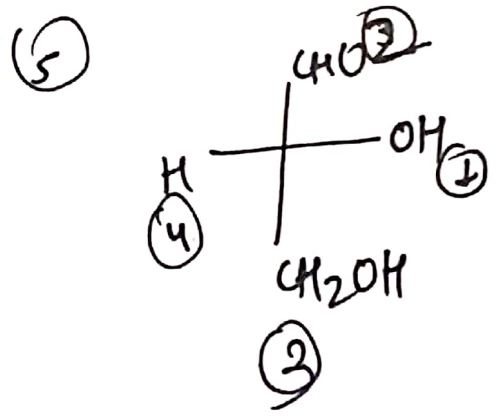
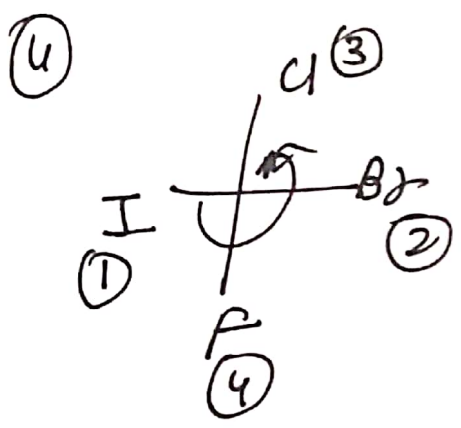
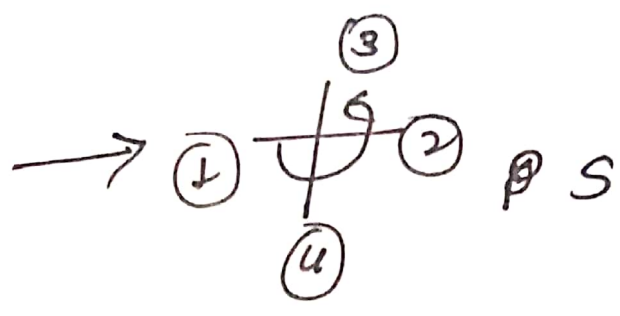
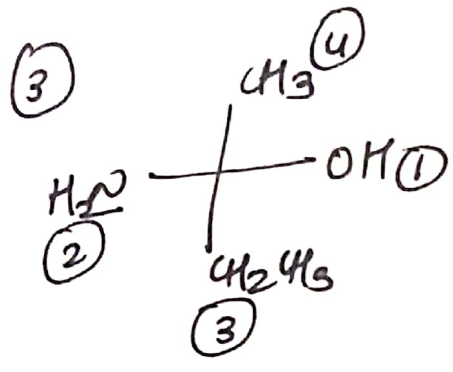
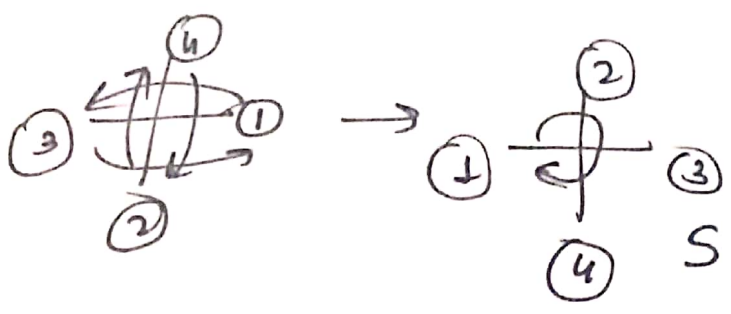
→



R



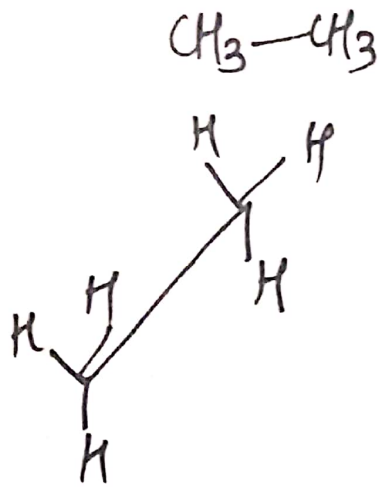
4th top पर है तो



त्रिविम संरचनाओं को लिखने का तरीका

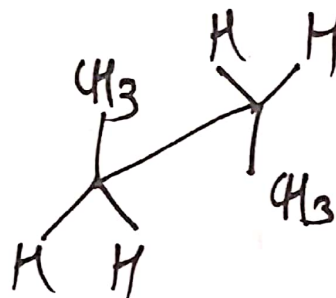
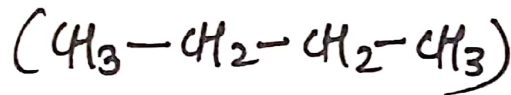
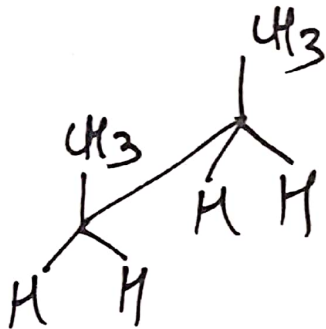
(13)

I Sawhorse projection



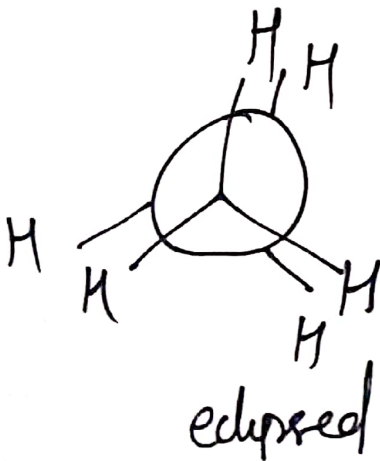
~~staggered~~
eclipsed

n-butane

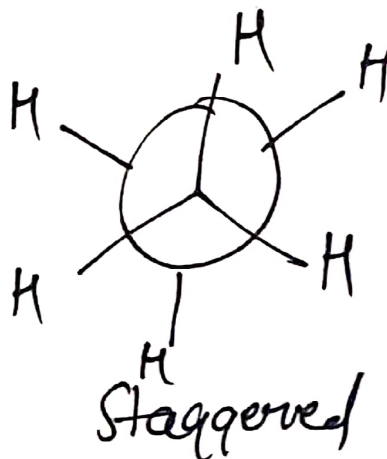


staggered

II Newman Projection



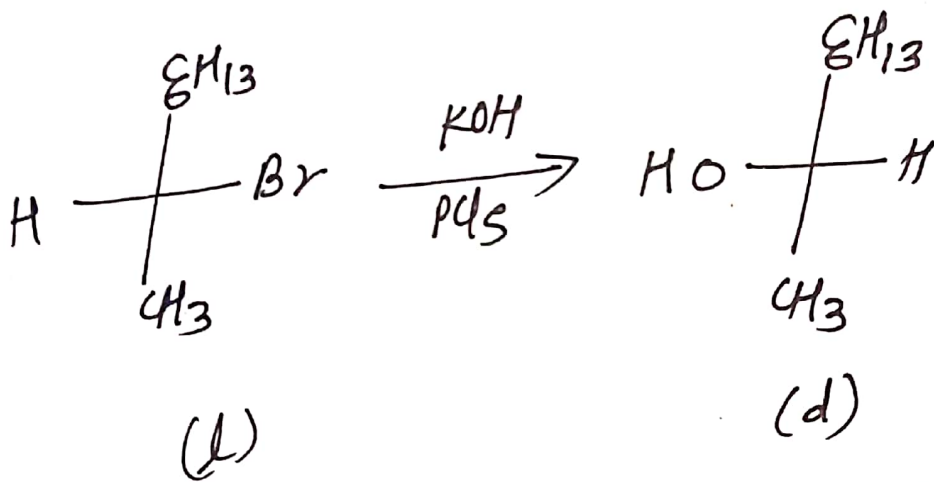
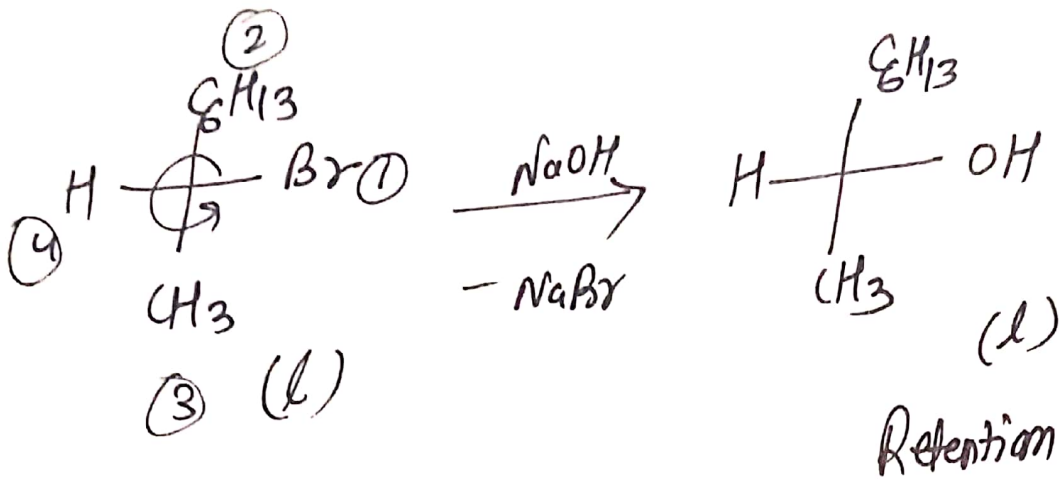
eclipsed



staggered

Retention of configuration $R \rightarrow R, S \rightarrow S$
 $d \rightarrow d, l \rightarrow l$

(14)



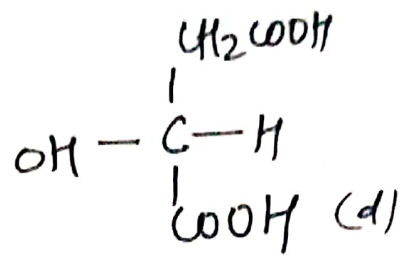
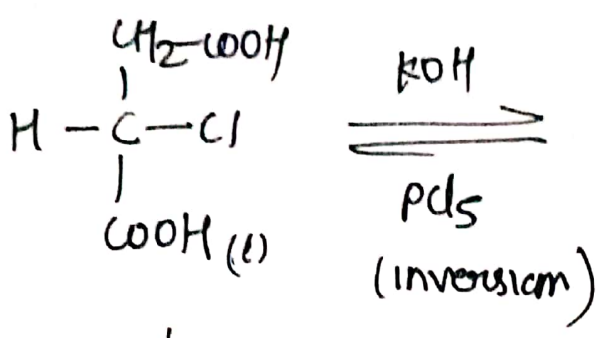
change in configuration

Inversion / walden inversion

$R \rightarrow S, S \rightarrow R, l \rightarrow d, d \rightarrow l$

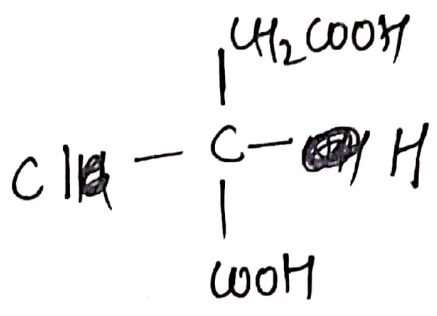
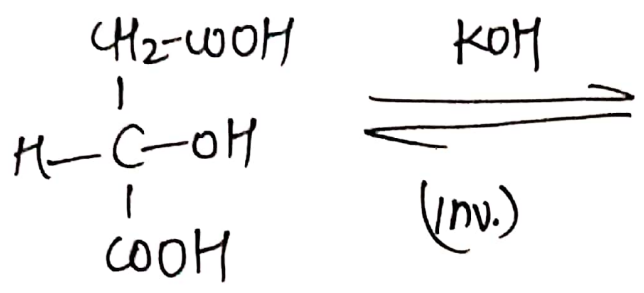
$\xrightarrow{\text{KOH/PCl}_5}$ Inversion

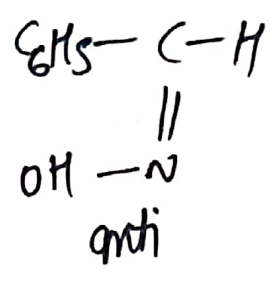
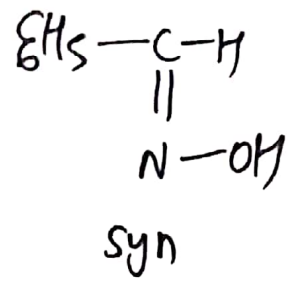
$\xrightarrow{\text{AgOH/PCl}_5}$ Retention



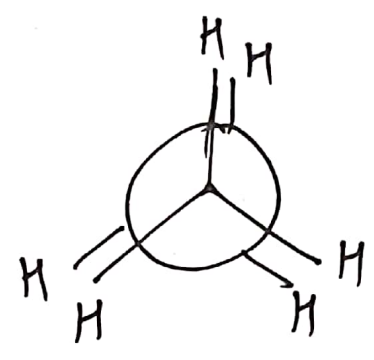
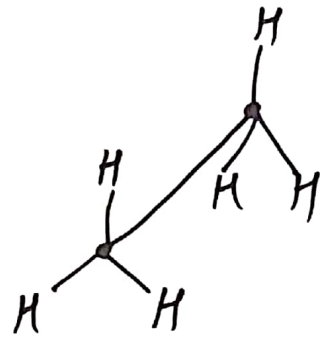
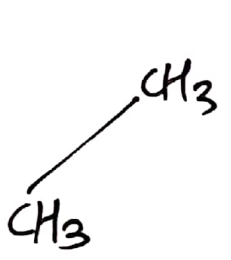
↓ AgOH
Retenstern

↑ AgOH (Retenstern)



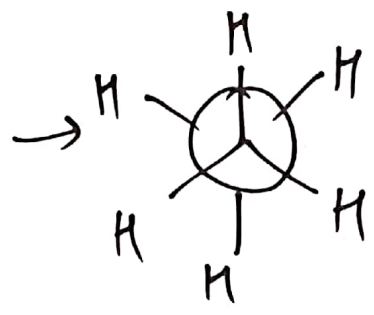
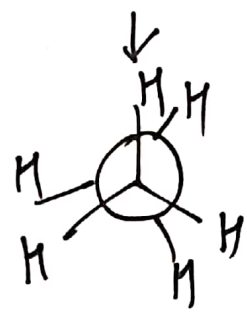
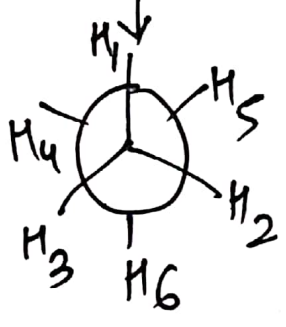
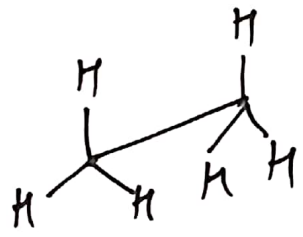
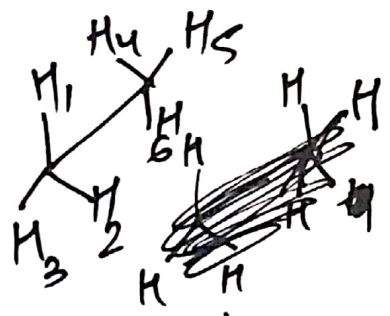


Conformational analysis of alkanes



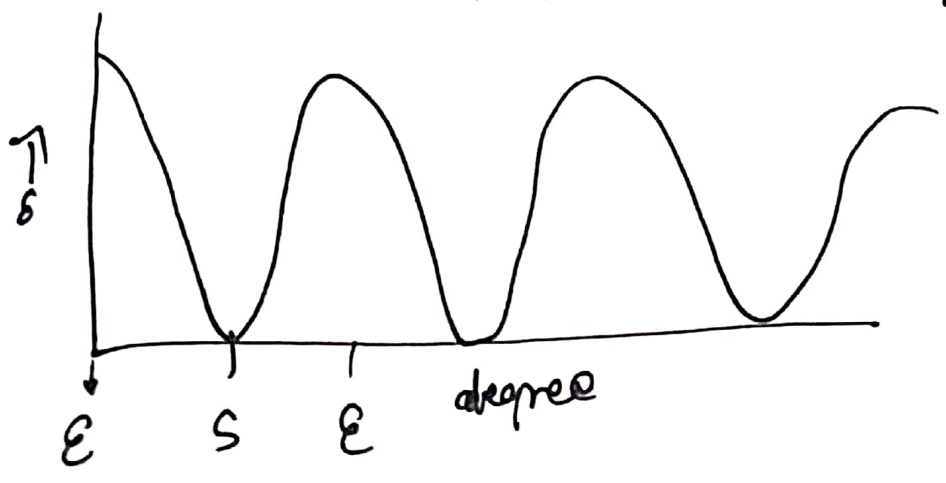
sawhorse

Newman



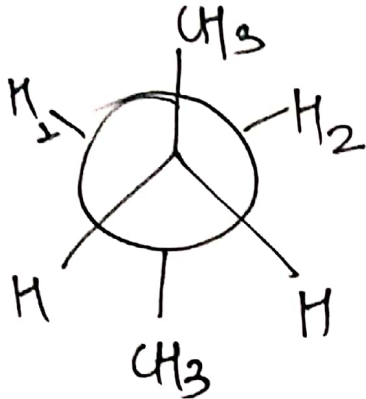
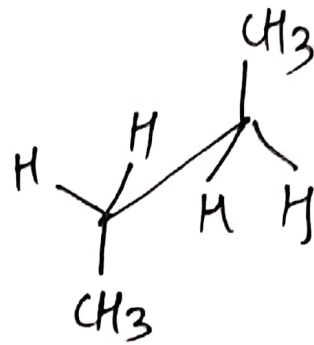
eclipsed

staggered



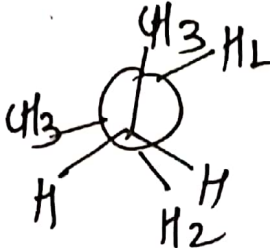
n-butane — $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

- I) fully staggered - I
- II) fully eclipsed
- III) Gauche form
- IV) Eclipsed form



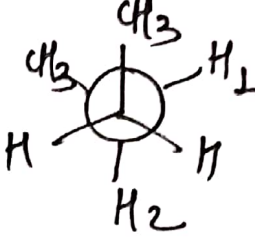
I fully staggered

60°

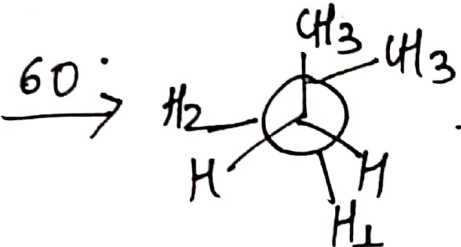


II eclipsed

60°

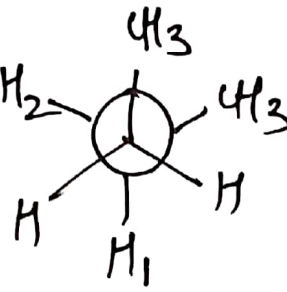


III staggered (Gauche)



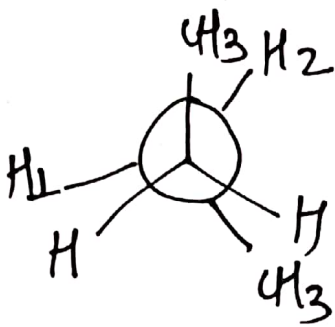
IV fully eclipsed

60°

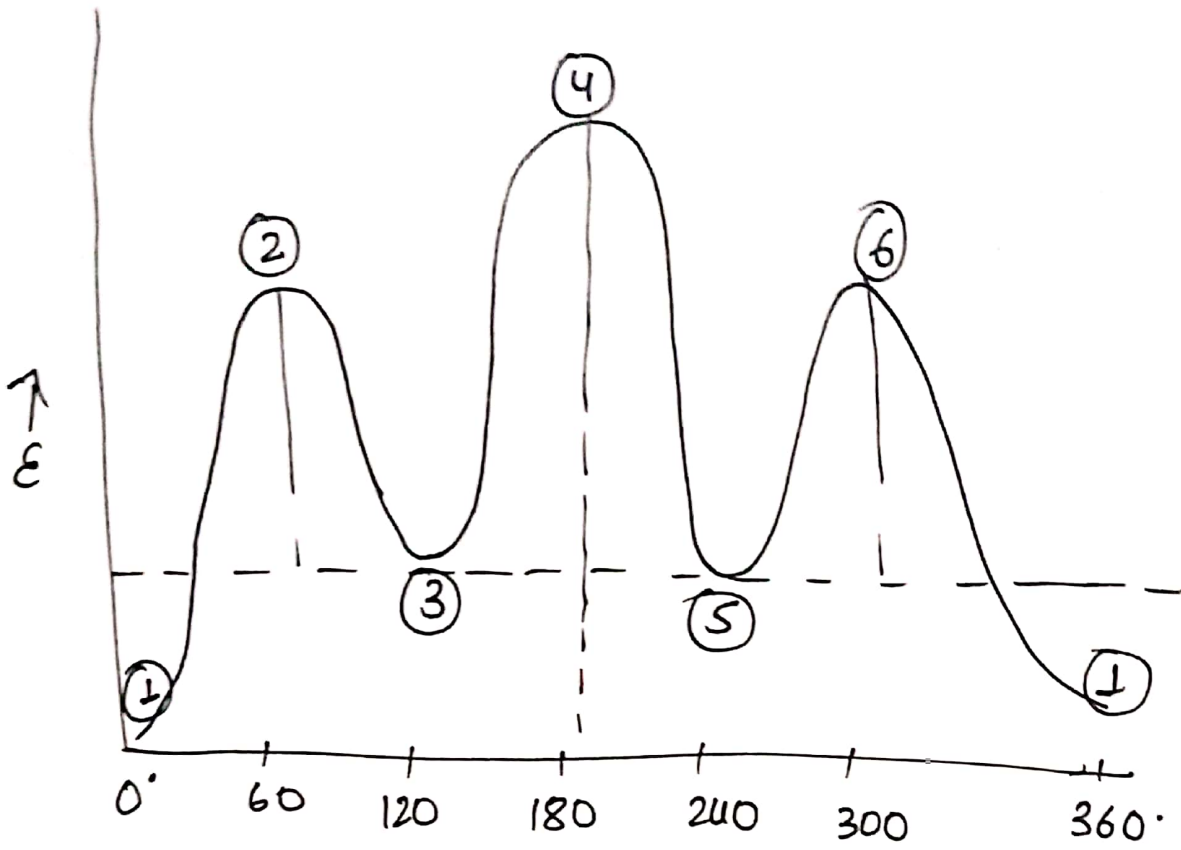


V staggered

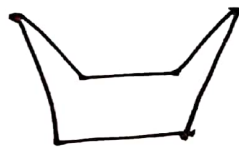
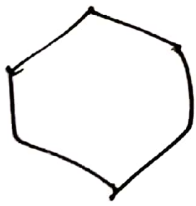
60°



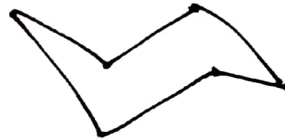
VI eclipsed



cyclohexane

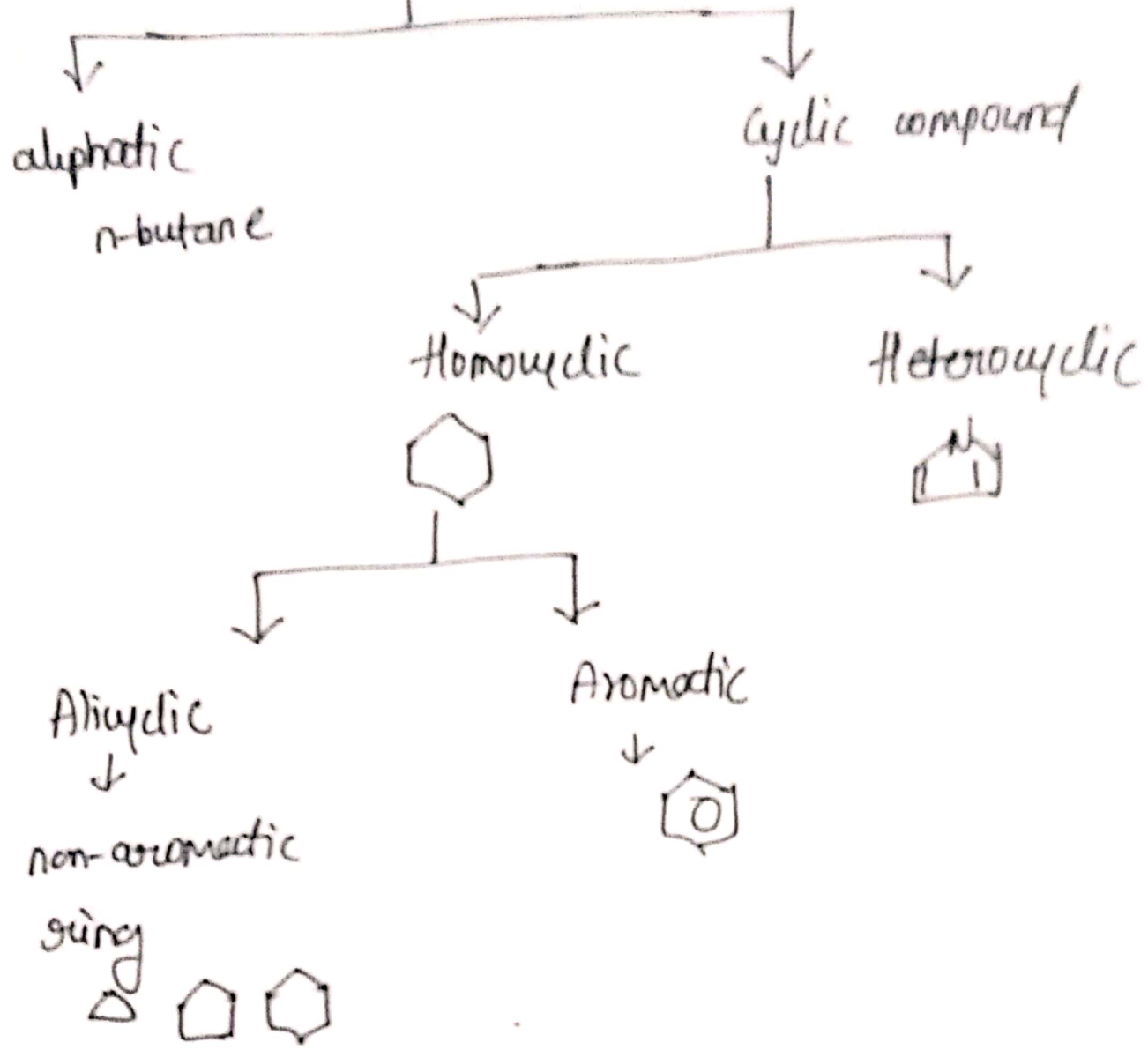


boat



chair

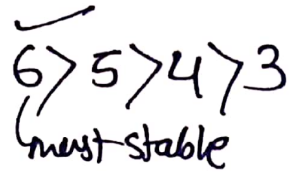
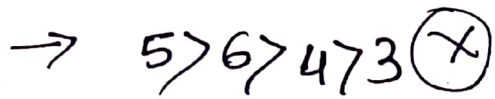
Org. Compd.



2. (+) और (-) लैक्टिक अम्ल है—
 (a) प्रतिबिम्ब रूप (b) एपीमर (c) डाइस्टीरियोमर (d) मध्यावर्ती।
3. D (+) ग्लूकोज व D (+) मैनोज हैं—
 (a) प्रतिबिम्ब रूप (b) एपीमर (c) एनोमर (d) इनमें से कोई नहीं।
4. निम्न में से कौन-सा यौगिक प्रकाशिक समावयवता दर्शाता है—
 (a) लैक्टिक अम्ल (b) ऑक्जेलिक अम्ल (c) फॉर्मिक अम्ल (d) इनमें से कोई नहीं।
5. निम्न में से कौन-सा ध्रुवण घूर्णक है—
 (a) $\text{CH}_3\text{—CHCl—COOH}$ (b) $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—COOH}$
 (c) $\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{—COOH}$ (d) $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$.
6. निम्न में से कौन-सा यौगिक चलावयवता दर्शाता है—
 (a) $\text{CH}_3\text{—CHCl—COOH}$ (b) $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOH}$
 (c) HOOC—CH=CH—COOH (d) $\text{CH}_3\text{—CO—COOH}$.
7. किरेल अणु—
 (a) असममित अणु होते हैं (b) एक कार्बन पर चार विभिन्न वर्ग बंधित रहते हैं।
 (c) प्रकाश समावयवता प्रदर्शित करते हैं (d) ये सभी कथन सत्य हैं।
8. निम्न में से कौन-सा यौगिक ज्यामितीय समावयवता प्रदर्शित करता है—
 (a) 1-पेन्टीन (b) 2-पेन्टीन (c) 1-ब्यूटीन (d) 1-हेप्टीन।
9. वे त्रिविम समावयवी जो एक-दूसरे के साथ वस्तु और उनके दर्पण प्रतिबिम्ब से सम्बन्धित नहीं हैं, कहलाते हैं—
 (a) प्रतिबिम्ब रूप (b) डाइस्टीरियो आइसोमर (c) एपीमर (d) इनमें से कोई नहीं।
10. निम्न में से कौन-सा यौगिक ज्यामितीय समावयवता देगा—
 (a) $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ (b) $\text{CH}_3\text{—CH=CH—COOH}$
 (c) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ (d) $\text{HOOC—CH}_2\text{—COOH}$.
11. टार्टरिक अम्ल के प्रकाशिक समावयवी हैं—
 (a) एक (b) दो (c) तीन (d) चार।
12. निम्न में से किस प्रकार के समावयवी एपीमर कहलाते हैं—
 (a) ज्यामितीय समावयवी
 (b) प्रतिबिम्बी त्रिविम समावयवी
 (c) अप्रतिबिम्बी समावयवी जिनके विन्यास दो या अधिक किरेल केन्द्रों पर असमान हों
 (d) अप्रतिबिम्बी समावयवी जिनके विन्यास एकल किरेल पर असमान हो।



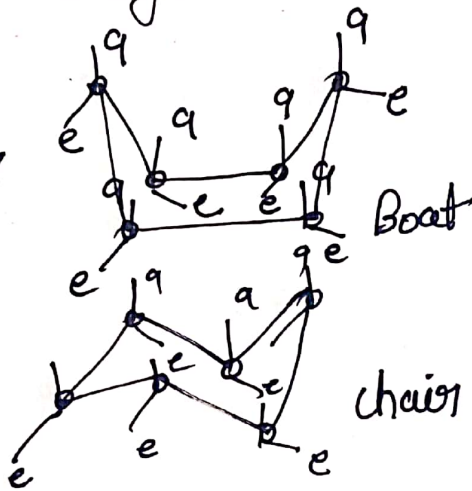
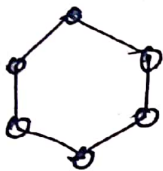
(21)



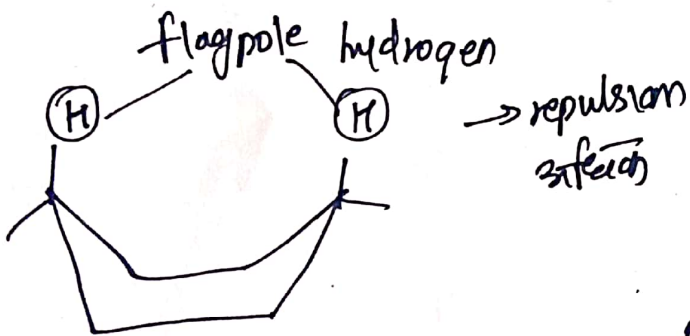
Defects ⇒ ① 6 > 5 > 4 > 3

② planar में ही ③ cyclopropane + HBr → ✓

change in Baeyer's strain theory



a - axial
 e - equatorial




max. dis. → no repu
 → more stable

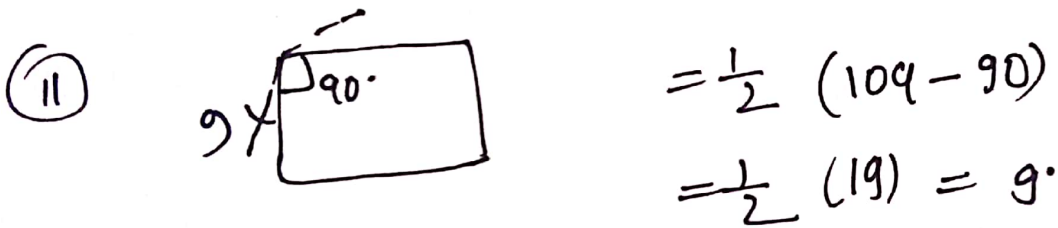
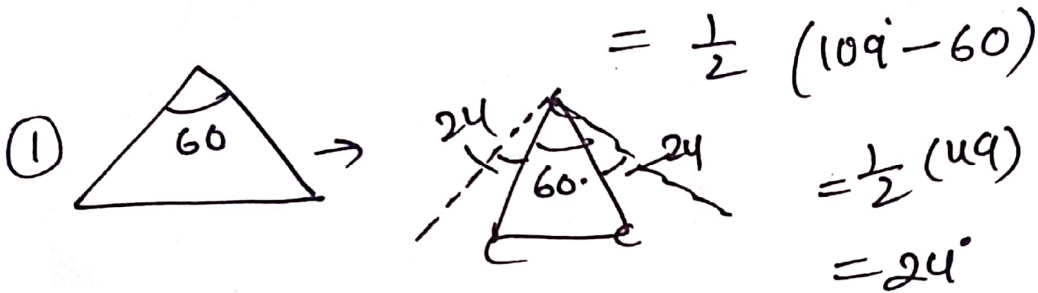
Bayer's strain theory


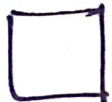


Label & Vant Hoff 1874 — CH₄

Adolf Van Baeyer 1885 → Ring's stability order

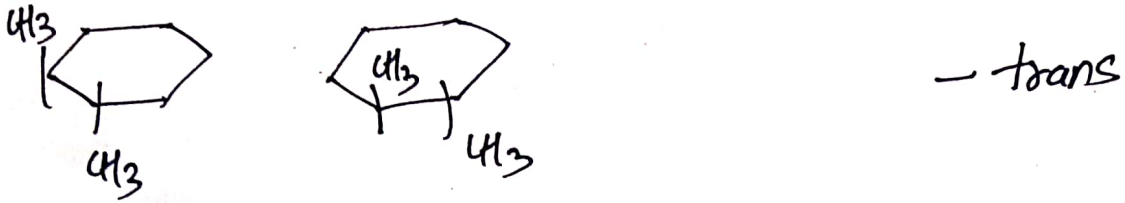
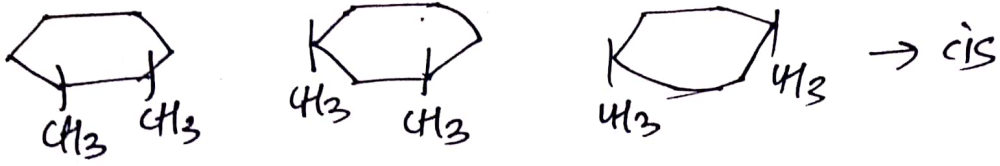
* planar structure * 109°28' 

* Angle strain = $\frac{1}{2} (109^{\circ}28' - \text{actual angle})$

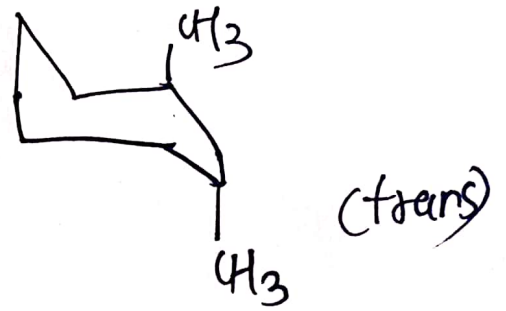
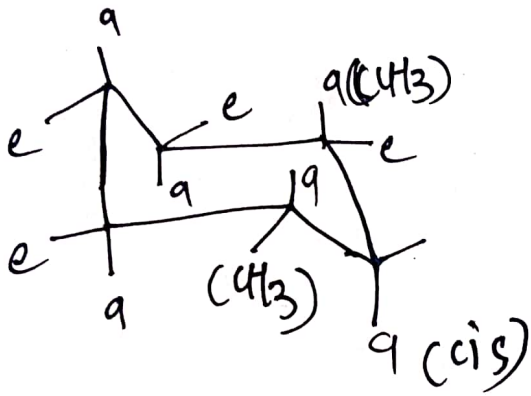


Compd.	Bond angle	Ang strain	
	60°	24°	109
	90°	9°	109
	108°	1°	109
	120°	-5°	109

disubstituted cyclohexane conformations

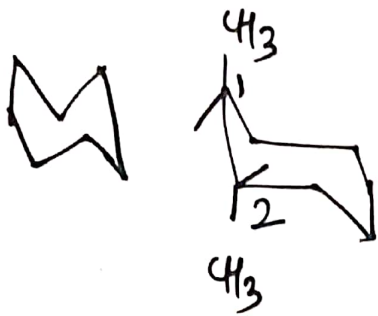


cis \Rightarrow ae / ae trans \Rightarrow aa / ee

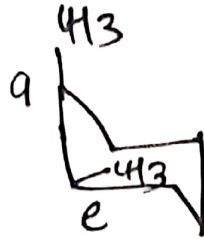


6H - equatorial / 6H - axial

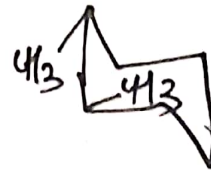
Q. 2 1, 2 disubstituted cyclohexane →



(I) (aa)
trans



(ae)
(II) cis



(ee)
(III) trans

monosub. cyc.

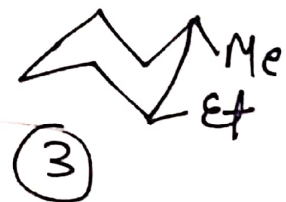
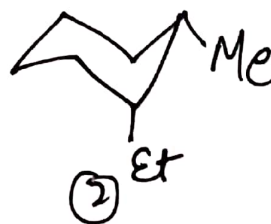
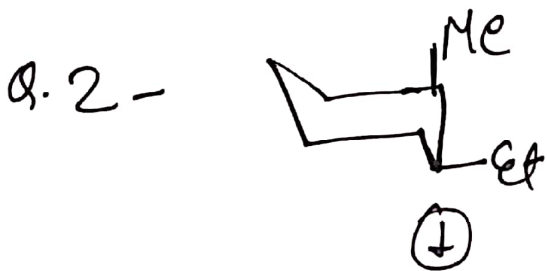
(e)

e position
stable

(a)

a. position
less stable
(interacts)

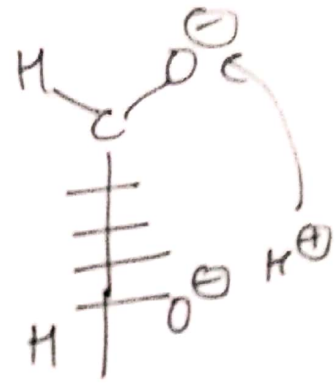
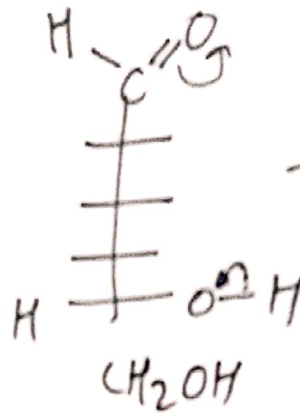
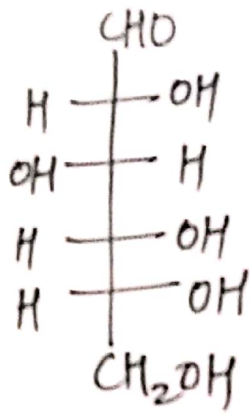
Stability → (ee) III > (ae) II > (aa) I



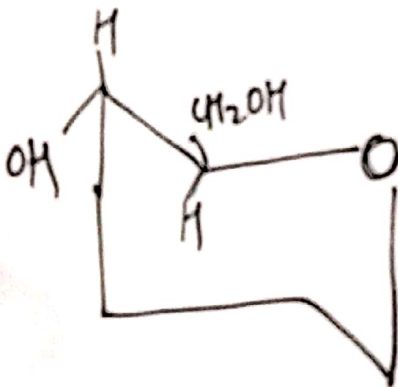
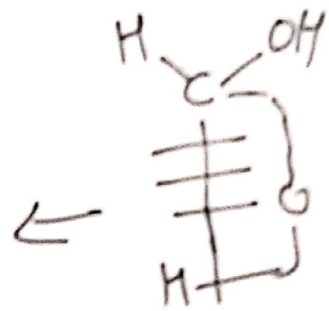
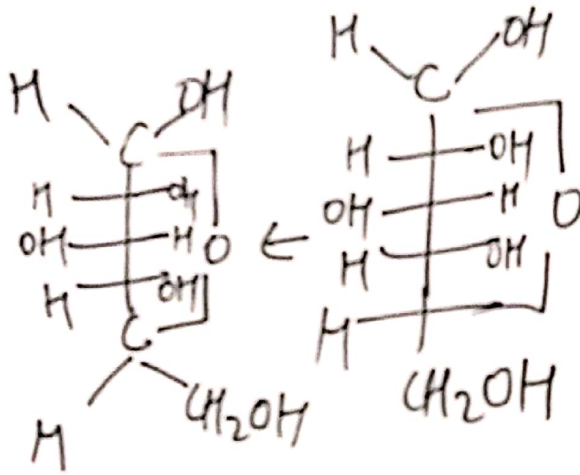
Ans- ①

③ > 4 > 2 > 4

Conformations of Sugar \Rightarrow



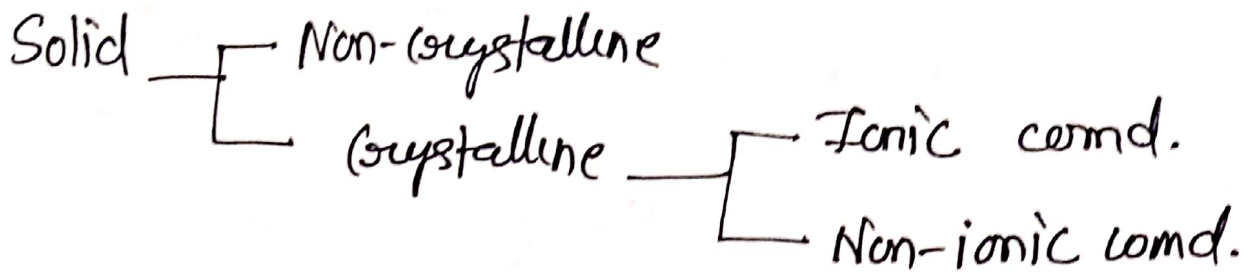
α -D-glucopyranose



Cell structure of organisms







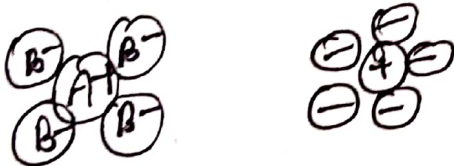
Ionic solids \Rightarrow * ionic bonds,
* constituents particles \rightarrow +ve -ve ions \Rightarrow crystal



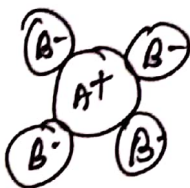
Radius Ratio $\Rightarrow \frac{r_c^+}{r_a^-}$

\hookrightarrow * co-ordination no. * shape

Co-ordination No \Rightarrow C.N.



(I)



(II)



(III)



(I) > (II) > (III)

(ii) दूसरी स्थिति में धनायन A^+ का आकार छोटा है तो स्थिति पहली स्थिति से विपरीत होगी। ऋणायन का आकार में बड़ा होने से अन्तर इलेक्ट्रॉन बढ़ जायेगा, जिससे एक ऋणायन बाहर चला जायेगा। अतः धनायन का समन्वयन संख्या घट जायेगी और संरचना बदल जायेगी।

(iii) तीसरी स्थिति में A^+ आयन बहुत छोटा है। अतः इसमें भी प्रतिकर्षण बल का परिमाण दूसरी स्थिति की अपेक्षा बहुत अधिक होगा। अतः इस प्रकार की संरचना अस्थायी होगी तथा ऐसी स्थिति में कोई व्यवस्था होगी।

अतः आयनिक संरचना में स्थायित्व के लिए विपरीत आवेशों के मध्य अधिक आकर्षण बल तथा आवेशों के मध्य न्यूनतम प्रतिकर्षण बल होना चाहिए।

त्रिज्या अनुपात (radius ratio) अर्थात् $\frac{r_a^+}{r_a^-}$ के सीमान्त (limiting) मान का परिकलन किया जा सकता है तथा त्रिज्या अनुपात समन्वयन संख्या एवं आयनिक क्रिस्टल के आकार के सम्बन्ध स्थापित किया जा सकता है। इसे सारिणी द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

सारिणी 3-1. विभिन्न समन्वयन संख्या के लिये सीमान्त त्रिज्या अनुपात के मान $\left(R_r = \frac{r_c^+}{r_a^-} \right)$

सीमान्त त्रिज्या	समन्वयन संख्या अनुपात (r_c^+/r_a^-)	क्रिस्टल का आकार एवं उदाहरण
0-0.155	2	रेखीय
0.155-0.225	3	समतल त्रिभुजीय (बोरॉन ऑक्साइड)
0.225-0.414	4	चतुष्फलकीय (ZnS)
0.414-0.732	4	समतलीय वर्गाकार
0.414-0.732	6	अष्टफलकीय (NaCl)
0.732-1.0	8	घनाकार (CsCl)

सीमान्त त्रिज्या अनुपात मान की गणना

(CALCULATION OF SOME LIMITING RADIUS RATIO VALUES)

विभिन्न समन्वयन संख्या के लिए सीमान्त त्रिज्या अनुपात की गणना निम्नानुसार की जा सकती है—
समन्वयन या उपसहसंयोजन संख्या 3 (समतल त्रिकोणीय) — मानलो छोटे धनात्मक आयन की त्रिज्या r^+ है और यह बड़े ऋणात्मक आयन के सम्पर्क में है जिसकी त्रिज्या r^- है। चित्र 3-2(a) के अनुसार $AB = BC = AC = 2r^-$, $BE = r^-$, $BD = r^+ + r^-$, इसी तरह ABC कोण 60° तथा DBE कोण 30° का है। त्रिकोणमिति के अनुसार

$$\cos 30^\circ = \frac{BE}{BD}$$

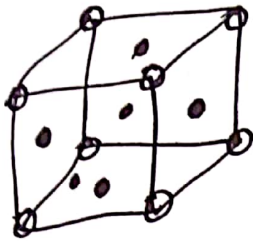
$$BD = \frac{BE}{\cos 30^\circ}$$

$$r^+ + r^- = \frac{r^-}{\cos 30^\circ} = \frac{r^-}{0.866} = r^- \times 1.155$$

$$r^+ = (1.155 r^-) - r^- = 0.155 r^-$$

$$\frac{r^+}{r^-} = 0.155.$$

① FCC -



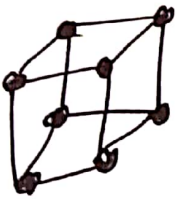
② corner-8, face-6, edge-12

per unit cell आयनों की संख्या
corner $\rightarrow 8 \times \frac{1}{8} = 1$

$$\text{face} - 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

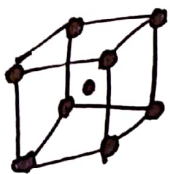
$$\text{total} \Rightarrow 3 + 1 = 4$$

② Simple Cubic cell \Rightarrow |



$$\Rightarrow 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

③ Body Centered SC \Rightarrow (BCC)

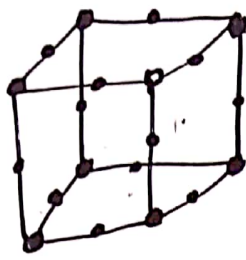


$$8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$1 = 1$$

$$\text{total} \Rightarrow 1 + 1 = 2$$

④ Edge centered SC cell \Rightarrow (ECC)



$$8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$12 \times \frac{1}{4} = 3$$

$$\text{total } 3 + 1 = 4$$

Ionic Solids



AB Type
1:1

AB₂ / A₂B
1:2 2:1

NaCl CsCl ZnS

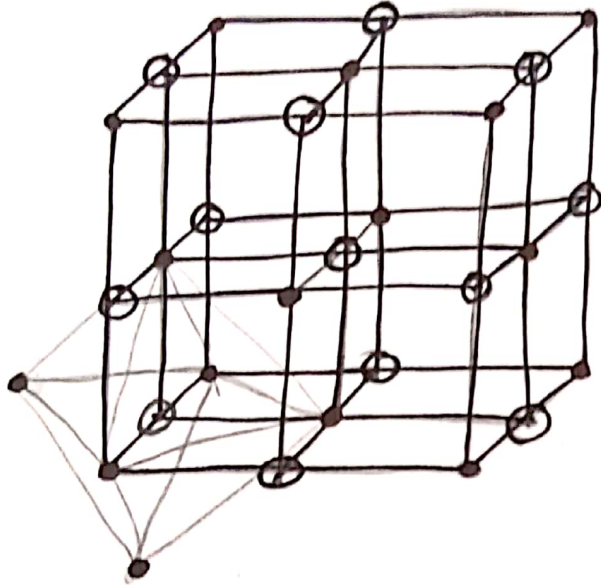
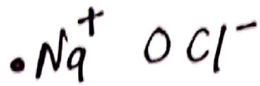
CaF₂ Na₂O

fluorite Anti-fluorite

① Sodium chloride crystal structure: →

④

X-ray



per unit cell no. of ions

• Na^+ ions की संख्या ⇒
(fcc type)

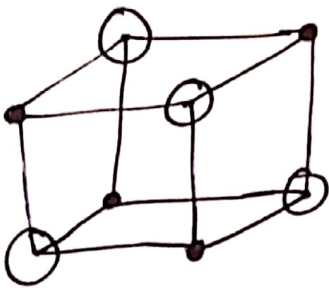
$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} =$$

$$1 + 3 = \underline{4}$$

Cl^- ions की संख्या ⇒

Edge पर $12 \times \frac{1}{4}$ + body के centre में
 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$

$$3 + 1 = \underline{4}$$



4 Na^+

4 Cl^-

> 1 unit cell

सामान्यतया वास्तविक क्रिस्टलों में इस प्रकार की पूर्णता नहीं होती है, उनकी संरचना में अपूर्णताएँ (imperfections) होती हैं। क्रिस्टलों में अपूर्णताएँ निम्नलिखित कारणों से होती हैं—

(i) ताप (Temperature)—परम शून्य तापक्रम पर सभी आयनिक क्रिस्टल की ऊर्जा न्यूनतम होती है। ऐसे क्रिस्टल जिनमें अपूर्णताएँ नहीं होती, आदर्श क्रिस्टल (ideal crystal) कहलाते हैं। परम शून्य (0K) से अधिक ताप पर क्रिस्टलों में पर्याप्त तापीय कम्पन (thermal vibration) पाया जाता है, जिससे क्रिस्टल की नियमित व्यवस्था से विचलन प्रारम्भ हो जाता है जिससे अपूर्णताएँ या त्रुटियाँ (defects) उत्पन्न हो जाती हैं।

(ii) अशुद्धियों की उपस्थिति (Presence of impurities)—कभी-कभी अशुद्धियों की उपस्थिति के कारण क्रिस्टलों की क्रमबद्ध व्यवस्था अव्यवस्थित हो जाती है जिससे त्रुटियाँ या दोष (defects) उत्पन्न हो जाते हैं। आयनिक ठोसों के अधिकांश उपयोगी गुण उनके परमाणुओं के तापीय कम्पन, अशुद्धियों की उपस्थिति तथा त्रुटियों से सम्बन्धित रहते हैं। त्रुटियों के कारण क्रिस्टलों की विद्युत् चालकता एवं यान्त्रिक शक्ति में परिवर्तन हो जाता है।

क्रिस्टलों में त्रुटियों के निम्नलिखित प्रकार होते हैं—

(A) स्टॉइकियोमीट्रिक या रससमीकरणमितीय त्रुटियाँ (Stoichiometric Defects)

(B) नॉन-स्टॉइकियोमीट्रिक त्रुटियाँ (Non-stoichiometric Defects)।

(A) स्टॉइकियोमीट्रिक त्रुटियाँ (Stoichiometric Defects)

“वे क्रिस्टल जिनमें धन तथा ऋण आयनों की संख्याएँ उसी अनुपात में होती हैं, जो उनके रासायनिक सूत्र द्वारा प्रदर्शित होता है, स्टॉइकियोमीट्रिक क्रिस्टल कहलाते हैं।” ऐसे त्रुटियाँ जिनमें स्टॉइकियोमीट्रिक अर्थात् धनायन तथा ऋणायन की संख्याओं के अनुपात में कोई अन्तर नहीं आता, स्टॉइकियोमीट्रिक त्रुटियाँ कहलाते हैं। ये दो प्रकार के होते हैं—

1. शॉट्की त्रुटि (Schottky Defects),

2. फ्रेन्केल त्रुटि (Frenkel Defects)।

1. शॉट्की त्रुटि (Schottky Defects)—इस प्रकार की त्रुटि में क्रिस्टल में धनायन का एक स्थान तथा ऋणायन का एक स्थान रिक्त रहता है, अर्थात् क्रिस्टल में एक धनायन तथा एक ऋणायन अनुपस्थित रहता है। जिससे क्रिस्टल जालक में दो छिद्र (holes) पाये जाते हैं। इस प्रकार की त्रुटि मुख्यतः उच्च आयनिक यौगिकों में पाये जाते हैं, जिनमें धन एवं ऋण आयनों के समान आकार होते हैं। यह त्रुटि क्षार धातुओं के हैलाइडों (NaCl, KCl, CsCl एवं KBr) में पायी जाती है। इस त्रुटि के बाद भी क्रिस्टल उदासीन बना रहता है क्योंकि धनायनों की रिक्तियाँ ऋणायनों की रिक्तियों के बराबर होती हैं किन्तु इस त्रुटि से जालक में कुल आयनों की संख्या घट जाती है, जिससे ठोस का घनत्व कम हो जाता है।

क्रिस्टल के प्रति घन सेमी (cm³) स्थानों में शॉट्की त्रुटि की संख्या

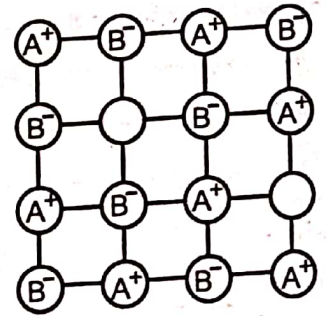
$$n_s = N \cdot \exp \frac{W_s}{2kT} \text{ या } n_s = N \cdot e^{-W_s/2kT}$$

यहाँ, N = प्रति घन सेमी में रिक्त स्थानों (sites) की संख्या

W_s = शॉट्की त्रुटि के लिए किया गया आवश्यक कार्य

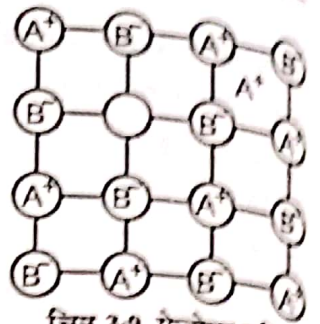
k = गैस स्थिरांक तथा T = परमताप है।

कमरे के माप पर NaCl के 10¹⁵ जालक स्थानों (lattice sites) में एक त्रुटि होती है। ताप में वृद्धि से त्रुटियों की संख्या बढ़ती है। 775 K पर 10⁶ स्थानों पर एक त्रुटि तथा 1075 K ताप पर 10⁴ स्थानों में एक त्रुटि होती है। शॉट्की त्रुटि की संख्या में बहुत अधिक वृद्धि से क्रिस्टल के घनत्व में कमी स्पष्ट प्रतीत होने



चित्र 3-8. शॉट्की त्रुटि

2. फ्रेन्केल त्रुटि (Frenkel Defects) — यह त्रुटि धनायन का स्थान रिक्त होने से उत्पन्न होती है। धनायन अपना स्थान छोड़कर एक धनायन तथा एक ऋणायन के बीच के अन्तराकाशी (interstitial) स्थान में पाया जाता है। यह त्रुटि धनायन तथा ऋणायन के मध्य आकार में बहुत अन्तर से उत्पन्न होती है। परिणामस्वरूप समन्वयन संख्या प्रायः कम (4 या 6) होती है। छोटे धनायन की ध्रुवणीयता अधिक होने तथा बड़े ऋणायन की सुगमता से ध्रुवित होने के कारण इस प्रकार के यौगिकों के सहसंयोजक गुण उत्पन्न हो जाते हैं।



चित्र 3-9. फ्रेन्केल त्रुटि

आयनों की इस विकृति तथा समान आवेशों की समीपता से क्रिस्टल में उच्च डाइइलेक्ट्रिक स्थिरांक (dielectric constant) पाया जाता है। यह त्रुटि AgCl, AgBr, ZnS तथा AgI में पायी जाती है। इस त्रुटि के कारण जालक से कोई आयन अनुपस्थित नहीं होता, अतः क्रिस्टल के घनत्व में कोई परिवर्तन नहीं होता।

फ्रेन्केल त्रुटि की प्रति घन सेमी स्थान में संख्या (n_f) ज्ञात करने का समीकरण निम्नानुसार है—

$$n_f = \sqrt{NN'} e^{-\frac{W_f}{2kT}}$$

यहाँ

N = प्रति घन सेमी (cm^3) पर रिक्त स्थानों की संख्या

N' = प्रति घन सेमी (cm^3) में वैकल्पिक अन्तराकाशी स्थिति की संख्या

W_f = फ्रेन्केल त्रुटि के लिए किया गया कार्य

k = गैस स्थिरांक तथा T = परमताप है।

फ्रेन्केल त्रुटि सामान्यतया उन यौगिकों में पायी जाती है, जहाँ ऋणायन का आकार धन आयन के आकार से बहुत बड़ा हो अर्थात् त्रिज्या अनुपात $\frac{r^+}{r^-}$ का मान कम हो। अतः इस प्रकार के यौगिकों की समन्वयन संख्या भी कम (low) होती है।

शॉट्की त्रुटि या फ्रेन्केल त्रुटि के लिए आवश्यक ऊर्जा इन त्रुटियों के लिए किया गया कार्य तथा तापक्रम पर निर्भर करता है। NaCl में शॉट्की त्रुटि के लिए 200 kJ mole^{-1} ऊर्जा की आवश्यकता होती है जबकि NaCl की जालक ऊर्जा लगभग 750 kJ mole^{-1} है। इसलिए क्रिस्टल को तोड़ने की अपेक्षा त्रुटि उत्पन्न होना ज्यादा आसान है।

क्रिस्टलीय ठोस में इन दोनों त्रुटियों के फलस्वरूप विद्युत् चालकता कम हो जाती है।

जालक त्रुटियाँ प्रायः सभी प्रकार के आयनिक क्रिस्टलों में पायी जाती हैं। इन क्रिस्टलों में शॉट्की त्रुटियाँ, फ्रेन्केल त्रुटियों की अपेक्षा ज्यादा पायी जाती हैं। इसका कारण यह है कि शॉट्की त्रुटि के लिए आवश्यक ऊर्जा फ्रेन्केल त्रुटि के लिए आवश्यक ऊर्जा से बहुत कम होती है।

शॉट्की तथा फ्रेन्केल त्रुटियों के परिणाम (प्रभाव)

(CONSEQUENCES OF SCHOTTKY AND FRENKEL DEFECTS)

क्रिस्टल में शॉट्की तथा फ्रेन्केल त्रुटियों के परिणामस्वरूप उनके गुणों में निम्नानुसार परिवर्तन पाये जाते हैं—

1. फ्रेन्केल त्रुटि के द्वारा समान आवेशों की समीपता बढ़ जाती है, जिससे क्रिस्टल का डाइइलेक्ट्रिक स्थिरांक बढ़ जाता है।
2. दोनों प्रकार की त्रुटियों के परिणामस्वरूप क्रिस्टल आयनिक क्रिया-विधि के द्वारा बहुत कम मात्रा में विद्युत् चालकता प्रदर्शित करता है।
3. क्रिस्टल में रिक्त स्थानों की उपस्थिति के कारण क्रिस्टल के घनत्व में कमी होती है।
4. क्रिस्टल में रिक्त स्थानों (holes) की उपस्थिति के कारण जालक ऊर्जा या क्रिस्टल के स्थिरांक में कमी हो जाती है।

(B) नॉन-स्टॉइकियोमीट्रिक त्रुटियाँ (Non-Stoichiometric Defects)

नॉन-स्टॉइकियोमीट्रिक क्रिस्टल स्थिर अनुपात के नियम (law of constant proportions) का पालन नहीं करते हैं। इन यौगिकों में धनायनों तथा ऋणायनों की संख्याओं का अनुपात वह नहीं होता है, जो उस यौगिक के रासायनिक सूत्र द्वारा प्रदर्शित होता है। ऐसे यौगिक नॉन-स्टॉइकियोमीट्रिक यौगिक कहलाते हैं। इन यौगिकों का संघटन बहुत अधिक सीमा तक परिवर्तनशील होता है।

उन नॉन-स्टॉइकियोमीट्रिक यौगिकों में जिनमें धातु आयन अधिकता में होते हैं, दो प्रकार की त्रुटियाँ पायी जाती हैं। पहली प्रकार की त्रुटि धनायनों की अधिकता से तथा दूसरे प्रकार की त्रुटि ऋणायनों की अधिकता से उत्पन्न होती है। इन्हें क्रमशः धातु बहुलता त्रुटि (metal excess defects) तथा धातु न्यूनतम त्रुटि (metal deficiency defects) कहते हैं।

1. धातु बहुलता त्रुटि (Metal Excess Defects)—इस त्रुटि में धातु आयन बहुलता में होते हैं अर्थात् ऋणायन के हट जाने से धन आयन के सान्द्रण में वृद्धि हो जाती है। यह त्रुटि दो कारणों से सम्भव है।

(i) जब कोई ऋणायन अपने जालक स्थान से अनुपस्थित होकर रिक्त स्थान (hole) बना देता है। इन रिक्त स्थानों की पूर्ति अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन से होती है जिससे निकाय विद्युत् उदासीन ही रहता है। ये अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन वे होते हैं, जो पूर्व में ऋणायन के साथ थे। ऋणायनों की अनुपस्थिति से बनी रिक्तियों (holes) में बँधे इलेक्ट्रॉन F-केन्द्र (F-centre) कहलाते हैं, जिससे F = Farbe है जो जर्मन शब्द है जिसका अर्थ रंग होता है।

उदाहरणार्थ—यदि सोडियम की अधिक मात्रा क्लोरीन गैस में जलायी जाये तो सफेद के स्थान पर पीले रंग का सोडियम क्लोराइड प्राप्त होता है। यह पीला रंग जालक में बँधे इलेक्ट्रॉनों के कारण होता है।

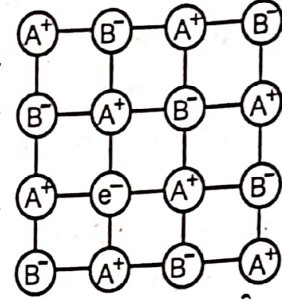
उसी प्रकार LiCl में अधिक मात्रा में Li होने पर वह गुलाबी तथा KCl में अधिक मात्रा में K होने पर वह बैंगनी रंग का प्राप्त होता है।

(ii) इस त्रुटि में अन्तराकाशी स्थान (interstitial site) में एक अतिरिक्त धनात्मक आयन उपस्थित रहता है। साथ ही वहीं पर एक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन भी रहता है। जिससे निकाय उदासीन बना रहता है। इस प्रकार की त्रुटि ऐसे धातु क्रिस्टलों में पायी जाती है जिनमें फ्रेन्केल त्रुटि दर्शाये जाने की सम्भावना रहती है। यह त्रुटि पहले प्रकार की त्रुटि की अपेक्षा ज्यादा पायी जाती है। उदाहरणार्थ—ZnCl का रंग ठण्डी अवस्था में सफेद होता है, किन्तु गर्म करने पर उसमें से उत्क्रमणीय रूप से ऑक्सीजन निकलती है तथा धातु आयन की अतिरिक्त मात्रा अन्तराकाशी स्थानों में जमा हो जाती है। साथ ही समीपवर्ती स्थानों में इलेक्ट्रॉन भी उपस्थित रहते हैं। इसमें ZnO का रंग गर्म करने पर पीला हो जाता है।

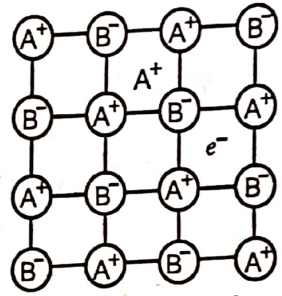
इस त्रुटि के अन्य उदाहरण CdO, Fe₂O₃ तथा Cr₂O₃ हैं।

धातु बहुलता त्रुटि के प्रभाव (परिणाम) (Consequences of Metal Excess Defects) —

(i) क्रिस्टल जिनमें प्रथम या द्वितीय प्रकार का धातु बहुल त्रुटि पाया जाता है, उनमें मुक्त इलेक्ट्रॉन (free electrons) होते हैं। चूँकि इलेक्ट्रॉन किसी विद्युत् क्षेत्र में गतिमान कर सकते हैं। अतः मुक्त इलेक्ट्रॉन युक्त क्रिस्टल भी कुछ मात्रा में विद्युत् चालकता प्रदर्शित करते हैं। इन क्रिस्टलों में त्रुटियों की संख्या तथा मुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या बहुत कम होती है, अतएव ये क्रिस्टल अपने धातु, गलित लवण या जलीय लवणों की तुलना में विद्युत् धारा की बहुत कम मात्रा का संवहन या संचलन (conduction) करते हैं। इसलिए इस प्रकार के पदार्थों को अर्द्ध-चालक (semi-conductor) कहा जाता है। चूँकि इलेक्ट्रॉन द्वारा सामान्य रूप (normal way) में बहुत कम विद्युत् धारा का संवहन करते हैं इसलिए इन पदार्थों को n-टाइप अर्द्ध-चालक (n-type semi-conductor) कहा जाता है।



चित्र 3-10. ऋणायन की अनुपस्थिति के कारण धातु बहुलता त्रुटि



चित्र 3-11. अन्तराकाशीय धनायन के द्वारा उत्पन्न धातु बहुलता त्रुटि

(ii) धातु बहुलता त्रुटि (Metal Excess Defects) युक्त आयनिक क्रिस्टल सामान्यतः रंगीन होते हैं। इसका कारण इन क्रिस्टलों में मुक्त इलेक्ट्रॉनों का पाया जाना है। ये मुक्त इलेक्ट्रॉन सुगमता से दृश्य श्वेत प्रकाश के कुछ तरंगदैर्घ्यों को अवशोषित कर उत्तेजित होकर उच्च ऊर्जा स्तर में चले जाते हैं जिससे यौगिकों में उत्पन्न हो जाता है।

2. धातु न्यून त्रुटि (Metal Deficiency Defects) — किसी आयनिक क्रिस्टल में धातु न्यून त्रुटियाँ उत्पन्न होने के दो सम्भावित कारण हैं—

(i) जब कोई धनायन अपने जालक स्थान (lattice site) से अनुपस्थित होता है तब इससे उत्पन्न अतिरिक्त ऋणावेश को उदासीन करने के लिए रिक्त स्थान के समीप का किसी धनायन में एक के स्थान पर दो धनावेश पाया जाता है। इसमें धातु परिवर्ती संयोजकता ग्रहण करने की स्थिति में होना चाहिए। इस प्रकार की त्रुटि सामान्यतया संक्रमण धातु यौगिकों में पाया जाता है।

उदाहरणार्थ—FeO, FeS एवं NiO.

(ii) जब एक अतिरिक्त ऋणायन क्रिस्टल के अन्तराकाशी स्थान में उपस्थित रहता है तथा इस अतिरिक्त ऋणावेश को उदासीन करने के लिए समीप के धातु आयन पर अतिरिक्त धनावेश पाया जाता है। इसमें भी धातु आयन में परवर्ती संयोजकता की क्षमता होनी चाहिए तथा संक्रमण धातु होना चाहिए। यहाँ यह उल्लेखनीय है कि ऋणायन आकार में बहुत बड़ा होता है, अतः क्रिस्टल के अन्तराकाशी स्थान (interstitial positions) पर समा जाना सम्भव नहीं हो सकता है। वस्तुतः ऐसा कोई भी क्रिस्टल ज्ञात नहीं है, जिसमें इस प्रकार की त्रुटि हो, अतएव यह सैद्धान्तिक सम्भावना मात्र है।

धातु न्यूनता त्रुटि के प्रभाव (Consequences of Metal Deficiency Defects) — इस प्रकार की त्रुटियुक्त क्रिस्टल अर्द्ध-चालक (semiconductor) होते हैं, इन्हें *p*-टाइप अर्द्ध-चालक (*p*-type semiconductor) कहते हैं।

अर्द्ध-चालक (SEMICONDUCTORS)

अर्द्ध-चालक एक ऐसा विद्युतीय चालक (conductor) है, जिसका प्रतिरोध (resistance) तापक्रम बढ़ने से तथा अशुद्धियों की उपस्थिति से घटता है, जबकि सामान्य धात्विक चालक (metallic conductor) के लिए इससे विपरीत स्थिति सही होती है। अर्द्ध-चालक (Semiconductor) तत्व या यौगिक, जैसे—जर्मेनियम, सिलिकॉन, सिलिनियम तथा लेड-टेल्यूराइड होते हैं। अर्द्ध-चालक की वैद्युत चालकता धातुओं तथा विद्युत्रोधी (insulators) की वैद्युत चालकताओं के मध्य होती है, ताप में वृद्धि से इनकी चालकता में वृद्धि होती है।

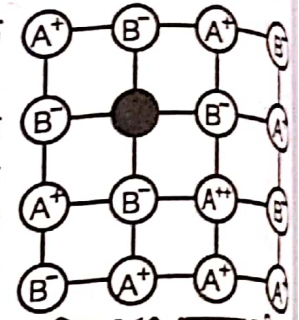
“कुछ ऐसे पदार्थ जो कि सामान्य अवस्था में विद्युत्रोधी (insulators) होते हैं, किन्तु तापक्रम बढ़ने से तथा अशुद्धियों की उपस्थिति से वैद्युत चालक बन जाते हैं। इस प्रकार के पदार्थ को अर्द्ध-चालक कहते हैं।”

धातुओं की चालकता का क्रम 10^6 से $10^8 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, रोधकों (insulators) की चालकता का क्रम 10^{-10} से $10^{-22} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, अर्द्ध-चालकों की चालकता का क्रम 10^{-2} से $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ तक होता है।

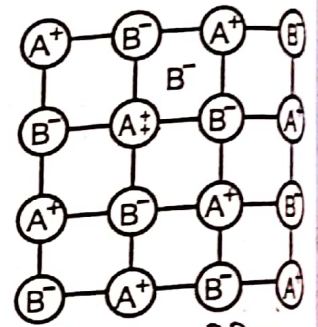
अर्द्ध-चालकों तथा विद्युत्रोधी पदार्थों की चालकता उनमें उपस्थित अशुद्धियों अथवा क्रिस्टल जालक त्रुटि के कारण होती है। अर्द्ध-चालक दो प्रकार के होते हैं—

1. अन्तर्निहित अर्द्ध-चालक (Intrinsic Semiconductors) —

उदाहरण शुद्ध ग्रेफाइट, शुद्ध सिलिकॉन, शुद्ध जर्मेनियम तथा शुद्ध टिन हैं। जर्मेनियम तथा सिलिकॉन, दोनों के परमाणुओं के बाह्यतम कोश में चार इलेक्ट्रॉन होते हैं। इनका प्रत्येक परमाणु समीपतम चार परमाणुओं के सह-संयोजक बन्धों द्वारा आबन्धित रहता है। इस प्रकार हीरा के समान इनमें स्थायी चतुष्फलकीय संरचना पायी जाती है।



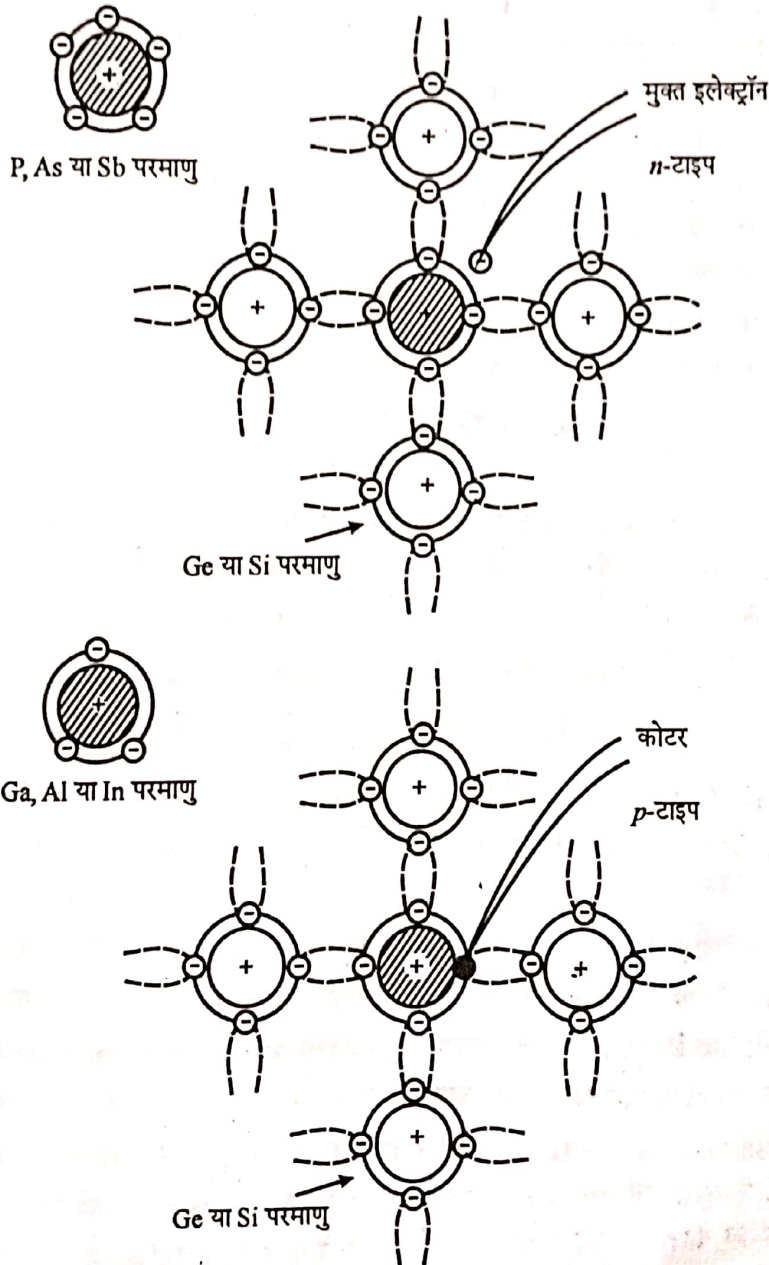
चित्र 3-12. धनायन की अनुपस्थिति के कारण उत्पन्न धातु न्यूनता त्रुटि



चित्र 3-13. अतिरिक्त ऋणायन की उपस्थिति के कारण धातु न्यूनता त्रुटि

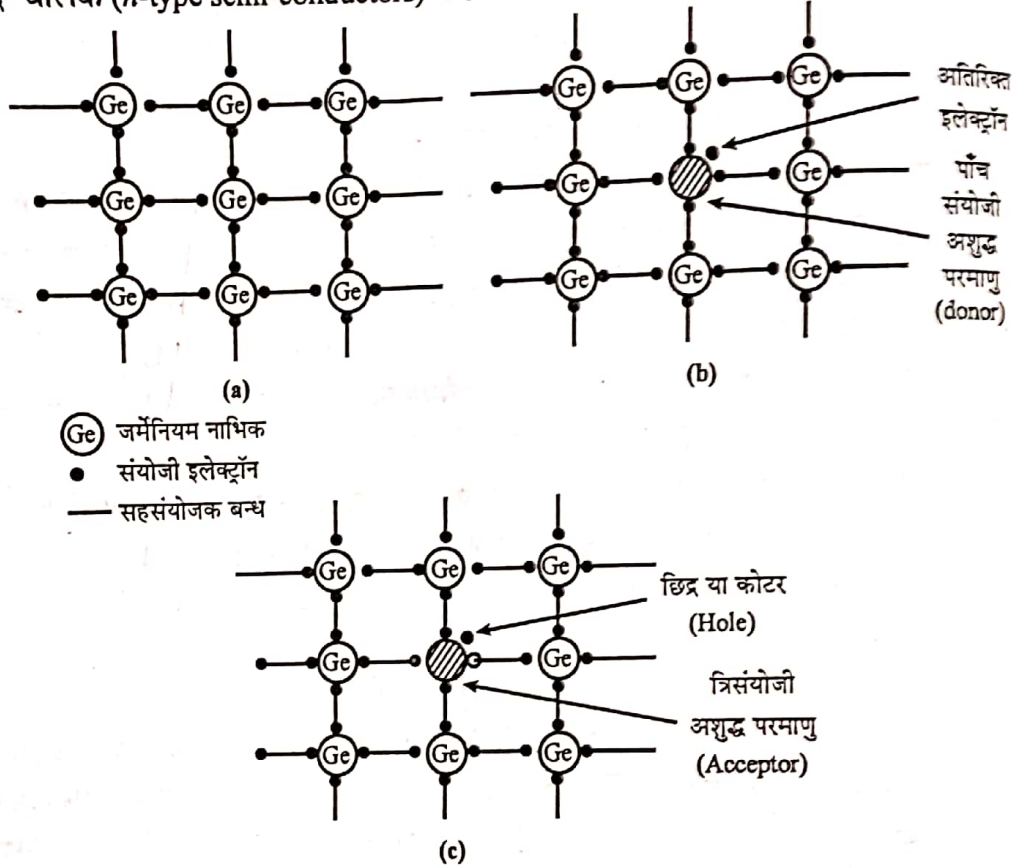
जाती है। चूँकि Ge एवं Si के क्रिस्टलीय संरचना में एक भी मुक्त इलेक्ट्रॉन नहीं होता इसलिए इनकी वैद्युत चालकता अति क्षीण होती है। मानलो इनके क्रिस्टल को पर्याप्त मात्रा में ऊर्जा, ऊष्मा ऊर्जा के रूप में दी जाती है जिसके परिणामस्वरूप कोई एक सहसंयोजक बन्ध टूट जाता है और इलेक्ट्रॉन मुक्त हो जाते हैं। ये इलेक्ट्रॉन गतिमान होकर धनावेश उत्पन्न करते हैं अर्थात् इन इलेक्ट्रॉन के अपने बन्ध स्थानों से गतिमान होने के कारण वहाँ धनात्मक रिक्ति (positive hole) बन जाता है। अब ये क्रिस्टल वैद्युत चालकता प्रदर्शित कर सकते हैं क्योंकि जब इन पर विद्युतीय क्षेत्र आरोपित किया जाता है तब ये इलेक्ट्रॉन एक दिशा में गतिमान होते हैं तथा 'धनात्मक रिक्ति' दूसरी दिशा में। इस प्रकार की चालकता को अन्तर्निहित चालकता कहते हैं। यह क्रिस्टल में बिना किसी बाह्य पदार्थ की उपस्थिति से पायी जाती है। अन्तर्निहित अर्द्ध-चालकों की चालकता तापक्रम में वृद्धि के साथ बढ़ती है क्योंकि ताप में वृद्धि से क्रिस्टल में उत्तेजित मुक्त इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ती है।

2. बाह्य अर्द्ध-चालक (Extrinsic Semiconductors)—किसी क्रिस्टल जालक में अशुद्धियों की उपस्थिति से जालक त्रुटि (defects) उत्पन्न होती है। इन्हें अशुद्धता त्रुटियाँ (impurity defects) कहते हैं। इन त्रुटियों के एक महत्वपूर्ण अनुप्रयोग से जर्मेनियम तथा सिलिकॉन क्रिस्टलों का उपयोग ट्रांजिस्टर (transistors) में अर्द्ध-चालकों के रूप में किया जाता है।



चित्र 3-14. डोपिंग से प्राप्त अर्द्ध-चालक

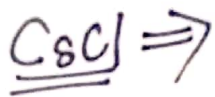
सिलिकॉन और जर्मेनियम ग्रुप 14 के तत्व हैं, जिनकी संयोजकता 4 होती है। इनमें अशुद्धियों के रूप में ग्रुप 13 के तत्व जैसे Ga और Al अथवा ग्रुप 15 के तत्व जैसे P और As मिलाने पर ठोस विलयन (solid solution) प्राप्त होते हैं। यदि सिलिकॉन या जर्मेनियम में ग्रुप 15 के तत्व अशुद्धि के रूप में मिलाये जायें तो सात सहसंयोजक बन्ध बनाने के पश्चात् एक अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन बचा रहता है, जो उच्च ऊर्जा स्तर में चला जाता है। इस अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन के कारण GeAs या SiAs जैसे पदार्थ की विद्युत् चालकता बहुत अधिक बढ़ जाती है। इन क्रिस्टलों में इलेक्ट्रॉन (ऋण आवेश) रिक्तियों में गतिमान होकर विद्युत् धारा प्रवाह करते हैं। ये *n*-टाइप अर्द्ध-चालक (*n*-type semi-conductors) कहलाते हैं।



चित्र 3-15. (a) शुद्ध जर्मेनियम, (b) *n*-जर्मेनियम, (c) *p*-टाइप जर्मेनियम

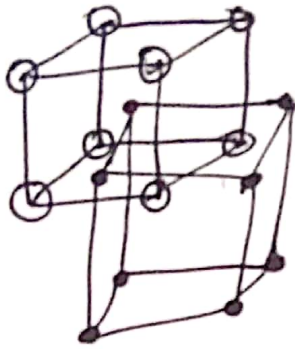
इसके विपरीत, यदि Ge या Si में ग्रुप 13 के तत्व (Ga या Al) की अशुद्धि मिलायी जाये तो GeAl या SiGa जैसे पदार्थों में चार सहसंयोजक बन्ध बनाने के लिए एक इलेक्ट्रॉन कम हो जाता है। इससे एक कोटर या छिद्र बनता है। इस कोटर (hole) की गति के कारण क्रिस्टल की विद्युत् चालकता बढ़ जाती है। चूँकि कोटर धनात्मक होता है जब विद्युतीय क्षेत्र में क्रिस्टल को रखा जाता है तब समीपस्थ इलेक्ट्रॉन इस कोटर की ओर गतिमान होते हैं। अतः जहाँ से इलेक्ट्रॉन गतिमान होते हैं वहाँ एक इलेक्ट्रॉन रिक्ति या कोटर बन जाता है। इस प्रकार कोटर या धनात्मक छिद्र के गतिमान होने से धाराप्रवाह सम्पूर्ण क्रिस्टल में होने लगता है। ये *p*-टाइप अर्द्ध-चालक (*p*-type semi-conductors) कहलाते हैं। किसी तत्व अथवा यौगिक में अशुद्धि की गति अल्प मात्रा मिलाने की क्रिया को डोपिंग (doping) कहते हैं। डोपिंग से पदार्थ के गुणों में परिवर्तन हो जाता है। सिलिकॉन अथवा जर्मेनियम में ग्रुप 13 या ग्रुप 15 के तत्वों की डोपिंग करने पर बाह्य अर्द्ध-चालक (extrinsic semi-conductors) प्राप्त होते हैं, जिनका उपयोग ट्रांजिस्टर बनाने में होता है। “अर्द्ध-चालकों में ताप वृद्धि से उनकी विद्युत् चालकता में वृद्धि होती है, किन्तु धातुओं में ताप बढ़ने पर विद्युत् चालकता में कमी होती है।”

(II)



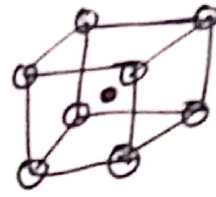
8:8

(5)



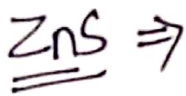
Cs •
Cl •

• Radius ratio
0.93



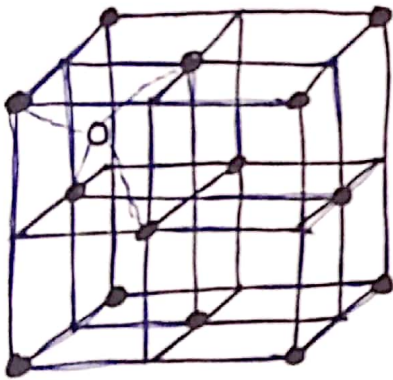
• BCC
• Coordination
no. - 8

(III)



4:4

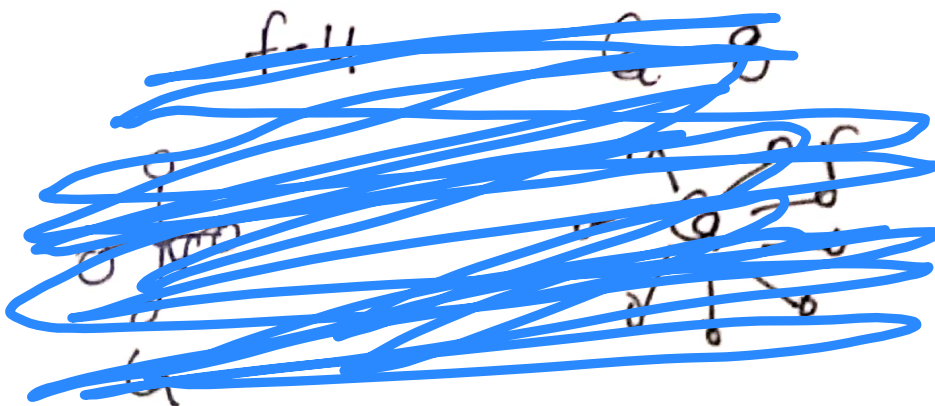
• S^{2-} oct
• Zn^{2+}



• S^{2-} - fcc

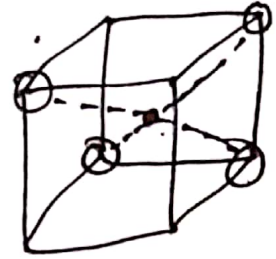
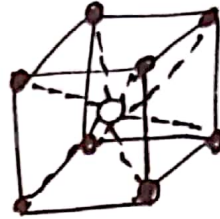
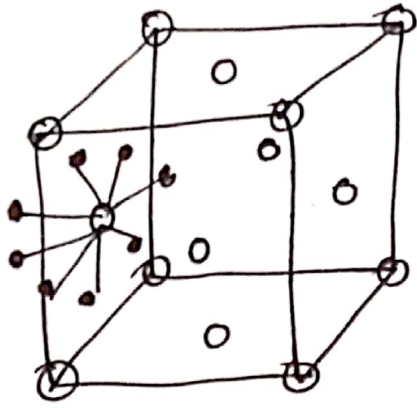


(IV)



oG • f

⑥

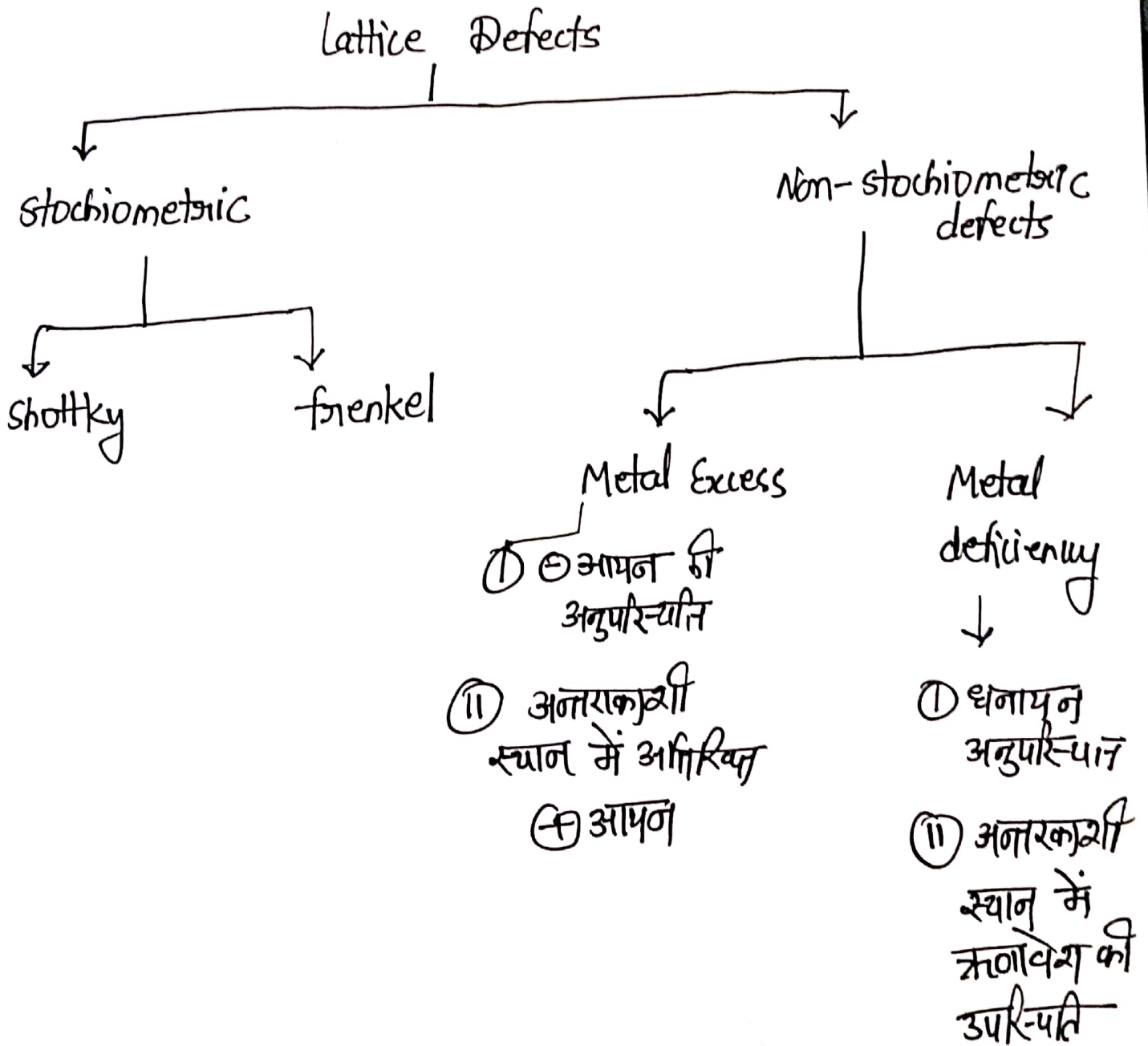


Lattice Defects

(7)

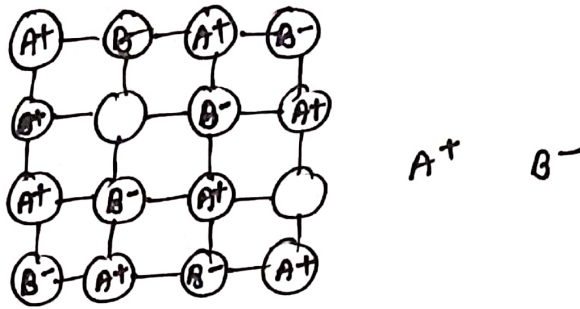
① ताप \rightarrow (temp.)

② presence of impurities \Rightarrow

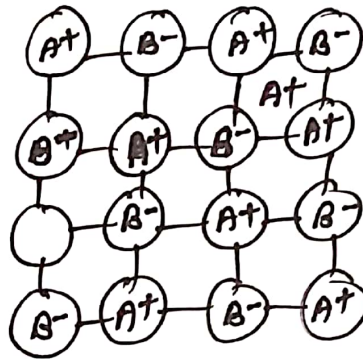


(A) Stoichiometric defects

(i) Schottky defects \Rightarrow



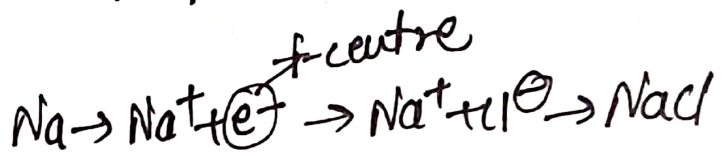
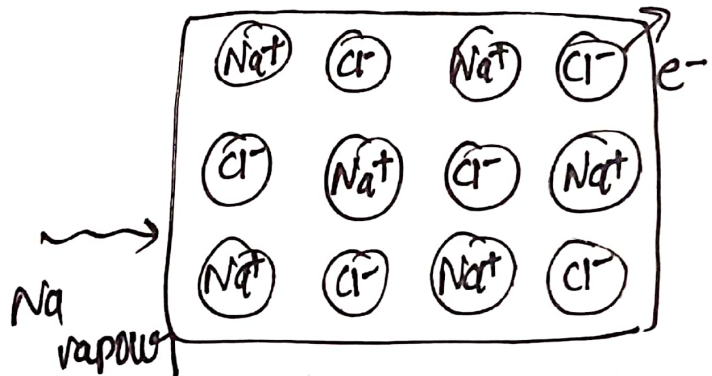
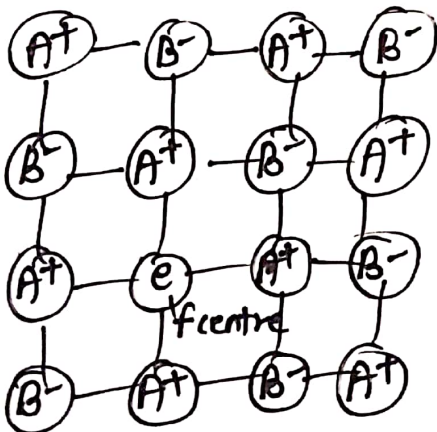
(ii) Frenkel defects \Rightarrow



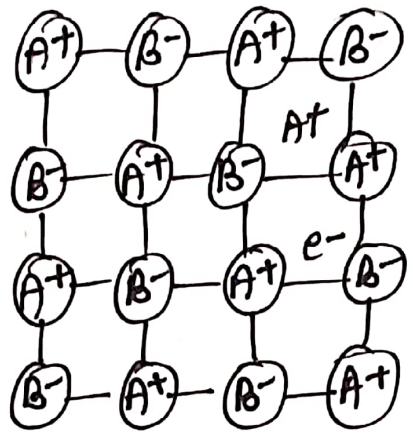
(B) Non-stoichiometric defects \Rightarrow

I- Metal excess defects \Rightarrow

(a) ~~अनुपात~~ की अनुपस्थिति (anion vacancy) \Rightarrow

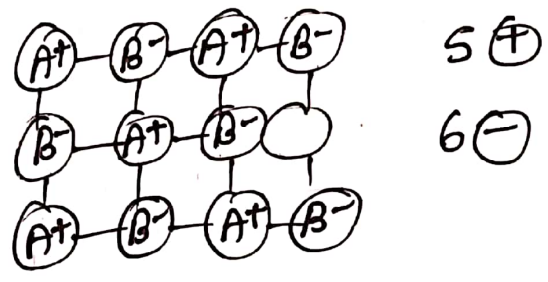


(b) Cation interstitial \Rightarrow

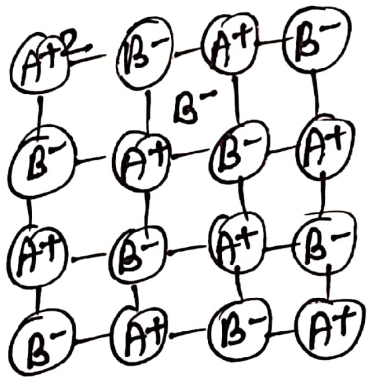


II Metal deficiency defects \Rightarrow

(a) Cation vacancy \Rightarrow



(b) Anion interstitial \Rightarrow



Semi-conductor

— चालक
— कुचालक
 \ Semi-cond. /

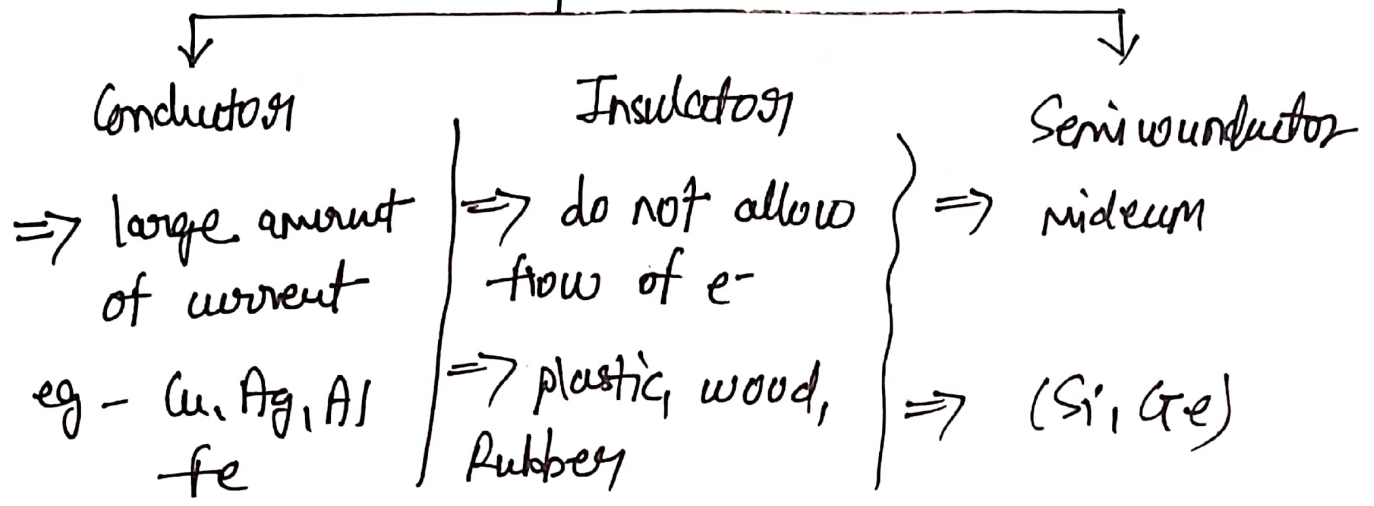
~~Intrinsic~~ ~~semicond.~~

~~Extrinsic~~ ~~semicond.~~

(11)

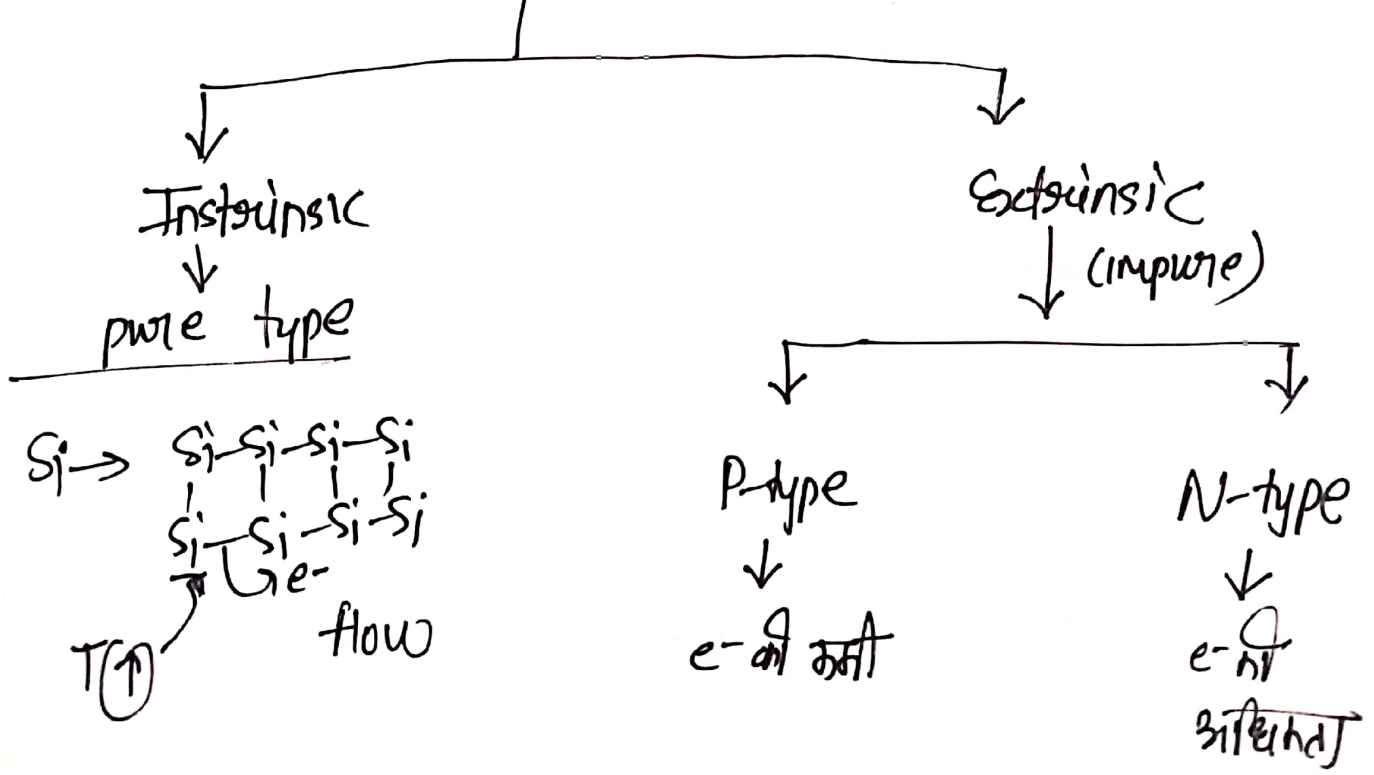
(10)

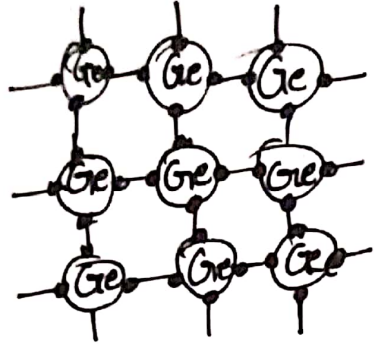
Conductivity
↓
ease of flow of e⁻



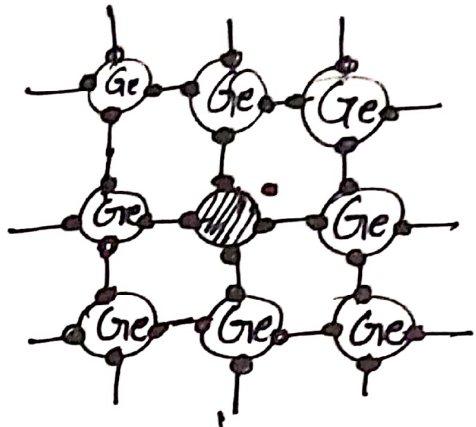
Semiconductor ⇒ absolute Temp (0K) = conduct zero

Temp (↑) Cond. (↑)

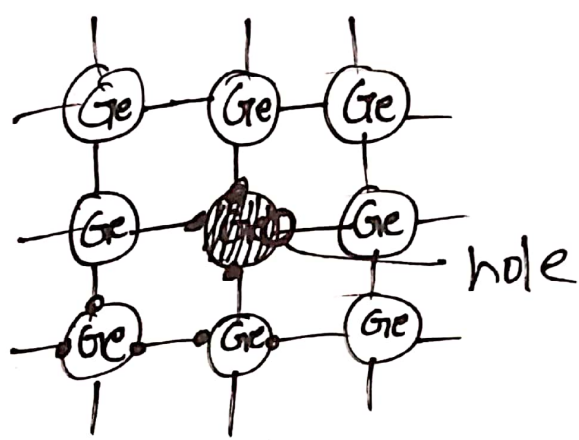




pure Ge
14 group



15 वें group का atom
(P, As)
N-type



Ge में 13वें group (Ga, In) मिलाना
P-type

Lattice Energy

Crystal lattice के
तेरके लगके वाली
ऊर्जा

Crystal lattice के
भाग के ऊर्जा गुण



Calculation of lattice energy (U)

(12)

(4) \ominus

$$E = -\frac{z^+z^-e^2}{r^2}$$

मोलो की संख्या f या $E_{(att)} = \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r^2}$ — (1)

$N_0 =$ avogadro no., $A =$ Madelung constant
 \downarrow
 depends upon lattice geometry

$$U = \text{att. force} + \text{Rep. force}$$

$$U = -\frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r^2} + \frac{N_0 B}{r^n}$$
 — (2)

$\frac{N_0 B}{r^n}$ — Born constant
 r^n — Born exponent

at equilibrium. $\frac{dU}{dr} = 0$ $r = r_0$

$$0 = \frac{dU}{dr} = \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r_0^2} - \frac{N_0 B}{r_0^n}$$
 — (3)

$$\frac{N_0 B}{r_0^n} = \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r_0^2}$$

$$B = \frac{A z^+ z^- e^2 r_0^n}{r_0^2}$$

$$B = \frac{A z^+ z^- e^2 r_0^n}{r_0^2 \cdot n}$$
 — (4)

समी. ② में रखने पर

$$U = \frac{N_0 B}{r^n} - \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r^2}$$

$$= \frac{N_0 B}{r_0^n} - \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r_0^2}$$

B value

$$U = \frac{N_0}{r_0^n} \left(\frac{A z^+ z^- e^2 r_0^n}{r_0^2 \cdot n} \right) - \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r_0^2}$$

$$= \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r_0^2 \cdot n} - \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r_0^2}$$

$$= \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r_0^2} \left(\frac{1}{n} - 1 \right)$$

$$U = - \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{r_0^2} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

S.I

$$U = - \frac{N_0 A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \left[1 - \frac{1}{n} \right]$$

factors affecting ϵ .

$$U = \frac{-N_0 A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$\epsilon \propto$ charge ($z^+ z^-$) charge \uparrow $U \uparrow$

$\epsilon \propto \frac{1}{r_0}$ $r_0 \uparrow$ $U \downarrow$

size $\propto \frac{1}{\epsilon}$ size \uparrow $U \downarrow$

① NaF MgF₂ AlF₃

Na⁺ Mg²⁺ Al³⁺ \rightarrow NaF < MgF₂ < AlF₃

② Na₂O MgO Al₂O₃

③ Li₂O Li₃N

O²⁻ N³⁻
size — O²⁻ < N³⁻
Li₂O > Li₃N

④ NaCl KCl

NaCl > KCl
Na⁺ K⁺

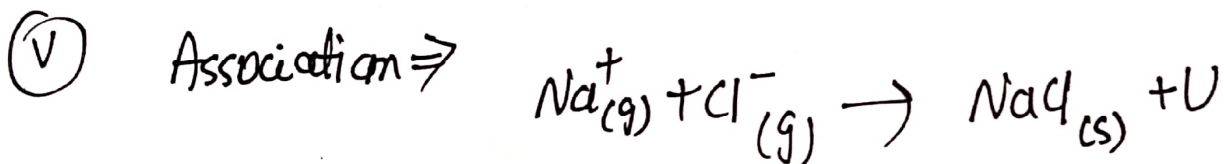
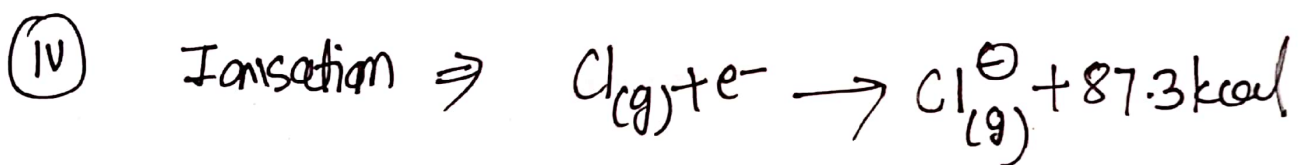
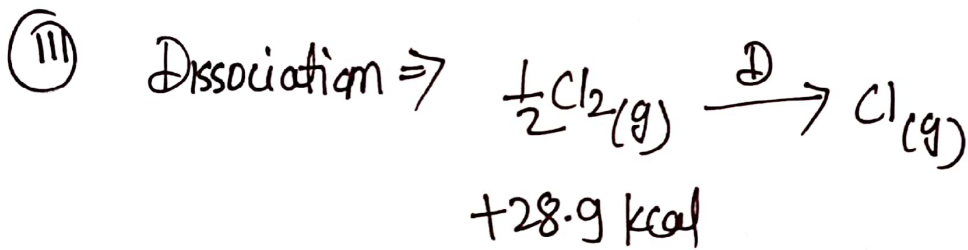
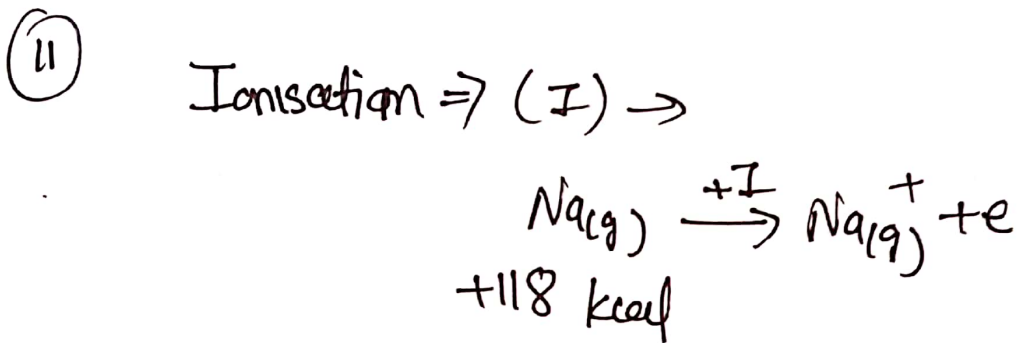
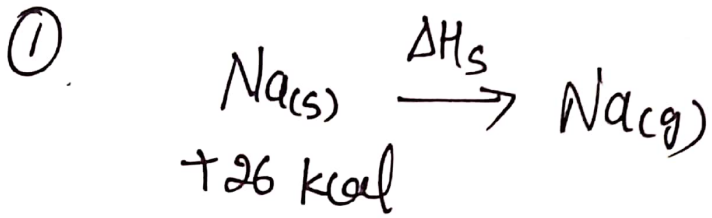
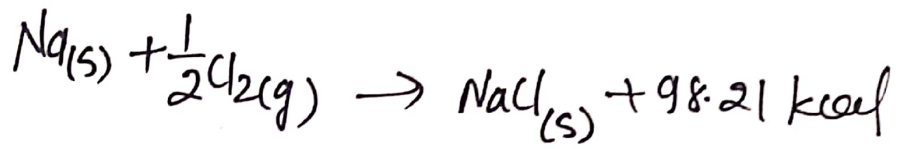
⑤ NaF NaCl NaBr

⑥ NaF MgCl₂

⑤ < ⑥

Born-Haber cycle

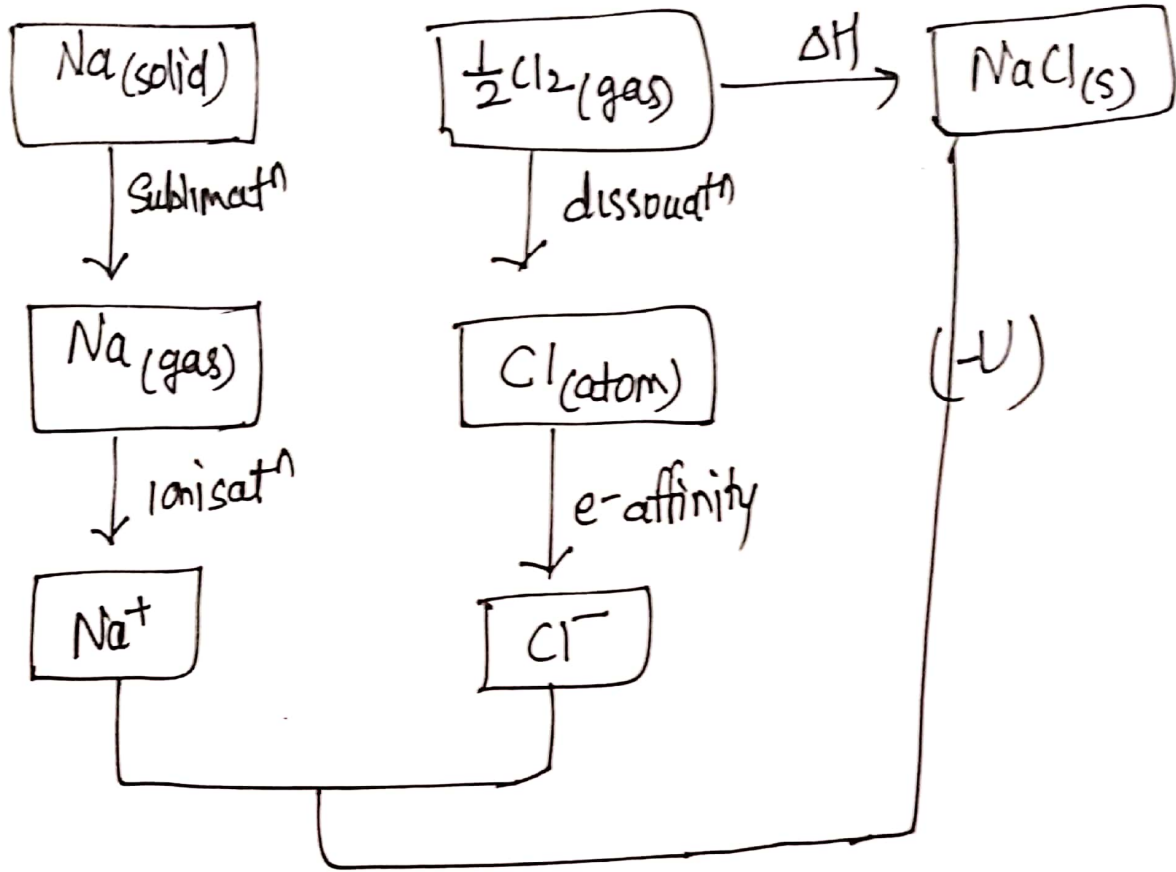
(14)



$$\Delta H_f = S + \frac{1}{2}D + I - E - U$$

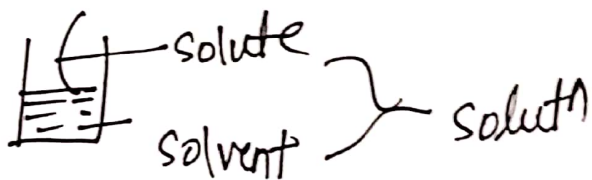
$$U = \cancel{\Delta H_f} \quad S + \frac{1}{2}D + I - E - \Delta H_f$$

=



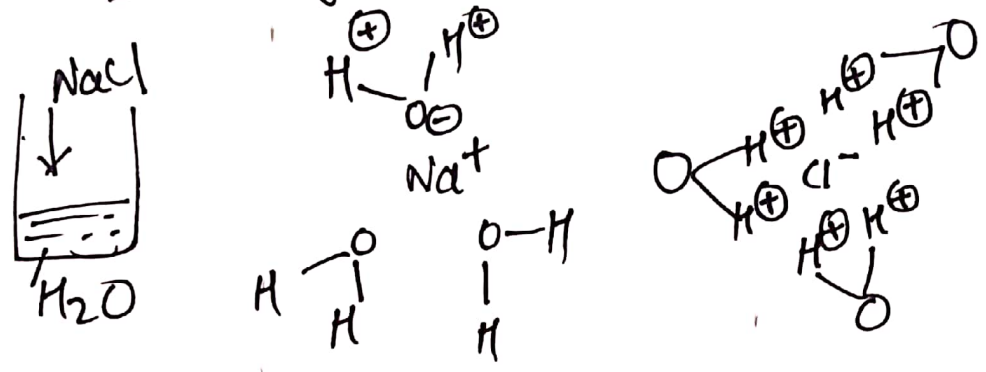
Born-Haber cycle

Solvation energy



बोलने पर ऊर्जा में होने वाले परिवर्तन को
Solvation energy

Factor affecting solvation energy -



- (I) Lattice energy \rightarrow L.E \uparrow Sol. e. \downarrow
- (II) Dielectric constant of solvent \rightarrow \uparrow solvatn \uparrow
- (III) Polarizability of solvent \rightarrow \uparrow solvatn \uparrow
- (IV) Ionic radius \rightarrow \downarrow solvatn \uparrow

Mg^{2+}	O^{2-}	Ba^{2+}		MgO	BaO
0.65	1.40	1.35		$0.65 + 1.40$	$1.35 + 1.40$

$MgO > BaO$

(V) H-bond \Rightarrow

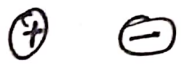
Polarisability



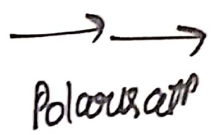
x polarisatⁿ



✓ pol.



ionic bond



Polarisatⁿ



covalent

weak bond

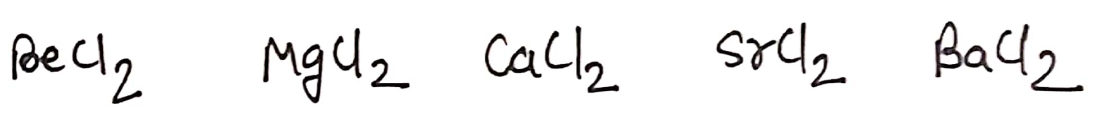
strong bond

polarisability \uparrow covalency \uparrow MP BP \downarrow

factors affecting polarisability (Fajans rule)

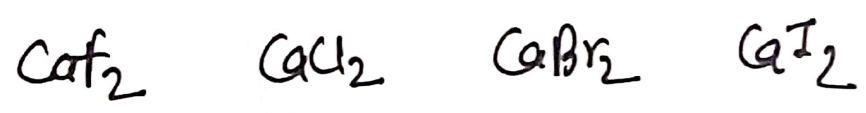
① small size of cation \rightarrow

size \downarrow (smaller) \uparrow MP BP \downarrow



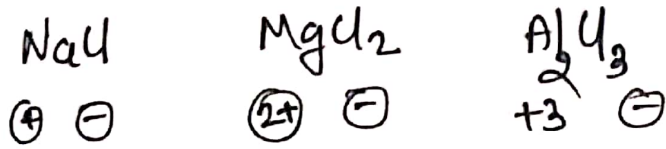
MP. $\Rightarrow \text{BeCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2 < \text{SrCl}_2 < \text{BaCl}_2$

② size of anion \Rightarrow size \uparrow \uparrow



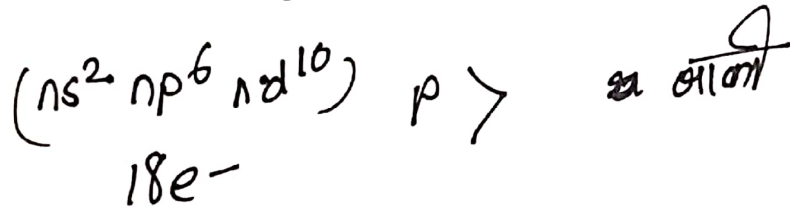
MP $\rightarrow \text{CaF}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{CaBr}_2 > \text{CaI}_2$

(iii) charge on ions \Rightarrow charge \uparrow P \uparrow



MP \rightarrow NaCl $>$ MgCl₂ $>$ Al₂Cl₃

(iv) electronic configuration of cation \Rightarrow



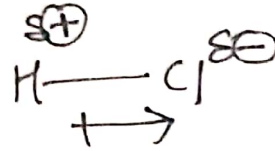
for eg. CeCl NaCl

MP — CeCl $<$ NaCl

(v) Application of Fajan's Rule

$$\phi = \frac{\text{charge on cation}}{\text{radius}}$$

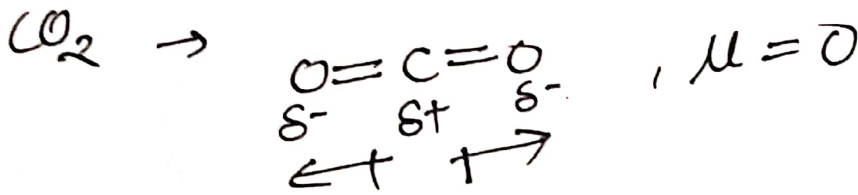
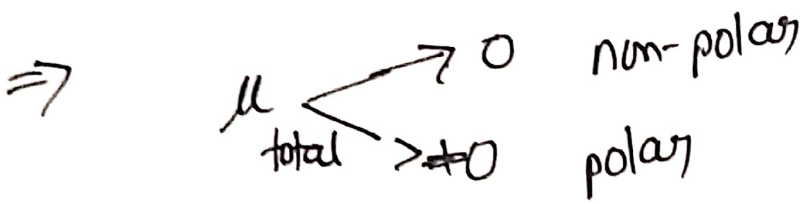
Dipole Moment



$\Rightarrow \mu = q \times d$

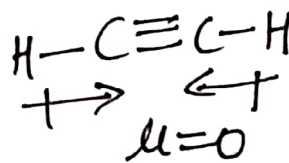
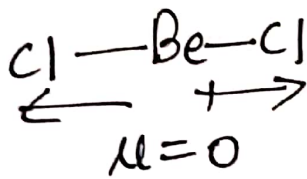
\Rightarrow vector quantity $\vec{\mu}$ (less en. atom \rightarrow more en. atom)

\Rightarrow polar (non-polar को अलग से)



① Diatomic \Rightarrow H-F

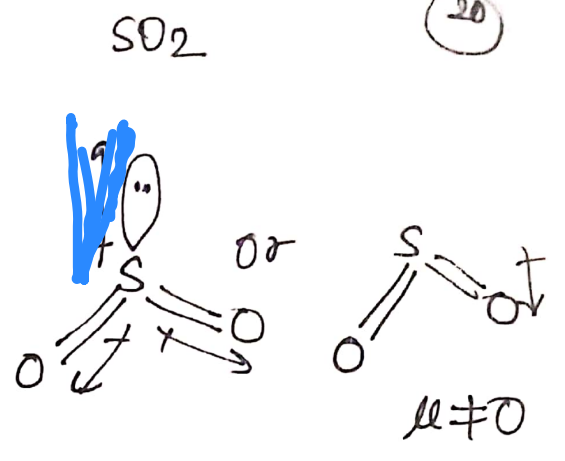
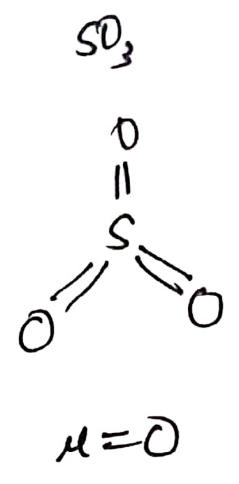
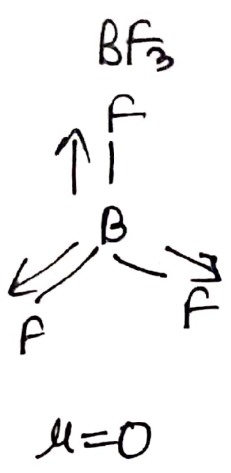
Polyatomic \Rightarrow ② AB_2 — $\text{BeCl}_2, \text{C}_2\text{H}_2$



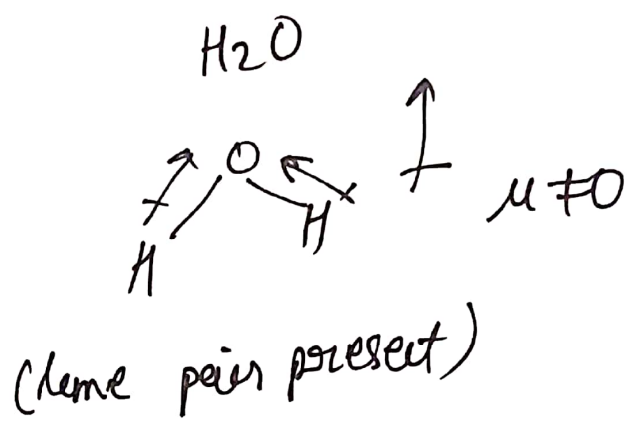
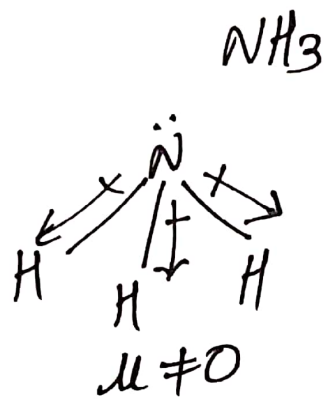
Symmetric molecule \Rightarrow surrounding atom same

③ triatomic molecule \Rightarrow

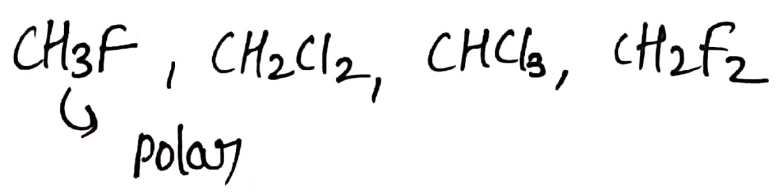




④ tetraatomic molecules \Rightarrow

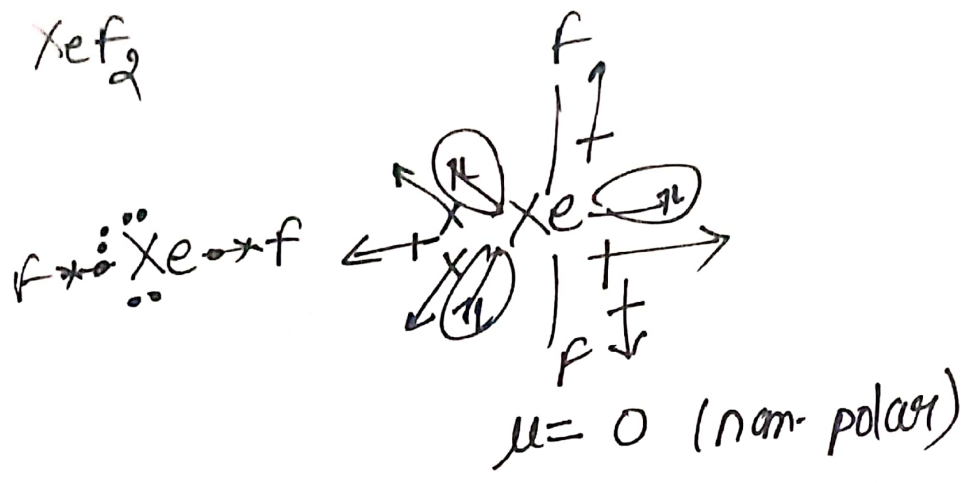


⑤ Penta-atomic $\Rightarrow CH_4,$



⑥ $AB_5 \Rightarrow PCl_5 \mu = 0$

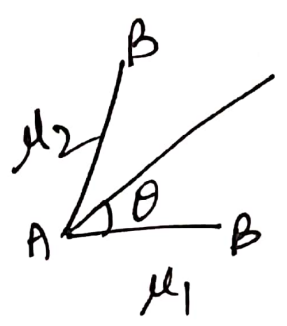




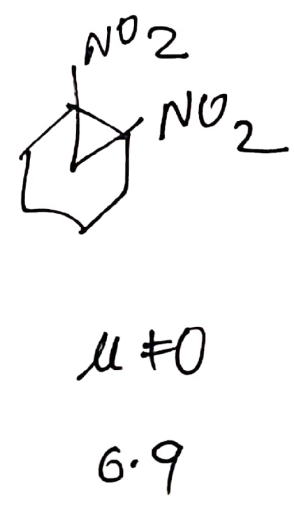
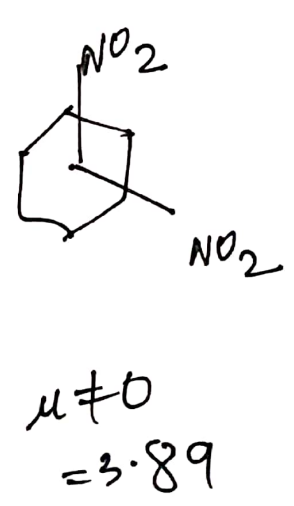
II. Percentage ionic character -

$$= \frac{\mu_{\text{observed value}}}{\mu_{\text{calculated}}} \times 100$$

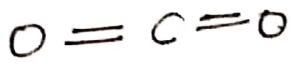
III. Bond Angle $\Rightarrow \mu = \sqrt{(\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta)}$



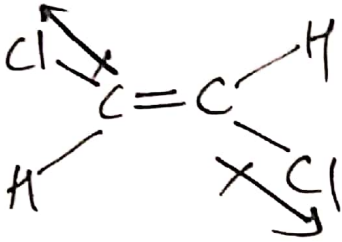
IV. o/p/m isomers.



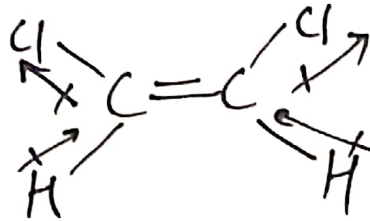
VI Resonance \Rightarrow



VII geometrical isomers \Rightarrow

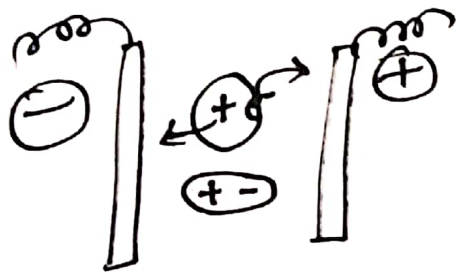


$\mu = 0$



$\mu \neq 0$

Induced dipole moment



electronic Polarisation + nuclear P
 $P_e + P_a = \text{total } P$

$P_i = P_e + P_a = \left(\frac{D-1}{D+2} \frac{M}{e} \right)$

Temperature Method

22
1

$$P_m = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

or

$$P_m = A + \frac{B}{T} \quad \text{--- (1)}$$

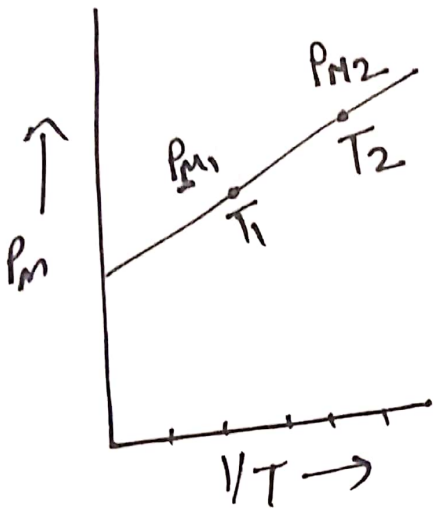
$$A = \frac{4\pi N g}{3}$$

$$B = \frac{4\pi N u^2}{3k}$$

$$u = 0.0128 \sqrt{B} \times 10^{-18} \text{ esu cm} \quad \text{--- (2)}$$

$$P_m = A + B \frac{1}{T}$$

$$y = c + mx$$



T \downarrow P \uparrow

$$P_{m1} = A + \frac{B}{T_1}$$

$$P_{m2} = A + \frac{B}{T_2}$$

$$P_{m1} - P_{m2} = \left(A + \frac{B}{T_1} \right) - \left(A + \frac{B}{T_2} \right)$$

$$= A + \frac{B}{T_1} - A - \frac{B}{T_2}$$

$$= B \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

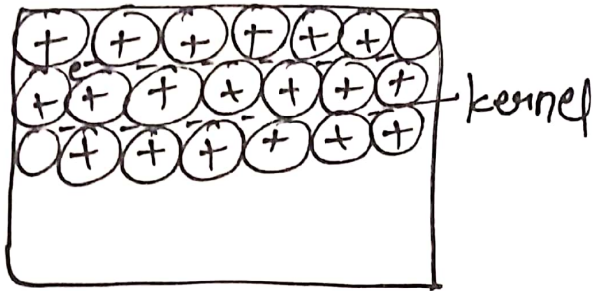
$$P_{m1} - P_{m2} = B \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$(P_{m1} - P_{m2}) \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}$	$= B$
---	-------

Metallic Bond

- * good conductor * MP RP high
- * Malleability ductility

Theories \Rightarrow (I) free e- theory / e- sea model

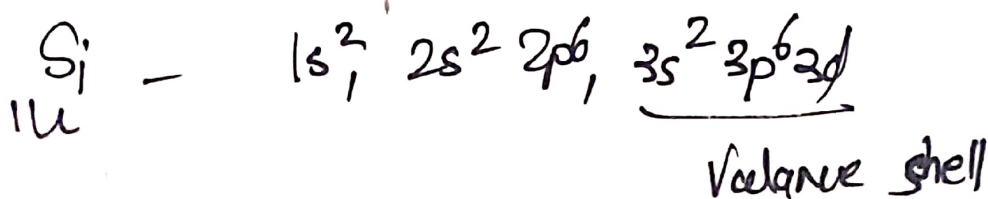
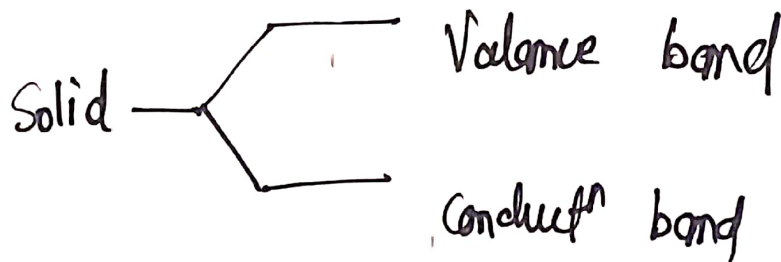


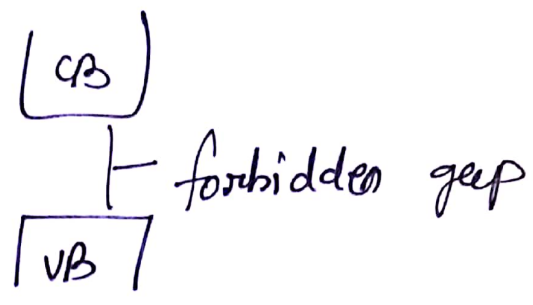
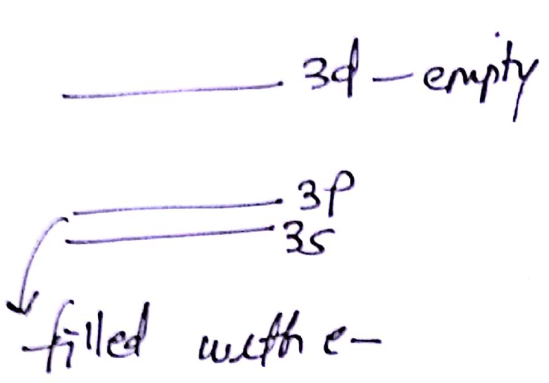
\hookrightarrow * Metallic lusture \Rightarrow

* electrical conductivity

* Ductility Malleability \Rightarrow

II Valance Band Theory \Rightarrow

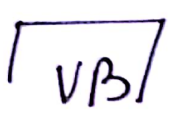
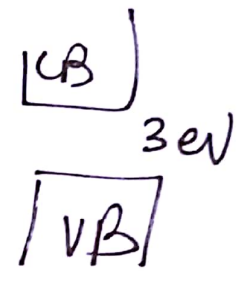
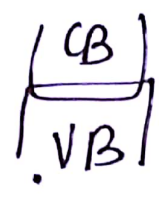
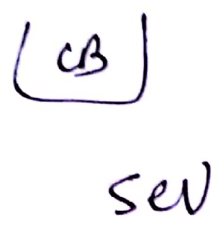




Insulator

Conductor

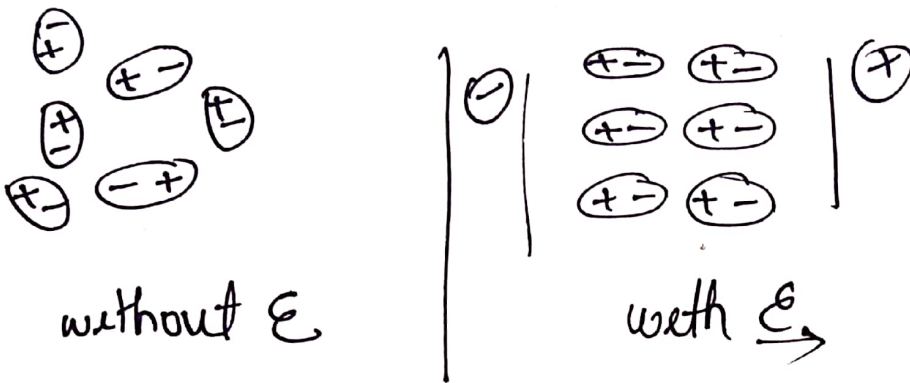
Semi-conductor



$P_i =$ induced Polarisation

①

$P_o =$ Orientation Polarisation



$$P_m = P_i + P_o \quad \text{--- (1)}$$

$$P_i = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad , \quad P_o = \frac{4}{3} \pi N \left(\frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

$$P = \frac{4}{3} \pi N \alpha + \frac{4}{3} \pi N \left(\frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

$$P = A + \frac{B}{T}$$

Refraction method: $\rightarrow P = P_i + P_o$

$$P = P_i + \frac{4\pi N}{3} \left(\frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

$$P - P_i = \frac{4\pi N \mu^2}{9kT}$$

$$(P - P_i) \frac{9kT}{4\pi N} = \mu^2$$

$$\sqrt{\frac{(P-P_i) \frac{gkT}{4\pi N}}{}} = \mu \quad \text{--- (ii)}$$

Q. Lorentz-Lorentz eqⁿ $\rho = \left[\frac{D-1}{D+2} \right] \frac{M}{\rho}$

$D = n^2$ --- ac to Maxwell

$$\rho = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

$R_m = \text{molar refractivity} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\rho}$

~~$$P_m = P_i + P_o$$

$$= P_e + P_a + P_o$$

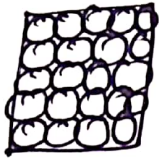
$$P_m = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{\rho} + P_a + \frac{4\pi N}{gkT} \mu^2$$~~

 ~~P_e (e-d effect)~~

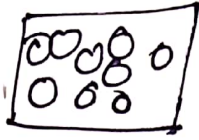
ρ के मान को समी (ii) में रखने पर

$$\sqrt{\left[\left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right) \cdot \frac{M}{\rho} - P_i \right] \frac{gkT}{4\pi N}} = \mu$$

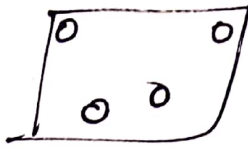
Liquid State Chemistry



Solid

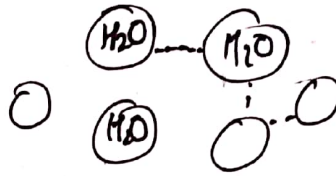


liquid



gas

Intermolecular forces \Rightarrow



1. Van der Waals' Interactⁿ

2. Ion-dipole Interactⁿ

a. dipole-dipole

3. Ion-induced dipole Interactⁿ

b. dipole-induced dipole

c. Induced dipole-induced dipole

4. H-bond

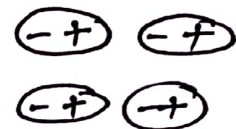
1. Van der Waals' Interactⁿ \Rightarrow weak, gaseous

a. Dipole-dipole Interactⁿ \Rightarrow polar अणुओं

HCl

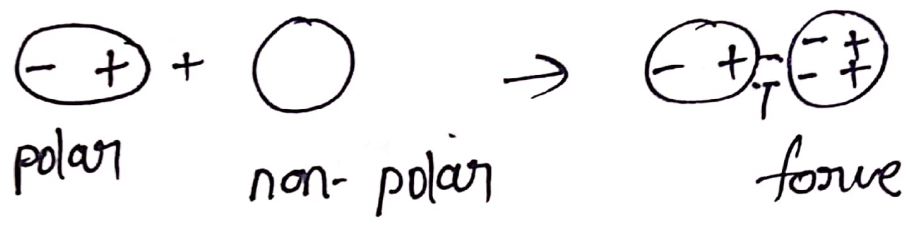


HCl



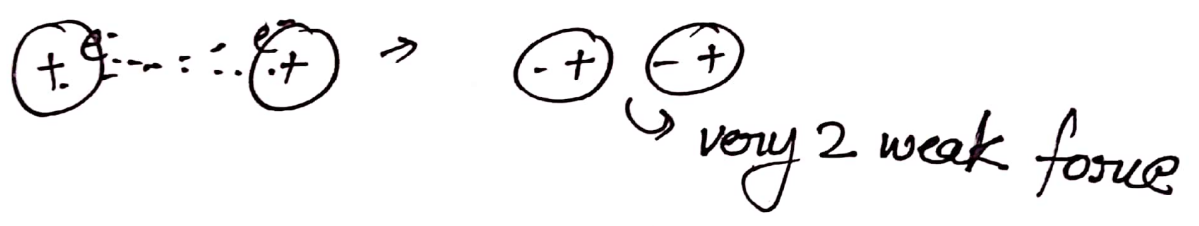
HCl

b. Dipole-induced dipole Interaction \Rightarrow
polar - non polar

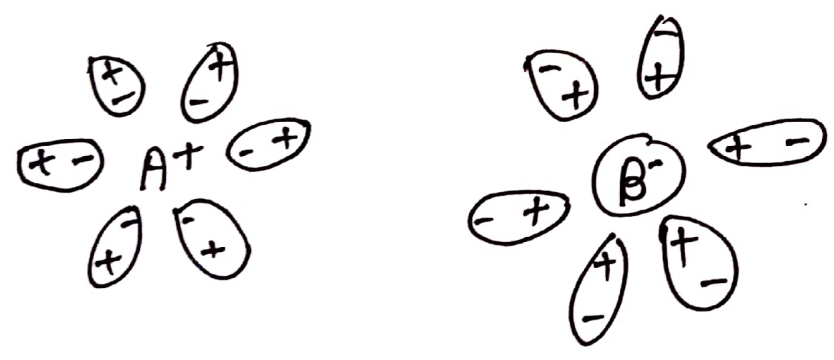


c. Induced dipole-Induced dipole Interaction \Rightarrow

N_2, H_2 non-polar — non-polar

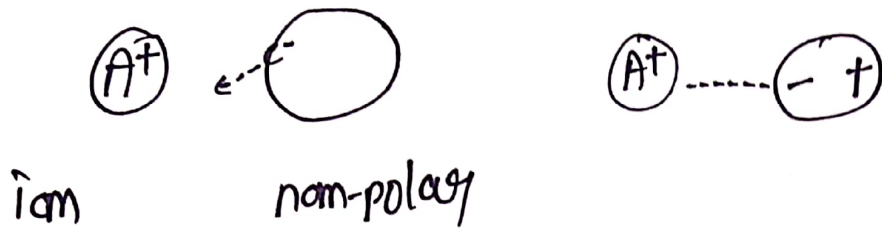


d. Ion-Dipole Interaction \Rightarrow

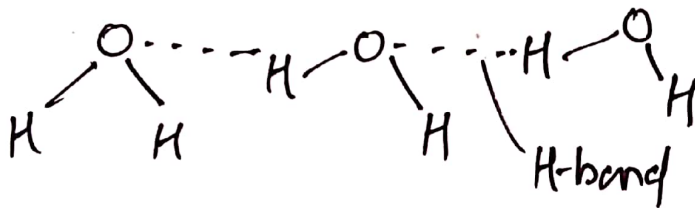
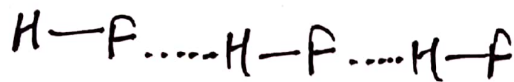


3. Ion - Induced dipole Interaction \Rightarrow

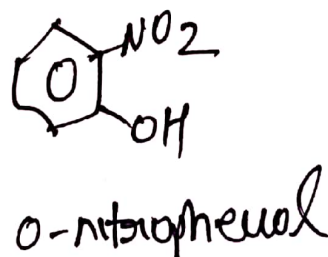
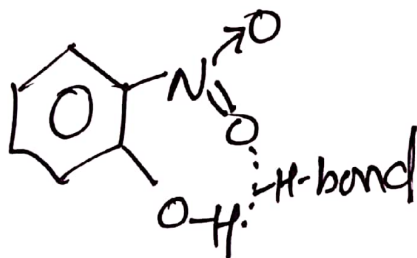
(3)



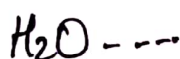
4. Hydrogen Bond \Rightarrow high electronegative व H के बीच में बना बंध



Types \Rightarrow (a) Intermolecular H-bond \Rightarrow एक ही अणु में दो परमाणुओं के बीच



(b) Intermolecular H-bond \Rightarrow

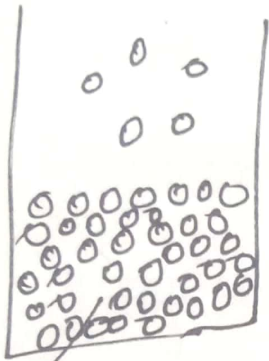


Structure of liquid \Rightarrow

संघनित गैस या गलित ठोस

1. Eyring theory of structure of liquids \Rightarrow

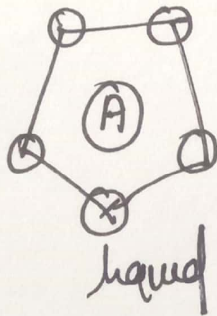
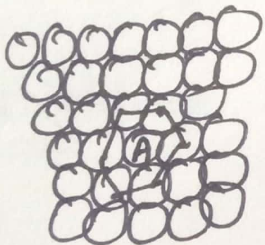
Budman \Rightarrow free volume (मुक्त आयतन)



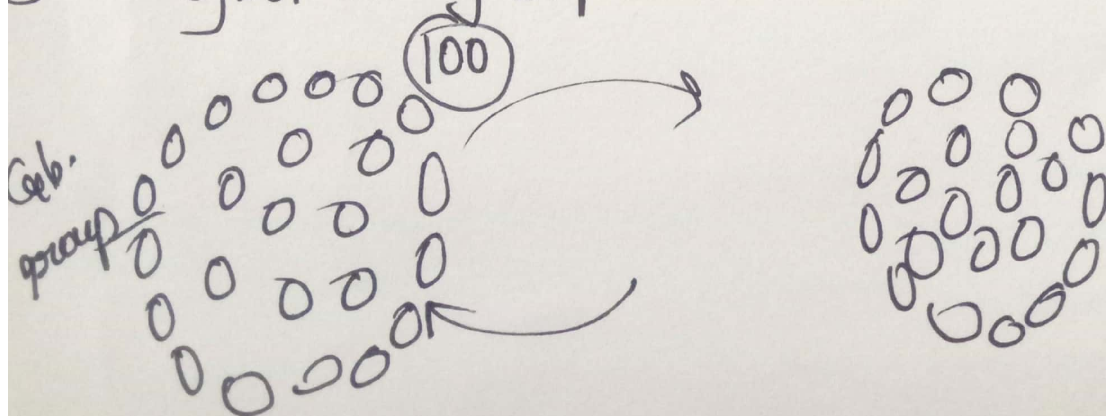
3% compressible

मुक्त आयतन


2. Bernal & Scotts random packing model



3. Cytotoxic group model \Rightarrow Stewart

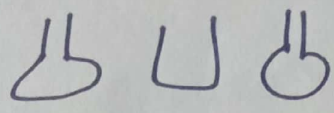


Properties of liquids

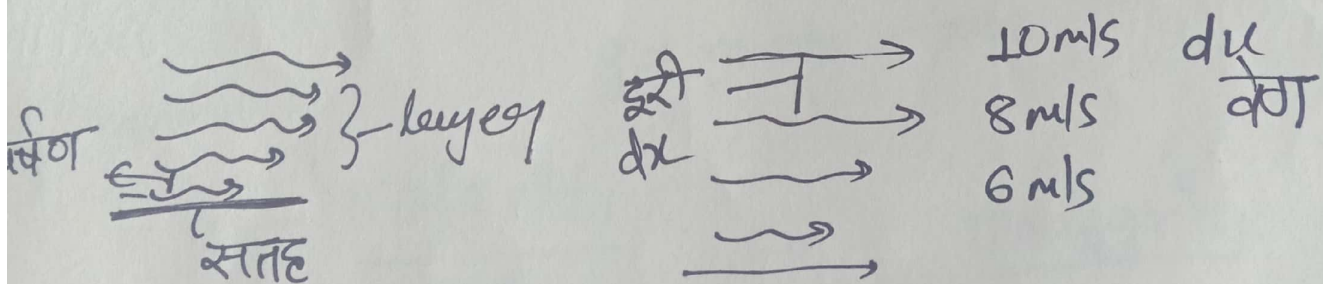
- i) Volume - fix
- ii) shape - अनिश्चित 
- iii) Density - solid and liquid के बीच
- iv) Compressibility -
- v) fluidity -
- vi) Diffusion -
- vii) Vapourisation -
- viii) Surface Tension - पृष्ठ तनाव
- ix) fusion -

Viscosity ⇒

Properties of liquids

- i) Volume - fix
- ii) shape - अनिश्चित 
- iii) Density - solid से ~~and~~ liquid के ~~अथ~~
- iv) Compressibility -
- v) fluidity -
- vi) Diffusion -
- vii) Vapourisation -
- viii) Surface Tension - पृष्ठ तनाव
- ix) fusion -

Viscosity \Rightarrow बहाव में आने वाले रुकावट को स्थानतः



$$f \propto \frac{du}{dx} \left(\frac{\text{वेग में अंतर}}{\text{दूरी}} \right)$$

$$f \propto A \quad \left| \quad f \propto A \frac{dv}{dx} \right.$$

$$f = \eta \cdot A \frac{dy}{dx}$$

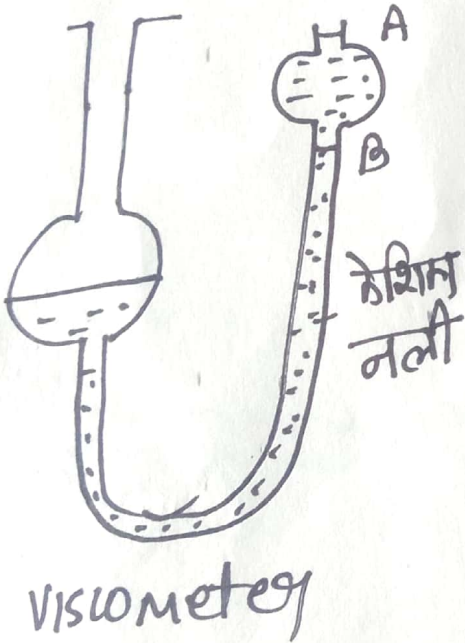
η = viscosity coefficient

unit = $\text{dyne cm}^{-2} \text{ sec}$. (poise)

Fluidity

$$\phi = \frac{1}{\eta}$$

Determination of Viscosity



$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8 v l} \quad \text{--- (1)}$$

poiseuille equation

P = pressure

$$P = n d g$$

n = no. of molecules, d = density

g = gravity force

two liquids

$$\eta_1 = \frac{\pi n_1 d_1 g r^4 t_1}{8 v l} \quad \text{--- (1)}$$

$$\eta_2 = \frac{\pi n_2 d_2 g r^4 t_2}{8 v l} \quad \text{--- (2)}$$

$$\text{(1)} \div \text{(2)}$$

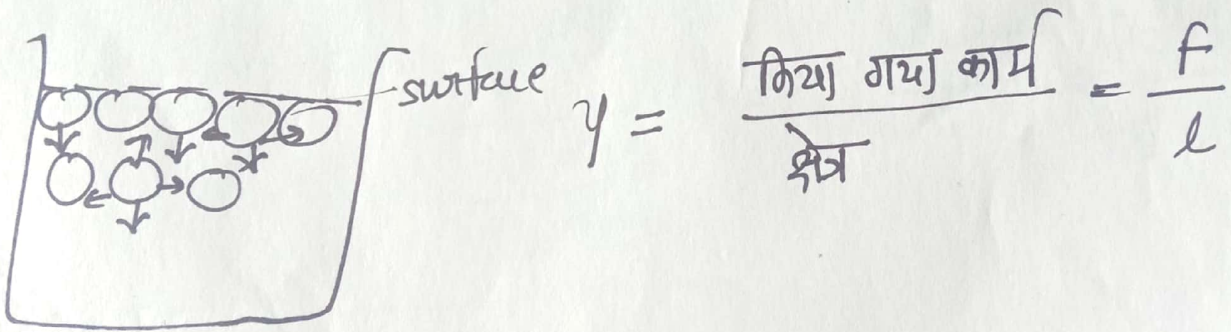
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\pi n d_1 g r^4 t_1}{8 \nu l} \times \frac{8 \nu l}{\pi n d_2 g r^4 t_2}$$

(7)

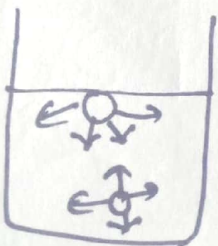
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

Molecular Viscosity $\Rightarrow \eta \times \left(\frac{M}{d}\right)^{2/3}$
 \downarrow अणुओं के घनत्व

Surface Tension



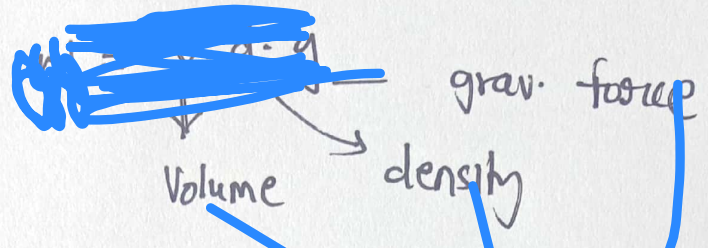
Determination of surface tension \Rightarrow
 surface molecules energy \uparrow surface area को कम



Drop weight Method \Rightarrow

$$W = \gamma \cdot 2\pi r \text{ --- diameter} \quad \text{--- (1)}$$

drop wt



जल

$$\gamma_1 \cdot 2\pi r = \frac{V_{A \rightarrow B}}{n_1} d_1 g \quad \text{--- (1)}$$

liquid

$$\gamma_2 \cdot 2\pi r = \frac{V}{n_2} d_2 g \quad \text{--- (2)}$$

$$\text{(1)} \div \text{(2)}$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\frac{V}{n_1} d_1 g}{\frac{V}{n_2} d_2 g} \Rightarrow \frac{V d_1 g}{n_1} \times \frac{n_2}{V d_2 g}$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_2}{n_1} \times \frac{d_1}{d_2}$$

Limitation \Rightarrow 1) monolayer formation

ii) फर्स्ट-ऑर्डर किनेटिक्स वाले solid

iii) at high P multilayered is formed (x)

BET Isotherm

Brunauer, Emmet, Teller - BET, 1931

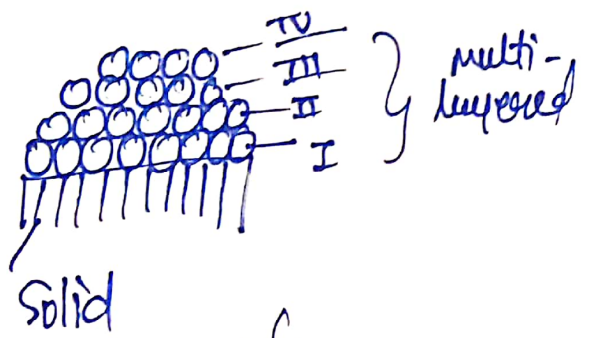
\Rightarrow Langmuir की extended form

\Rightarrow multilayered is formed

\Rightarrow condensation rate \propto vacant site

\Rightarrow desorption rate \propto occupied site

\Rightarrow adsorption की मात्रा अपने पूर्व layer पर depend



$$\frac{f}{v(1-f)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)f}{V_m c} \quad (1)$$

$$f = \frac{P}{P_0}$$

$$\frac{\left(\frac{P}{P^0}\right)}{V \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P^0} \quad (11)$$

$$\frac{P}{P^0 \cdot V \left(\frac{P^0 - P}{P^0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P^0}$$

$$\frac{P}{V (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P^0}$$

V = total volume of gas adsorbed

V_m = volume of gas of monolayer

P = P of gas adsorbed at anytime

P^0 = saturated P of gas

C = BET const = $e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$

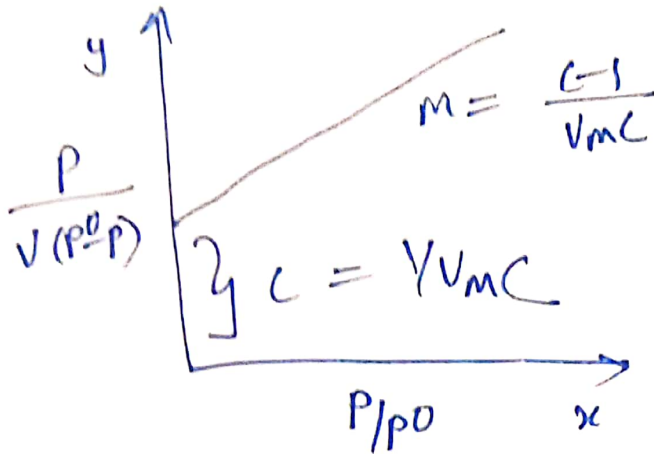
E_L = energy change during first layer adsorption

E_L = —||— in liquification of gas

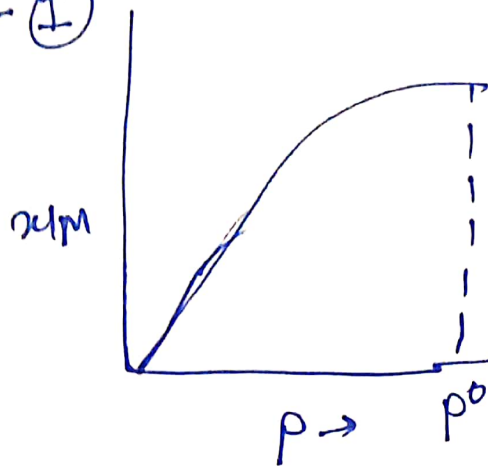
$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

(12)

$$y = c + m x$$



⇒ Curves - (I)

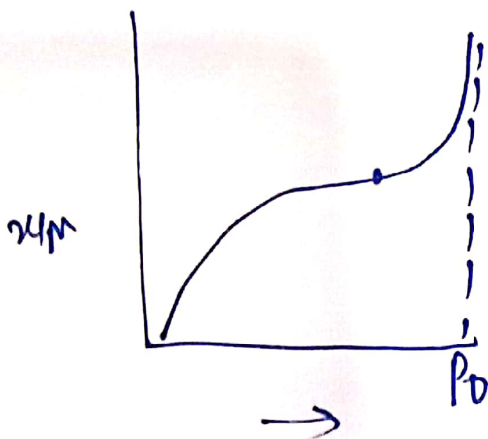


oooooooooooo

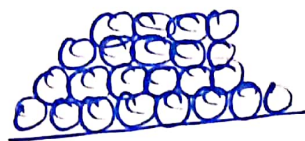
$$E_L = 0$$

gross heat (X)

II

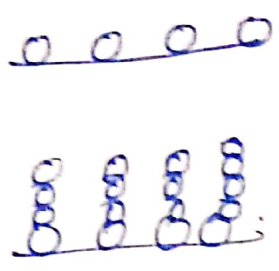
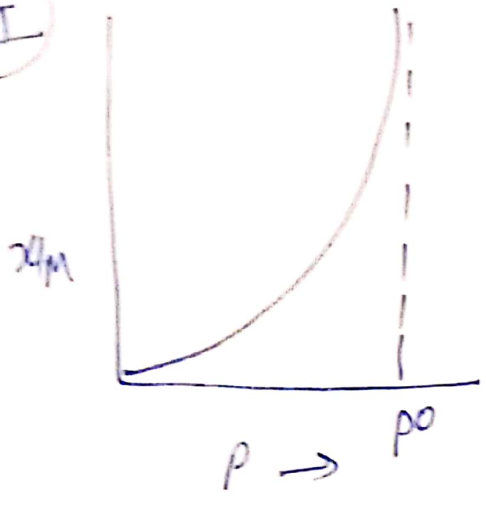


$$E_1 > E_L$$



eg - $N_2 \rightarrow$ fe catalyze

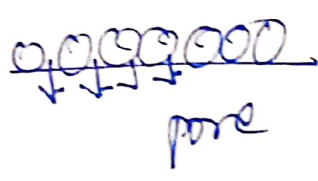
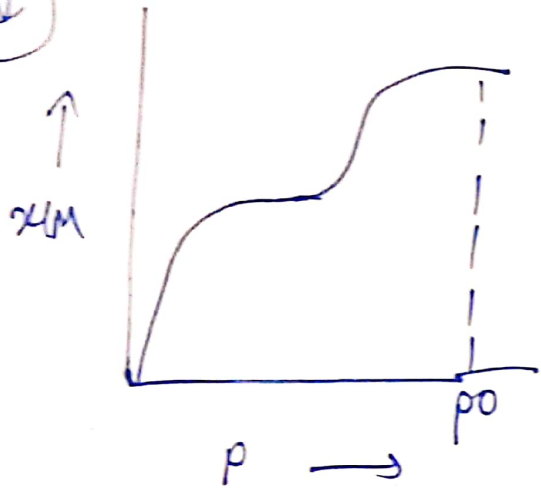
III



$E_1 > E_L$

Monolayer adsorption
Br₂, I₂ on silica gel

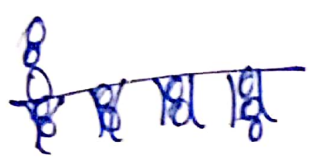
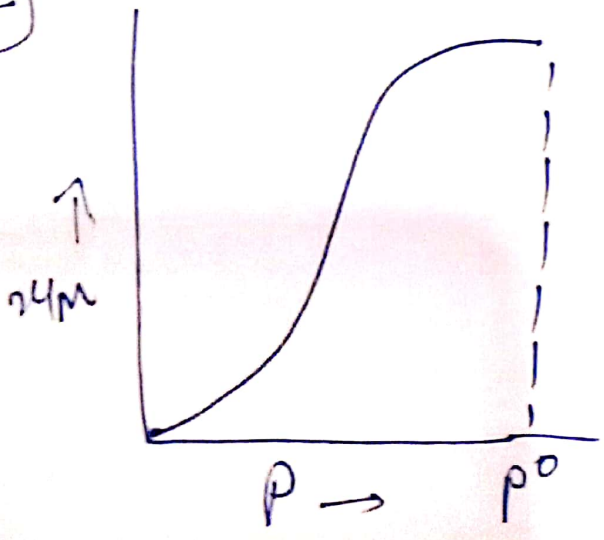
IV



$E_1 > E_L$

capillary condensation

V



$E_1 > E_L$

Permutation

अनुक्रम $n P_r$
↓
arrangement

$n C_r$ संख्या
↓
selectn

for eg.

$$5P_3 \Rightarrow \frac{5!}{(5-3)!} = \frac{5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{2 \times 1} = 60$$

$$\Rightarrow \frac{n!}{(n-r)!}$$

for eg - a, b, c
दो → ab, ac, bc
ba, ca, cb
= 6

1, 2, 3, 6, 7, 8, 9
= 7
 $7 \times 6 \times 5 \times 4 = 84$

$n P_r \Rightarrow \frac{n!}{(n-r)!} = \frac{n!}{(n-r)! \times \text{rept}^n}$

① 1, 2, 3, 4 = 24
 4×3 (दो अंक वाली)

$7 \times 7 \times 7 \times 7 = 2401$

no reptn. ⊕
reptn) = 12 2 2

1 1 $4 \times 4 = 16$
ways

Teacher's Signature _____

3 digit, 00 से स्था

2, 3, 4, 0, 5, 6 = 6

3 × 5 × 4 = 60

200-700 3 अंको वाले

1, 4, 2, 0, 5, 6 = 6

4 × 5 × 4 = 80

CHEMISTRY

9! = 9 × 8 × 7 × 6 × 5 × 4 × 3 × 2 × 1 =

${}^9P_9 \Rightarrow \frac{9!}{(9-9)!} = \frac{9!}{0!} = \frac{9!}{1} = 9!$

INDIA = 5

$\frac{5!}{2!} = \frac{5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{2 \times 1}$

∴ = 60 ways

MATHEMATICS

= 11

11!

2! × 2! × 2!

$\frac{11!}{2! \times 2! \times 2!} = 11 \times 10 \times 9 \times 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$

LAHORE = 6

6! = 6 × 5 × 4 × 3 × 2 × 1 = 720

$\frac{6!}{5!} = \frac{6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1} = 6$

720 - 120 = 600 ways

Teacher's Signature _____

Expt. No. _____

$$4 \cdot \frac{4 \times 3 \times 2 \times 1}{1} \cdot \frac{1}{1} = 24$$

① $\rightarrow 4$

② $\rightarrow 24$

EQUATION = ⑧

no depth

$$8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$$

$$\therefore 8! =$$

$$8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$$

= 5040

Combinat

n

$$C_r$$

1 2 3

① ① 2 3

$${}^n C_r = \frac{n!}{r!(n-r)!}$$

$${}^5 C_2 = \frac{5!}{2!(5-2)!}$$

$$= \frac{5 \times 4 \times 3!}{2! \times 3!}$$

$$= \frac{5 \times 4}{2 \times 1}$$

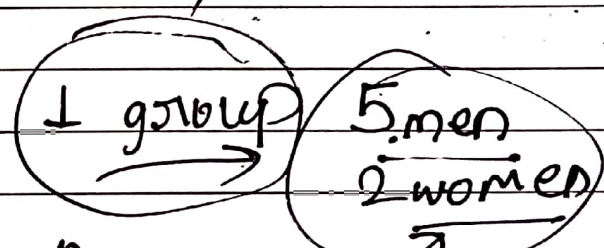
$$= 10$$

15 students

↓
6 choose

$${}^{15} C_6 = \frac{15!}{6!(15-6)!}$$

③



7 men
+ 3 women

5 men (3/2/2) and

Teacher's Signature _____



Expt. No. _____

7 m : 3 w.
 ↓ and ↓
 5 m : 2 w : 1 g

$${}^7C_5 \times {}^3C_2$$

$$\frac{7!}{5!(7-5)!} \times \frac{3!}{2!(3-2)!}$$

$$\frac{7!}{5! \times 2!} \times \frac{3!}{2! \times 1!}$$

1 b.

2g ✓ 100

⇒

ball ⇒ 1 bag → 5 green + 3 blue [] (8)

3 ball → 2g (3+2) 1 blue

$$\text{green } {}^5C_2 \times {}^3C_1$$

$8C_3$

$$\Rightarrow \frac{5!}{2!(5-2)!} \times \frac{3!}{1!(3-1)!} =$$

$$\frac{8!}{3!(8-3)!}$$

Teacher's Signature _____

1 bag = 8 $\left\{ \begin{array}{l} 5g \\ 3b \end{array} \right.$

2 ball \Rightarrow 2g (4) blue
or
+

\Rightarrow 8 \rightarrow 5 $\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 2 \end{array} \right.$ * $\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 2 \end{array} \right.$ b
8 $\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 2 \end{array} \right.$

\Rightarrow

$$11) \quad 12P \rightarrow 5P$$

$$12C_5$$

$$(12P_5) \text{ (X)}$$

$$12P_5 = 12C_5$$

Probability

$$P = \frac{\text{favorable outcome}}{\text{total outcome}}$$

$$\textcircled{1} \quad \text{---} \quad 12 \text{ boys} \quad 8 \text{ girls} = \textcircled{20}$$

captain

$$\text{boy} \Rightarrow \frac{12}{12+8} = \frac{12}{20} = \frac{6}{10} = 0.6$$

$$\text{girl} \Rightarrow \frac{8}{20} = \frac{4}{10} = 0.4$$

$$0.6 + 0.4 = \textcircled{1}$$

Teacher's Signature _____

$$(H, T) = 2$$

1 coin \Rightarrow

$$\frac{\text{Total}}{\text{Head}} = \frac{1}{2} =$$

$$T \Rightarrow \frac{1}{2} \quad \frac{FO}{\underline{TO}}$$

2 coin के लिए - total $(H, T) (T, H)$

outcome $(H, H) (T, T)$

$$1 - 2 \rightarrow \text{1 coin} - 2^1 = 2 = (4)$$

$$1 - 2^2 \rightarrow 2 \text{ coin} \rightarrow 2^2 = 2 \times 2 = 4$$

$$2^3 \rightarrow 2^3 = 2 \times 2 \times 2 = 8$$

(i) 1 Head \geq 3
at least

$$= \frac{3}{4} =$$

$$\frac{2 \text{ coin Tail}}{4}$$

$$= \frac{3}{4}$$

(ii) 2 coin head \Rightarrow

$$\frac{1}{4}$$

$$\frac{1}{4}$$

(iii)

head \otimes

\Rightarrow Teacher's Signature

$$\frac{1}{4}$$

Dice - 1, 2, 3, 4, 5, 6 = $1+0=6$

↓ एक डिके

2 डिके एक साथ $6^2 = 36$

□ □ □

↓ dice 2 आने की संभावना

$$\frac{f_0}{T_0} = \frac{1}{6}$$

3 से बड़ा अंक $\Rightarrow \frac{3}{6} = \frac{1}{2}$

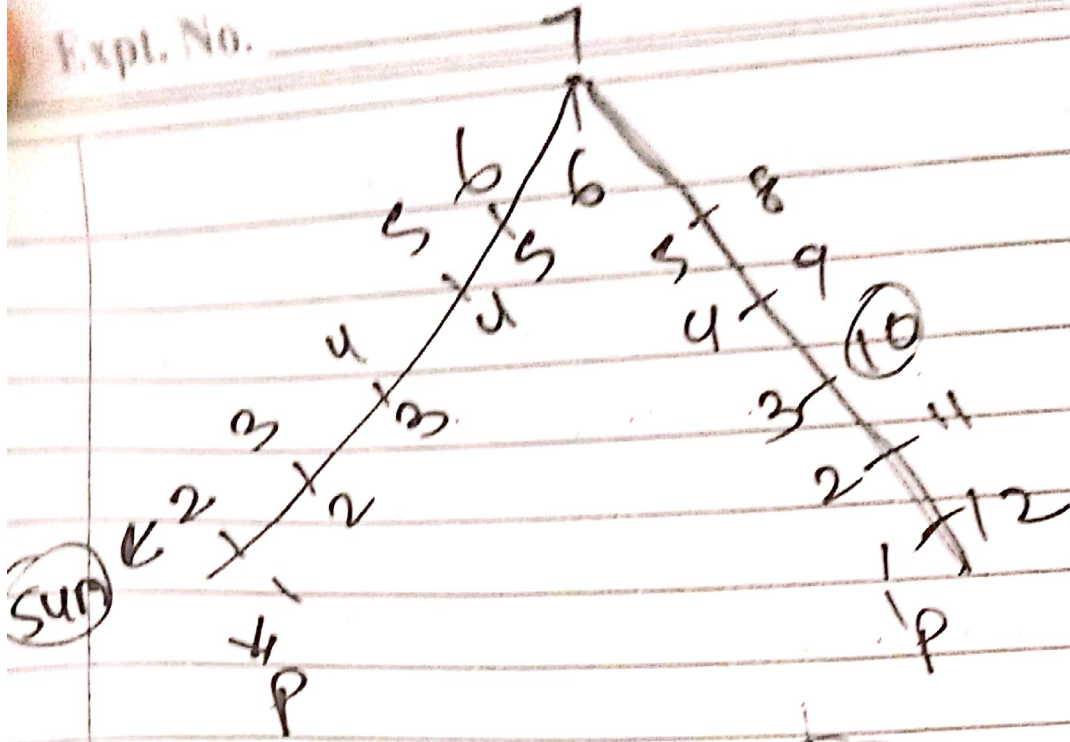
विषम से आने की संभावना = $\frac{3}{6}$

2 डिके एक साथ डिके $6^2 = 36$

1, 2	2, 1
1, 3	2, 2
1, 4	2, 3
1, 5	2, 4
1, 6	2, 5
1, 1	2, 6

Teacher's Signature _____

Expt. No. _____



2 dice योग (10)
 एक एक को

$$\boxed{5} \boxed{5} = 10$$

$$\boxed{4} \boxed{6} = 10$$

$$\boxed{6} \boxed{4} = 10$$

$$\boxed{3}$$

$$= \frac{3}{36} = \frac{1}{12}$$

2 dice \rightarrow योग (12)

$$\boxed{6} \boxed{6} = 12$$

$$\frac{1}{36}$$

$$= 1$$

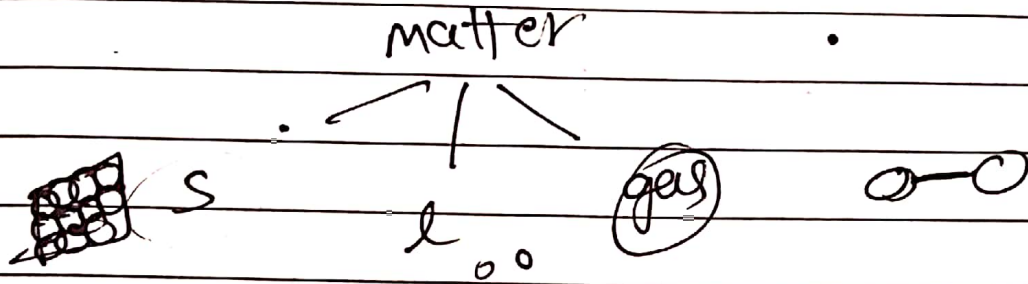
2 dice - (7) योग $(4,3) (3,4) (5,2)$
 $(2,5) (6,1)$

$$\frac{6}{36} = \frac{1}{6}$$

Teacher's Signature

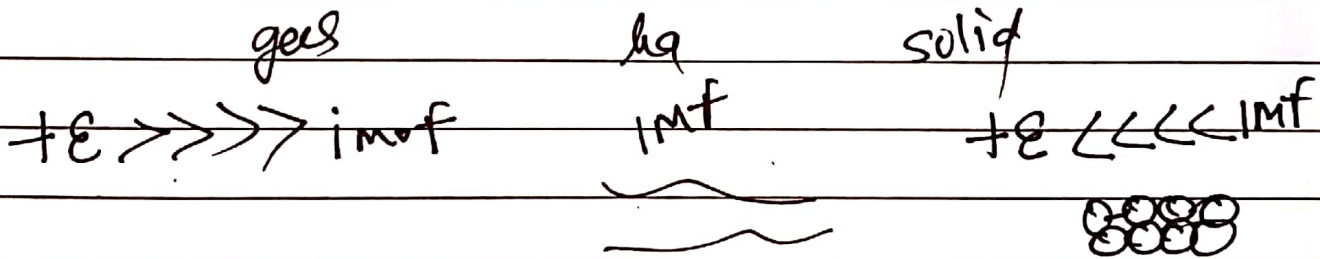
$$(1,6) = 7$$

Gaseous state

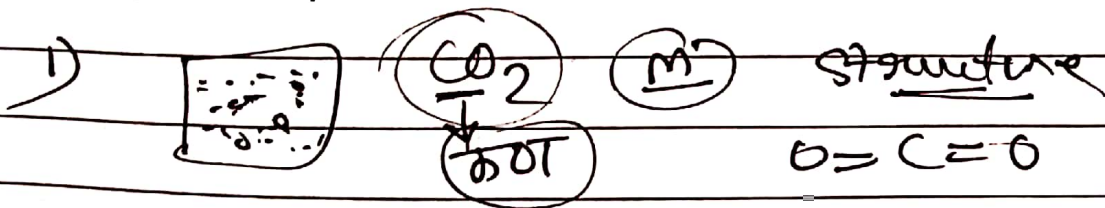


intermolecular force. $\text{O}-\text{O}$
 $\text{CO}_2 \quad \text{CO}_2$

thermal energy - movement of particles



Kinetic theory of gas (ideal)
Bernoulli maxwells (coming \Rightarrow gas)



ii) $\text{O} \perp \text{असुस}$ सेयल $\sqrt{}$ न नालय

iii) गतिशील (10) दिशा $\frac{1}{\sqrt{3}}$
सुसु/?

v) elastic - energy (x)

vi) inelastic
 $T \uparrow$ $V \uparrow$

ideal gas

○ — ○ ideal gas
↓
all force (X)

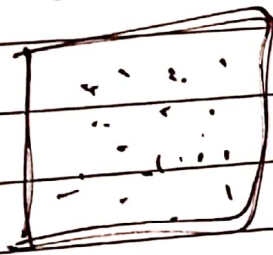
gas law

① Avogadro's law $\Rightarrow T, P$

$$V \propto n$$

$$V = \underline{K}n$$

② Boyle's law \Rightarrow



$$V \propto \frac{1}{P}$$

$V \uparrow P \downarrow$

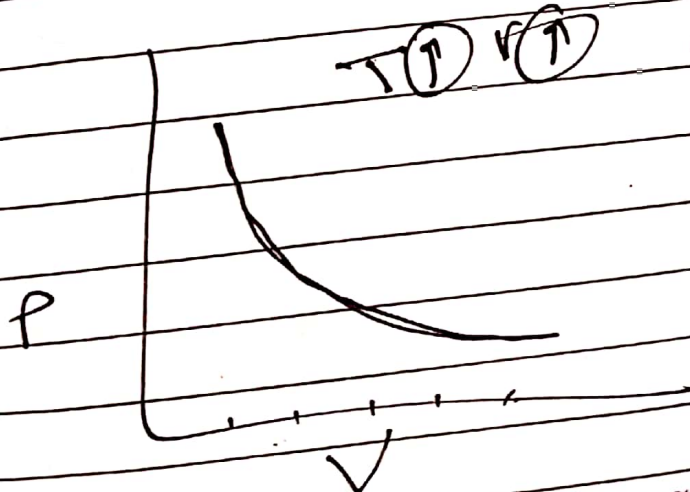
$V \downarrow P \uparrow$

$$V = \frac{K}{P}$$

③ Charles's law \Rightarrow at const P

$$V \propto T$$

$$V = KT$$



Teacher's Signature.....

$$V \propto \frac{nT}{P} \quad | \quad V = \frac{RnT}{P}$$

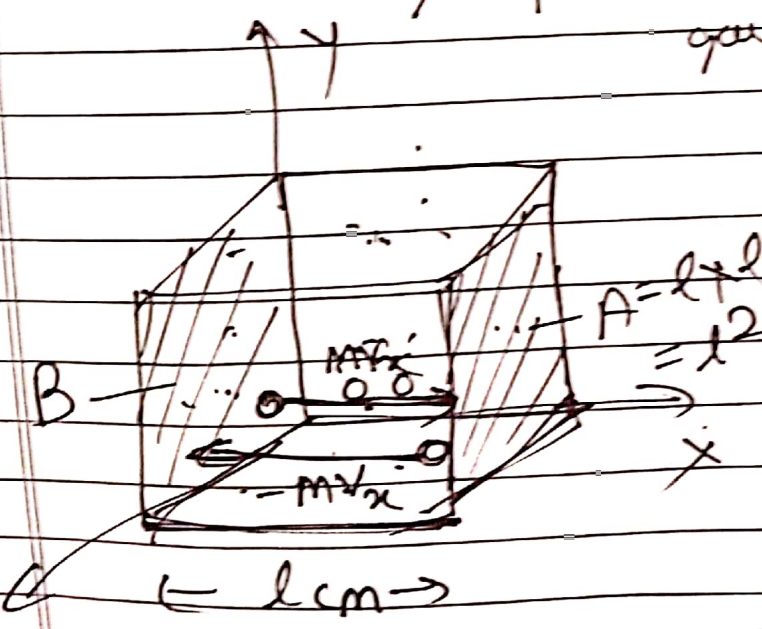
ideal gas \rightarrow $PV = nRT$
at any P, T

$R = \text{gas constant} = \frac{\text{dyn cm mol}^{-1}}{KT}$

Kinetic mol. eqⁿ for gaseous

$$PV = \frac{1}{3} mnv^2$$

\swarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 P \downarrow V \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 no. of moles \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 mass \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 velocity \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
 no. of moles \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow



x dir $\rightarrow v_x$

y dir $\rightarrow v_y$

z $\rightarrow v_z$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

(1)

each \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow
 direction of velocity = $m \times v_x$
 direction of force = $-mv_x$

Teacher's Signature _____

x दिशा
 total संवेग = $mv_x - (-mv_x)$

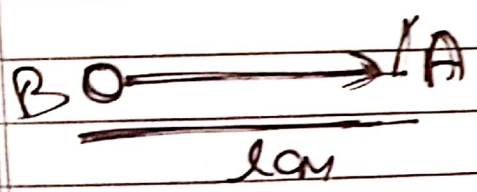
संवेग = $2mv_x$ (2)

संवेग प्रति मी दूरी = $\frac{\text{total संवेग}}{\text{दूरी}}$

अतः v_x दूरी 1 sec में तय -

तो 1 cm दूरी तय करने में $\frac{1}{v_x}$

तो 1 cm दूरी $\frac{1 \times l}{v_x}$ sec लगेगा
 $= \frac{l}{v_x}$ sec



$\frac{l}{v_x}$ sec में 1 टाकर करता है

तो 1 sec में टाकरों की संख्या $\frac{1}{\frac{l}{v_x}} = \frac{v_x}{l}$

x दिशा में लिख

~~$2mv_x$~~
 ~~$2mv_y$~~
 ~~$2mv_z$~~

total संवेग = ~~$2mv_x + 2mv_y + 2mv_z$~~

x दिशा परी की दूरी = $2mv_x \times \frac{v_x}{l}$
 $= \frac{2mv_x^2}{l}$ (3)

Teacher's Signature.....

$$y \text{ di } \text{---} = \frac{2mv_y^2}{l}$$

$$z \text{ di } \text{---} = \frac{2mv_z^2}{l}$$

$$\text{total } \text{---} \text{ di } \text{---} = \frac{2mv_x^2}{l} + \frac{2mv_y^2}{l} + \frac{2mv_z^2}{l}$$

$$= \frac{2m}{l} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\text{total } \frac{1}{3} \text{---} = \frac{2mv^2}{l}$$

$$n \text{ ---} = \frac{2mnv^2}{l} \quad \text{--- (4)}$$

दावा $P = \frac{F}{A} =$ force = दावा परीकार

$$P = \frac{1}{3} \frac{2mnv^2}{l \times l^2} = \frac{1}{3} \frac{mnv^2}{l^3} = \frac{1}{3} \rho v^2$$



$$V = l \times l \times l$$

$$P = \frac{1}{3} \rho v^2$$

$$PV = \frac{1}{3} mnv^2$$

Teacher's Signature.....

$$\textcircled{KE} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$n \neq KE = \frac{1}{2}mv^2 \quad \textcircled{5}$$

$$\textcircled{5} \quad \therefore \quad \textcircled{4}$$

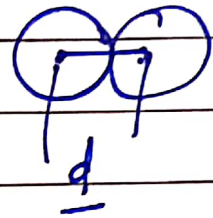
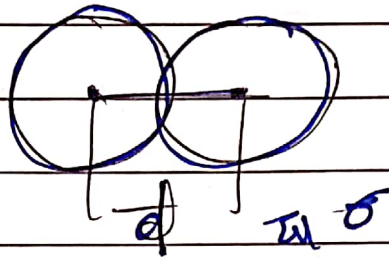
$$KE = \frac{1}{2}mv^2$$

$$PV = \frac{1}{3}mv^2$$

$$\frac{KE}{PV} = \frac{3}{2}$$

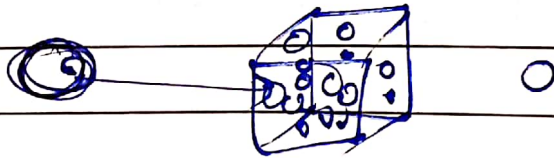
$$\boxed{KE = \frac{3}{2}PV}$$

Collision diameter \Rightarrow



Collision number $\Rightarrow Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{c} n$

Area gas ko 1 sec me dikhai



Collision frequency \Rightarrow Volume me kitni
 300/300 ka / sec dikhai ki h

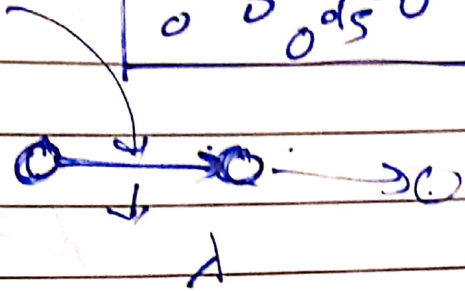
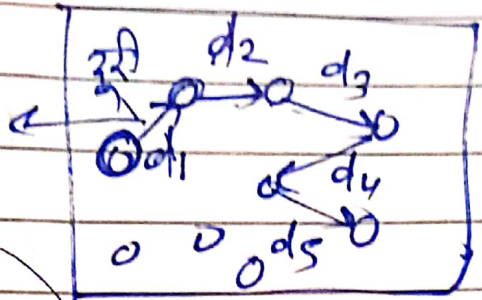
$Z_{11} =$ average velocity
 AAAA
 1km / sec
 mean free path
 λ

Remark

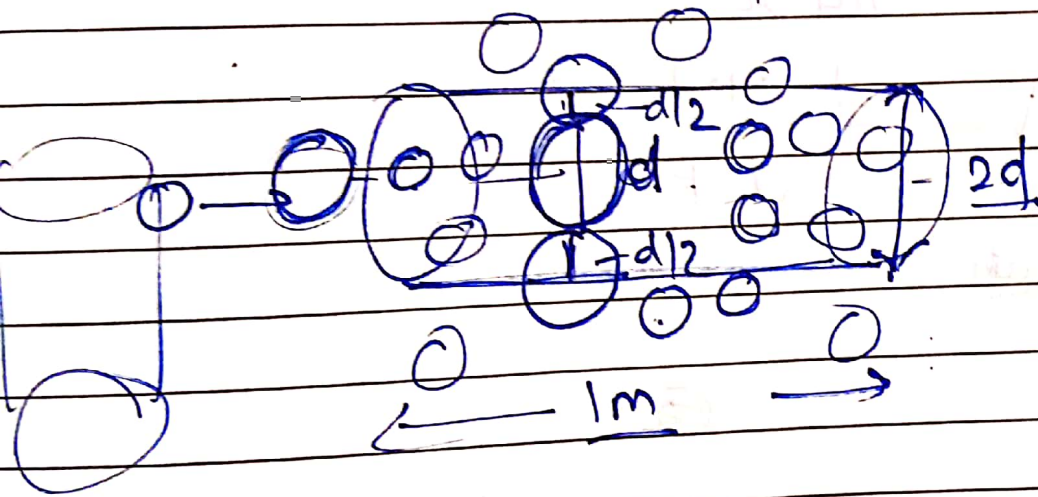
Teacher's Sign.

mean free path

$$\lambda = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n \text{ free path}}{n}$$



$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2} d^2 P N_A}$$



Cylinder

$$\text{Diameter} = 2d$$

$$\text{Area} = \frac{2d}{2} = d$$

$$d + \frac{d}{2} + \frac{d}{2}$$

$$= 2d$$

per unit volume gas ko moleularity
(1m³) = χ

$$2 \text{ m}^3 \text{ --- } \chi \text{ --- } = \chi \times 2$$

cylinder ko andar gas ko area mile.

$$= \chi \times \text{area of cylinder}$$

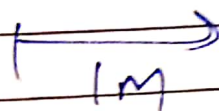
$$= \text{Teacher's Sign. } \pi r^2 h$$

Remark

r बोलत $r = d, h = 1m$

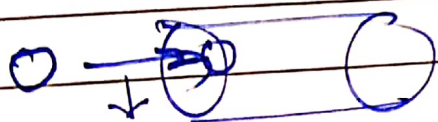
$$= \pi d^2 \times l \times \rho$$

u के m का $\rho = \pi d^2 \times l$
 सिद्ध

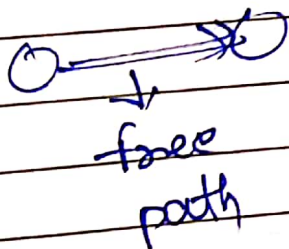


$\pi d^2 \times l$ दूरी है 1m distance

तो 1 दूरी कोल में तय की गई है



$$\lambda = \frac{1}{\pi d^2 \rho} \quad (1)$$



ideal gas $PV = nRT$

$$\frac{P}{RT} = \frac{n}{V} \quad (11)$$

1 mols $\rightarrow 6.023 \times 10^{23}$

$n =$ no. of mols

$$\rho = \frac{n \times N_A}{V} \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{1}{\pi d^2 \frac{P \times N_A}{RT}}$$

$$\rho = \frac{P \times N_A}{RT} \quad (4)$$

Remark \Rightarrow

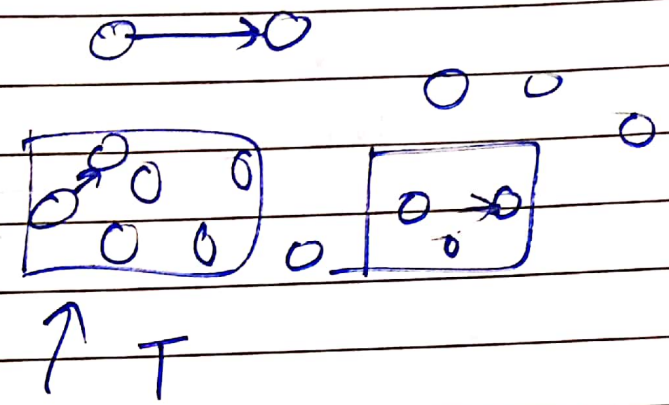
$$\lambda = \frac{RT}{\pi d^2 P N_A}$$

Teacher's Sign.

(i) Temp \Rightarrow

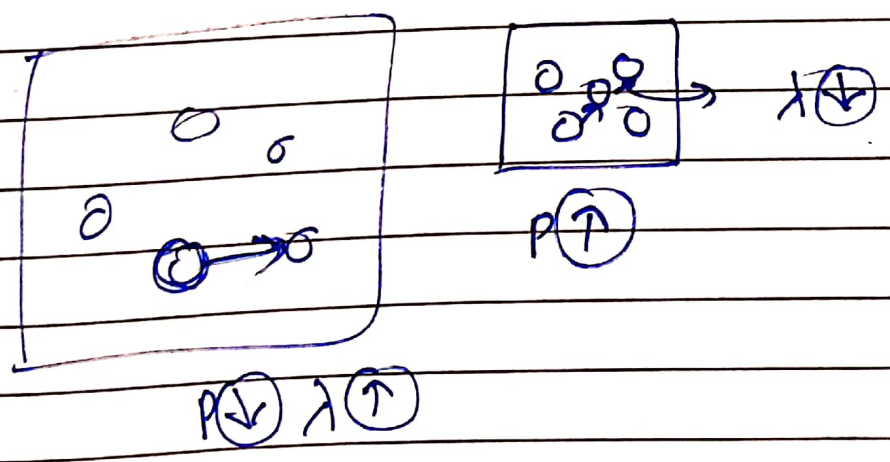
$T \uparrow$ $\lambda \uparrow$

$$\lambda = \frac{RT}{\pi d^2 P N_A}$$



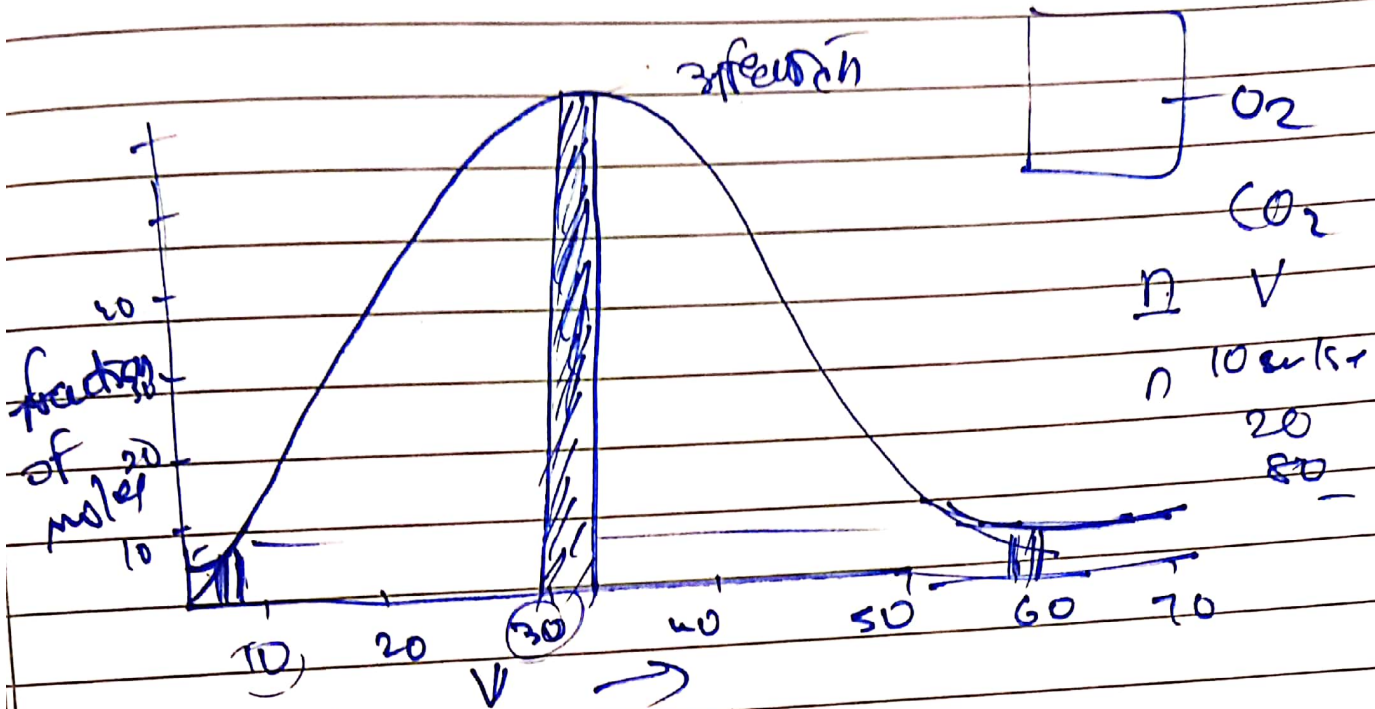
(ii) $d \rightarrow$ $d \uparrow$ $\lambda \downarrow$

(iii) $P \Rightarrow$ $P \uparrow$ $\lambda \downarrow$



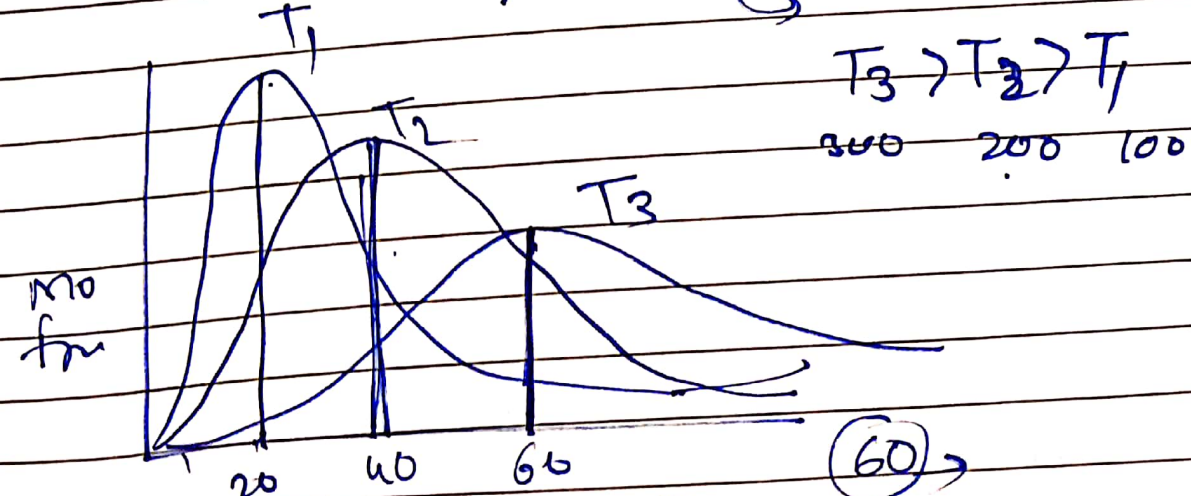
Maxwell's distribⁿ of molecules velocities

1859



35 cm/sec van azob maximum azob ni lena achi bh

T effect $\left(\frac{100}{1000}\right) \rightarrow 50 \text{ cm/sec}$



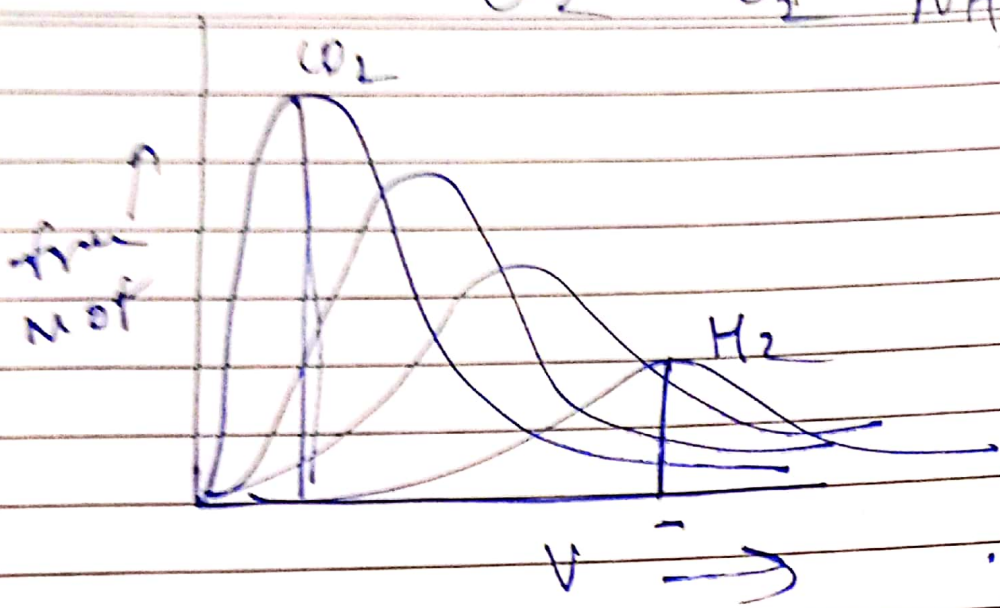
Remark

20 → 40 → 60
60 →

Teacher's Sign.

134 (44)
CO₂

Date _____
Page _____
NH₃ 2
H₂



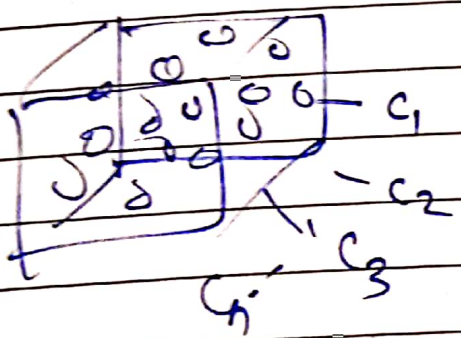
$CO_2 > O_2 > NH_3 > H_2$

USES ⇒

molecular velocity

① average \bar{v} ⇒

$$\bar{v}_{av} = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_n}{n}$$

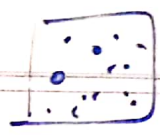


$$= \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Remark

Teacher's Sign.

$$C_{rms} = \sqrt{\frac{C_1^2 + C_2^2 + C_3^2}{n}}$$



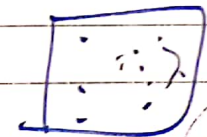
C_{av}
 $n_1 C_1$
 $n_2 C_2$
 $n_3 C_3$
 $n C$
 (CO_2)

$$C_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

m) (MPV) \Rightarrow

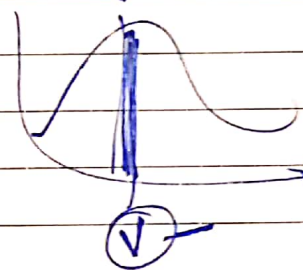
बढ़े वेग में अधिकतर
 गैस के अणुओं में
 उदाहरण

10 \rightarrow 20 m/sec
 20 \rightarrow 80 cm/sec
 70 \rightarrow 50 cm/sec



$C_{rms} : C_{av} : C_{mp}$

$$\sqrt{\frac{3RT}{M}} : \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} : \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

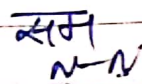
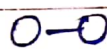
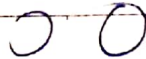


Degrees of freedom

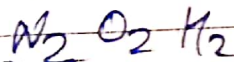
$(गति)$ motion

monatomic

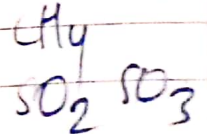
He, Ar, Ne



di



poly \rightarrow



Teacher's Signature

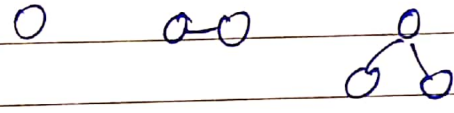
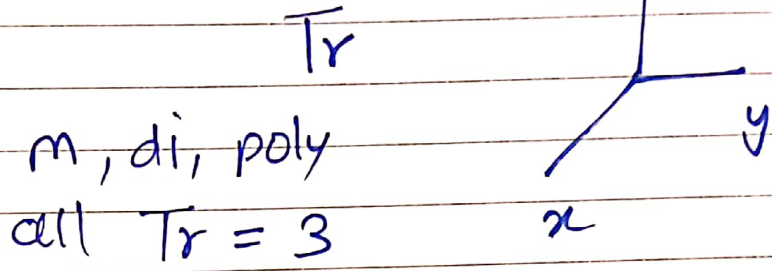
Handwritten Signature

Handwritten Signature

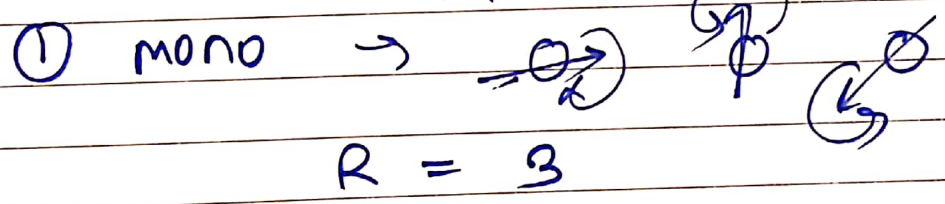
HCl, HF

de of fr = $3N$
 ↓ ↓
 rot + vib + tr NO. of atom

(i) tr d of freedom \Rightarrow

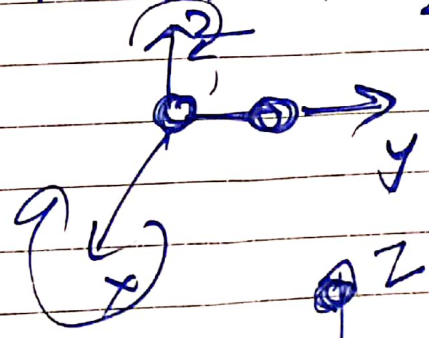


(ii) R d of fr (R)

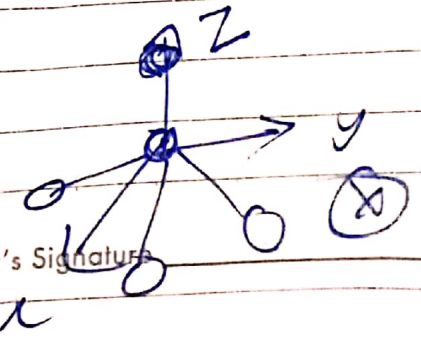
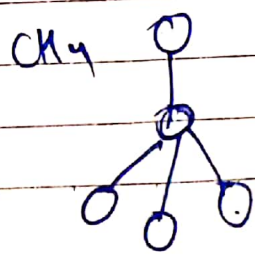


(iii) di \Rightarrow (linear) N-N (SP)
 (-O) ~~CO₂~~

R d of freedom \Rightarrow 2



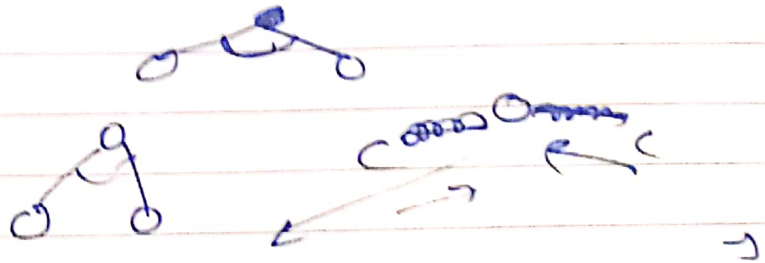
(iv) poly \Rightarrow



Teacher's Signature

$$R \text{ d of } f = 3$$

(iii) vib



$$\text{vib} + \text{tr} + R_f = 3N$$

linear

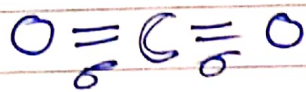
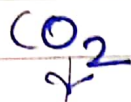
Non-linear

$$3 + 2 + \text{vib} = 3N$$

$$\text{vib} = (3N - 5)$$

$$\text{vib} + 3 + 3 = 3N$$

$$\text{vib} = (3N - 6)$$



lp+bp

$$0 + 2 = 0$$

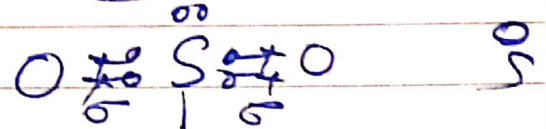
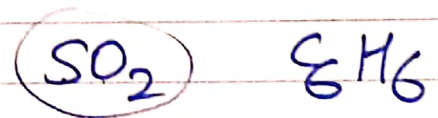
2-sp-linear

$$\text{vib} = (3N - 5)$$

$$= 3 \times 3 - 5$$

$$= 9 - 5$$

$$= 4$$



$$x + (-2)2 = 0 \quad \text{lp+bp}$$

$$x - 4 = 0 \quad 1 + 2$$

$$x = +4 \quad = 3$$

$$5 \rightarrow 4 \quad \text{sp}^2$$

valance e- \rightarrow 6

$$6 \rightarrow 4e^-$$

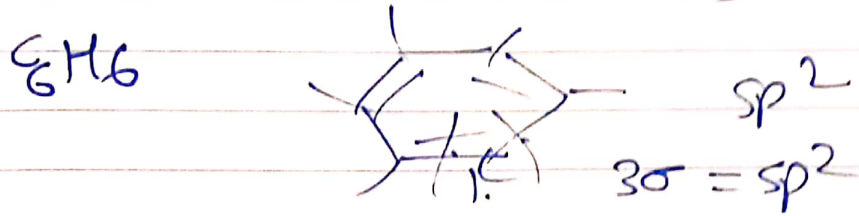
trigonal

non linear

Teacher's Signature _____

$$(3N-6) = 3 \times 3 - 6$$

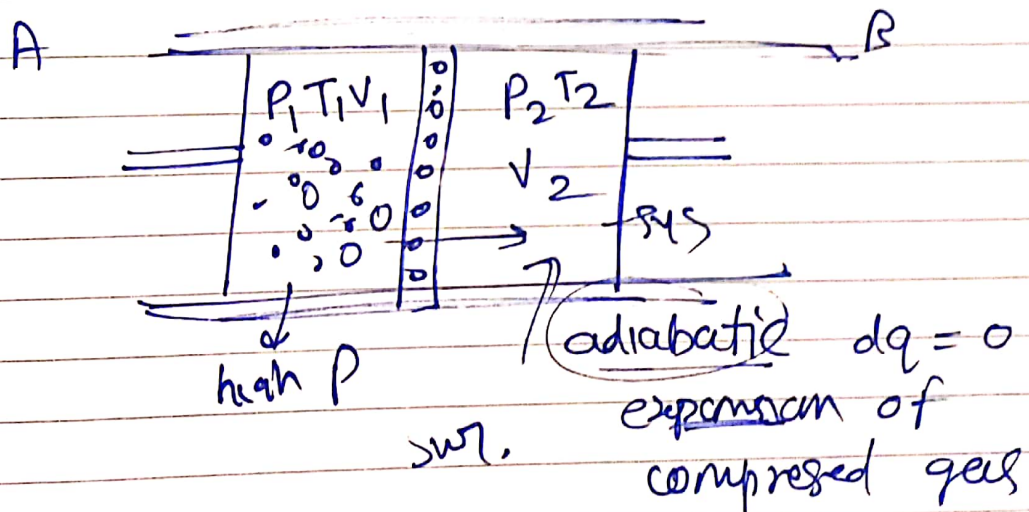
$$= 9 - 6 = 3$$



$$(3N-6) \Rightarrow 3 \times 12 - 6$$

$$= 36 - 6 = \textcircled{30}$$

Joule-Thomson effect



real gas \rightarrow gas \rightarrow cooling (✓)

ideal gas \rightarrow cooling (✗) heating (✗)

cooling \rightarrow real gas (O...O)
↓ wonder wood

↓ 292
↓ 805f

Teacher's Signature _____

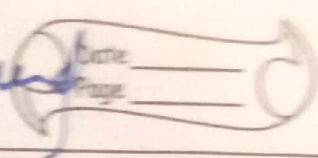
T_i \rightarrow ∞ $T_{i\infty} \rightarrow$ cooling = $\frac{29}{R_b}$

T_i \rightarrow ∞ $\left\{ \begin{array}{l} \text{heating} \\ \text{cooling} \end{array} \right.$

$CO_2 \rightarrow$ critical temp.

$31.1^\circ C - T_{i\infty}$

clouds

cooling $\frac{605}{1}$ is hand 

JT effect

gas slowly flow
through tube
↓
small temperature

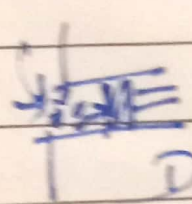
↓
pressure

0-0

temperature
→ small level

low

$da=0$

low clouds 

ideal gas → विद्युत

$$PV = nRT$$

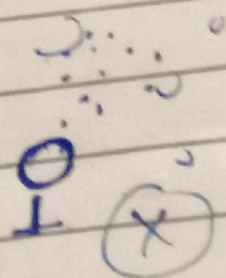
JH wonderer works

(I) force of attraction (x)

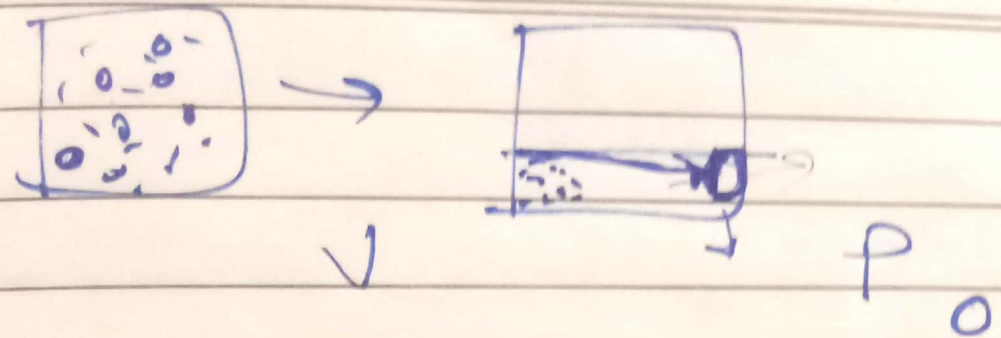
(II) gas is slowly
in volume change

real → would well-temperature

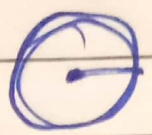
cooling



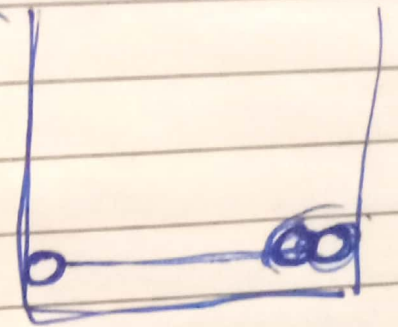
Teacher's Sign.



$n_b - V_b = V_{real}$
total or free gas volume



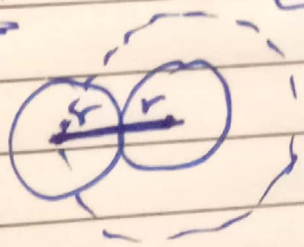
1 gas ke आयतन = $\frac{4}{3} \pi r^3$
अणु



2 अणु का वज्रित आयतन =

$$\frac{4}{3} \pi \sigma^3$$

($\sigma = 2r$)



वज्रित आयतन

$$r+r = 2r = \sigma$$

तो 1 अणु का वज्रित आयतन = $\frac{4}{3} \pi \sigma^3$
 $= \frac{2}{3} \pi \sigma^3$
 $= \frac{2}{3} \pi (2r)^3$
 $= \frac{2}{3} \pi (8r^3)$

Remark

$$= \frac{16}{3} \pi r^3$$

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

$b = 4 \times$ 1 अणु का volume

n mole of gas

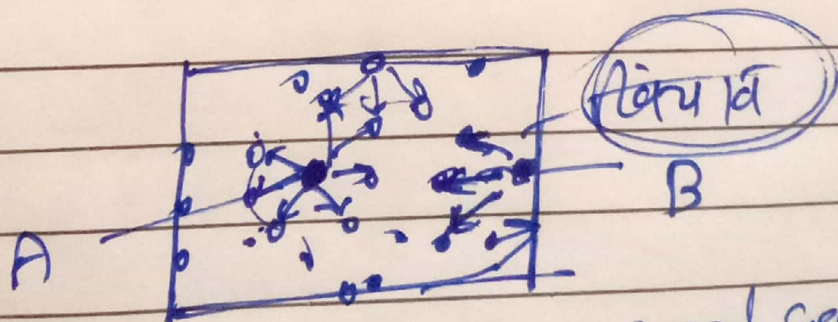
$$= nb$$

$$V_i = V - nb \quad \text{--- (1)}$$

↓
वास्तविक आयतन

वास्तविक आयतन के
रूपांतर (घटाव)

II Pressure correction



real gas वास्तविक वायु real gas - form

P का वास्तविक मान

$$P \neq \frac{F}{A}$$

P

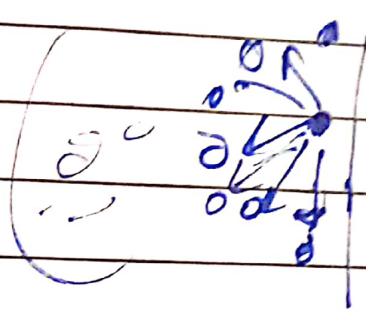
Teachers Sign.

Remark

$$P' - P_1 = P_{real}$$

(Ideal) (Observed)

अणु
आकार



NO of molecules
unit volume

गति की दिशा के लिए

$$P' \propto \frac{n}{V}$$

$$x = \frac{n}{V} \times N_A$$

$$P' \propto \frac{n}{V}$$

$$P' \propto \frac{n^2}{V^2}$$

$$P' = \frac{an^2}{V^2}$$

$$\frac{an^2}{V^2} - P_1 = P_{real}$$

$$P_1 = P + \frac{an^2}{V^2}$$

real gas

Remark

Teacher's Sign.

$$pV = nRT \quad \checkmark$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

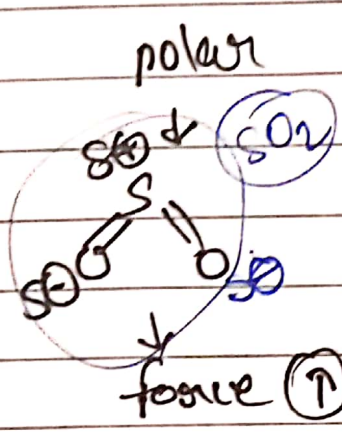
real gas van der Waals eqn

Imp

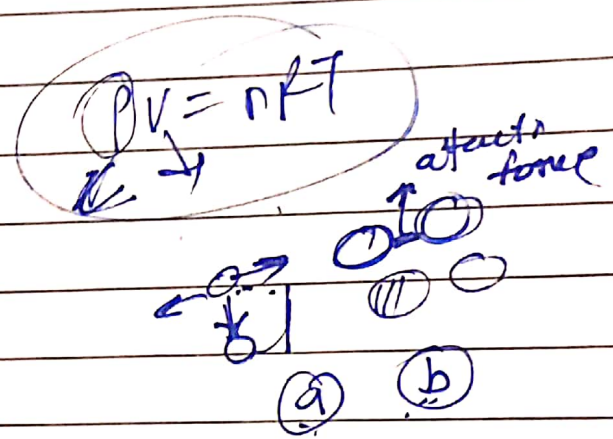
a & b are factors of attraction $\frac{a}{b}$ unit

CO₂ O₂ NH₃ ~~NO~~ N₂

$\rho = \frac{\text{force}}{\text{gas}} \propto \text{attraction} \propto \text{molar mass}$



non-polar
CO₂, F₂, H₂



for a (T) SO₂ → CH₄
liquidⁿ polar a(T)

(ii) gas < liq < solid
F₂ < Cl₂ < Br₂ < I₂ (non-polar) molar mass

S
g → a(T)
T(D)

(iii) CO₂ > O₂ > N₂
a(T) 44 > 32 > 28

b ∝ size of gas molecules

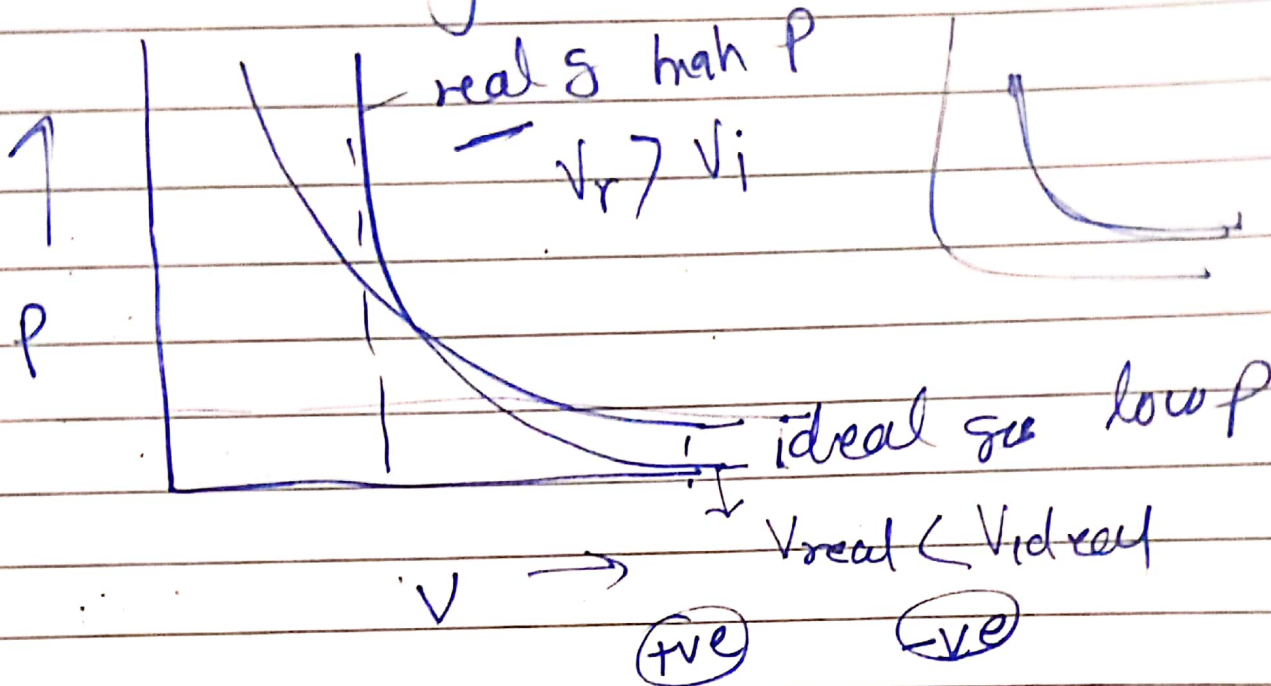
He Kr Ar

b value → He < Ar < Kr

Remark

Teacher's Sign.

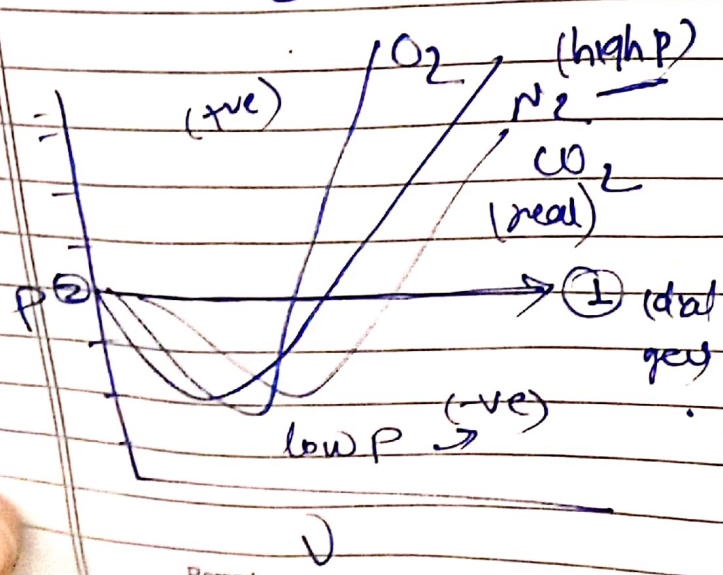
compressibility factor Z



$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{V_{real}}{V_{ideal}}$$

ideal gas
 $Z = 1$

real $Z \neq 1$ (real gas)



$Z > 1$
 $Z = (+ve)$

$Z < 1$
 $Z = (-ve)$

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

$$PV > nRT$$

$$Z > 1$$

$$PV < nRT$$

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

$$Z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}}$$

$$\leftarrow V_{real} > V_i$$

$$Z = \frac{V_r}{V_i}$$

$$V_{real} < V_{ideal}$$

$$\Rightarrow \text{compress} \rightarrow$$

Remark
- fof bft \leftarrow expand

Teacher's Sign.

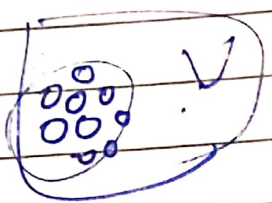
$$z = \frac{PV}{nRT}$$

(1) at low P \Rightarrow P \downarrow V \uparrow

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = RT \quad (1 \text{ mol})$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - \text{circled } b) = RT$$

\downarrow
corr negligible



$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) V = RT$$

$$PV + \frac{aV}{V^2} = RT$$

$$PV + \frac{a}{V} = RT$$

RT is const

$$\frac{PV}{RT} + \frac{a}{RTV} = \frac{RT}{RT}$$

$$\text{circled } \frac{PV}{RT} = 1 - \frac{a}{RTV}$$

$$z = 1 - \frac{a}{RTV}$$

$$z < 1$$

(-ve)

V_m molar = V

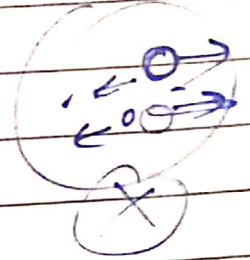
Remark

Teacher's Sign.

(11) at high P \Rightarrow P \uparrow V \downarrow

$$\left(P - \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

+ तादात
negligible



$$P(V - b) = RT$$

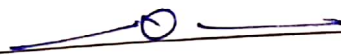
$$PV - Pb = RT \quad P \rightarrow \text{den}$$

$$\frac{PV}{RT} - \frac{Pb}{RT} = \frac{RT}{RT}$$

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

$$Z = 1 + \dots$$

$Z > 1$
(+ve) den



संशोधित वास्तविक गतिशीलता

$$PV = nRT \quad \text{ideal}$$

real (X)

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{real gas}$$

\downarrow \downarrow \swarrow
 a b all

reduced \leftarrow $\pi = \frac{P}{P_c}$, $\phi = \frac{V}{V_c}$ $\theta = \frac{T}{T_c}$
 \downarrow \downarrow \downarrow
 reduced \leftarrow P V T

$$P = \pi P_c \quad , \quad \phi = \frac{V}{V_c} \quad , \quad T = T_c \theta$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

$$\left(\pi P_c + \frac{a}{(\phi V_c)^2} \right) (V_c \phi - b) = R \theta T_c$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad , \quad V_c = 3b \quad , \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\left[\pi \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{\phi^2 (3b)^2} \right] (3b\phi - b) = R\theta \times \frac{8a}{27Rb}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\pi a}{27b^2} + \frac{a}{\phi^2 9b^2} \right] (b(3\phi - 1)) = \frac{8\theta \times a}{27b}$$

Remark

Teacher's Sign.

$$\left(\frac{\pi a}{27b^2} + \frac{3a}{\phi^2 27b^2} \right) (b(3\phi-1)) = \frac{80a}{27b}$$

$$\frac{a \cancel{27}}{27b^2} \left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) b (3\phi-1) = \frac{80a}{27b}$$

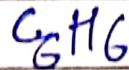
$a \cancel{27b}$ से cancel.

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi-1) = 80$$

imp

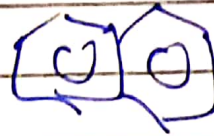
aromatic hydrocarbon
h+c

aroma \Rightarrow smell



is benzoid

Org. compd



Huckel rule

$(4n+2)\pi e^-$
aromatic

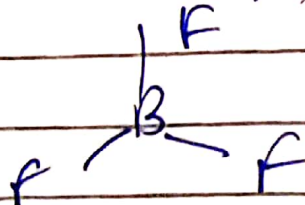
antiaromatic

non-aro. matl

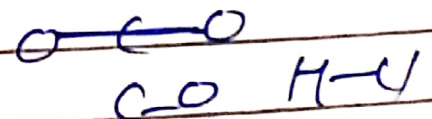
(1) cyclic

(2) conjugated $(= \cdot - =)$, $= - \oplus$,
 $(\pi - \ominus)$, $(= - \cdot)$

(3) planar - (sp^2)



(linear)

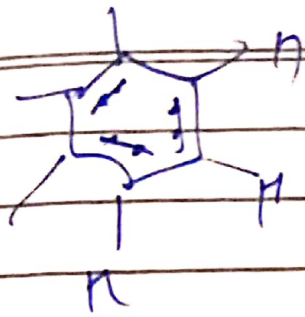


(4) $(4n+2)\pi e^-$

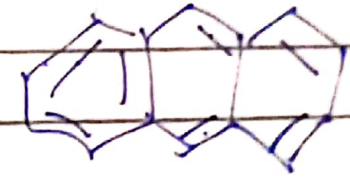
$n=0, \Rightarrow 2\pi e^-$

$n=1, \Rightarrow 6\pi e^-, 10\pi, 14\pi e^-, 18\pi e^-$

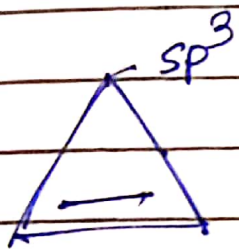
Teacher's Signature _____



6C, 6H
6πe⁻
aromatic



10πe⁻

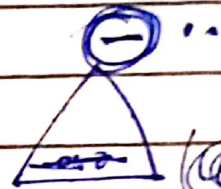


cyclic

6C, 2πe⁻ anti (X)

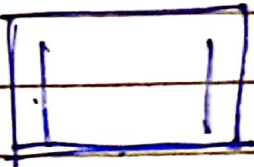


2πe⁻ aromatic

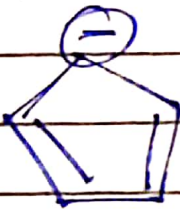


(4n+3)π

4πe⁻
anti (X)

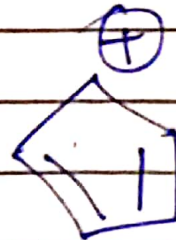


4C, 4H, 2πe⁻
4πe⁻ (X) anti (X)



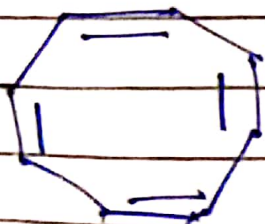
4πe⁻ (X)

6πe⁻ ✓



4πe⁻

anti (X)

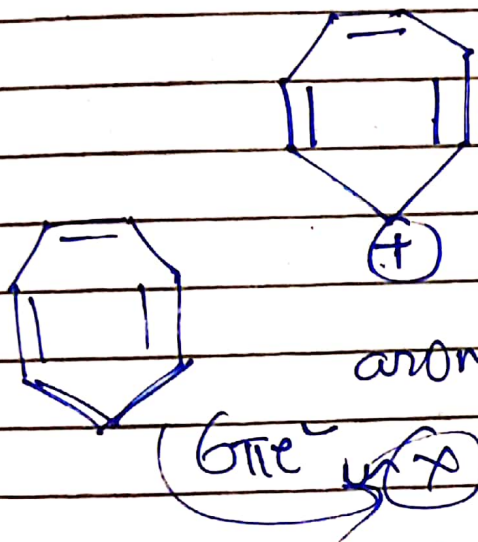
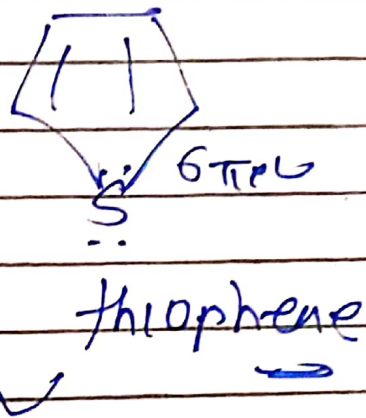
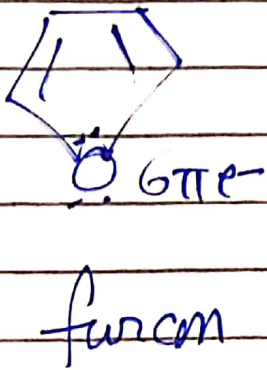
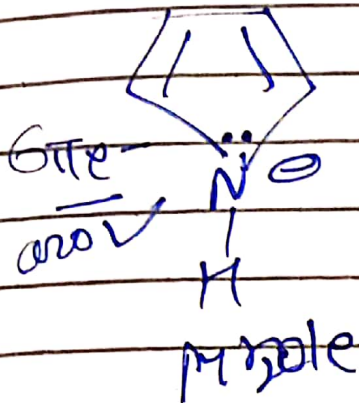
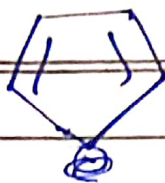


8πe⁻ anti (X)

cyclooctatetraene

Teacher's Signature _____

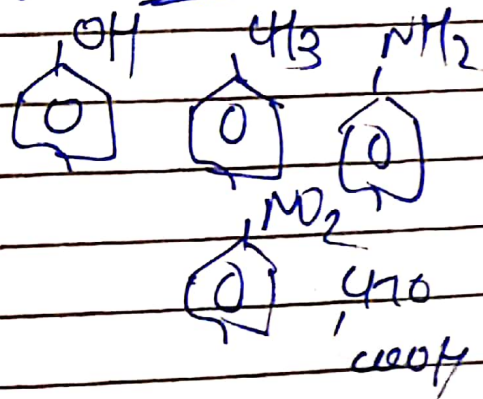
Heterocyclic



cycloheptatriene cation
tropylium ion

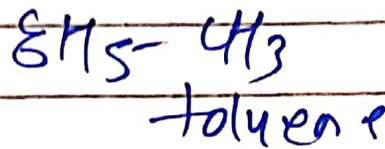
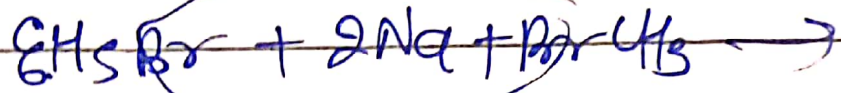
aromatic all $6\pi e^-$

Benzene → derivatives

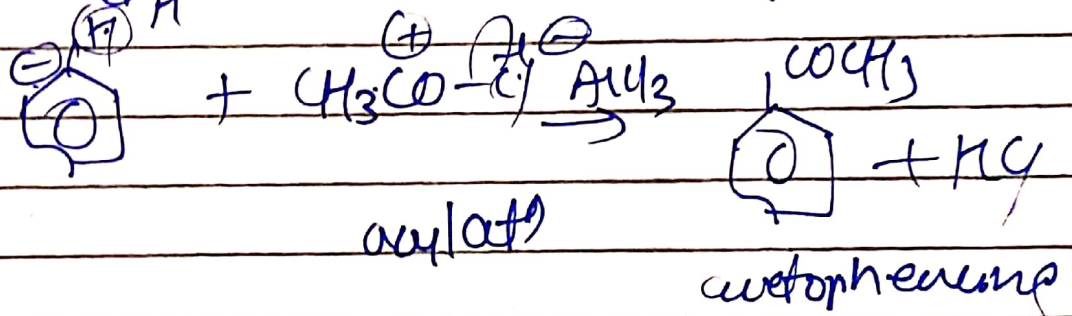
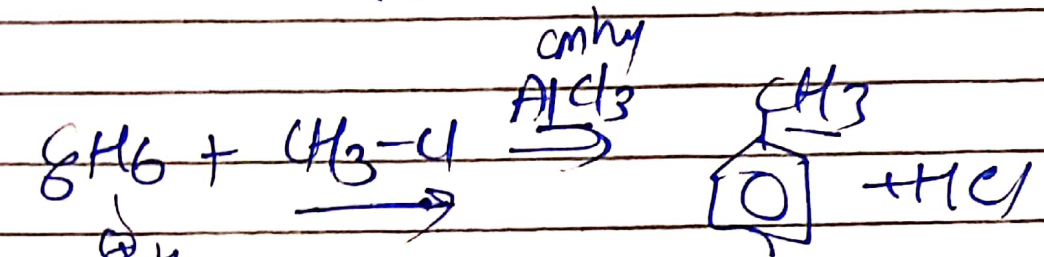


preparation

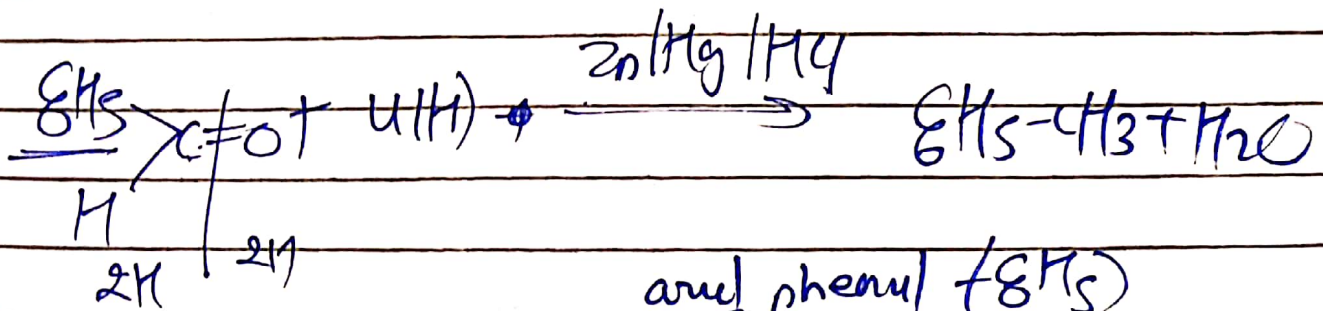
(i) wurtz-fittig reaction \rightarrow



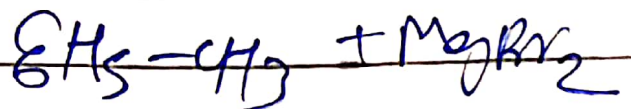
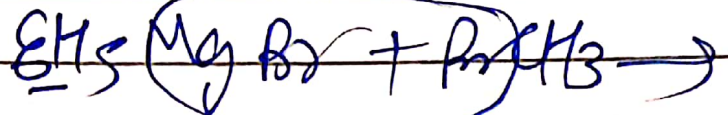
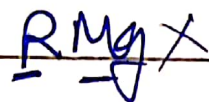
(ii)



(3) Clemmensen redn

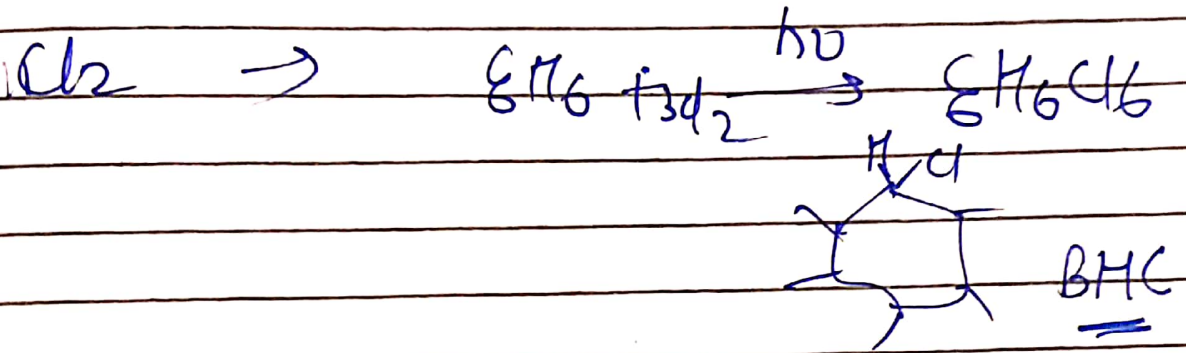
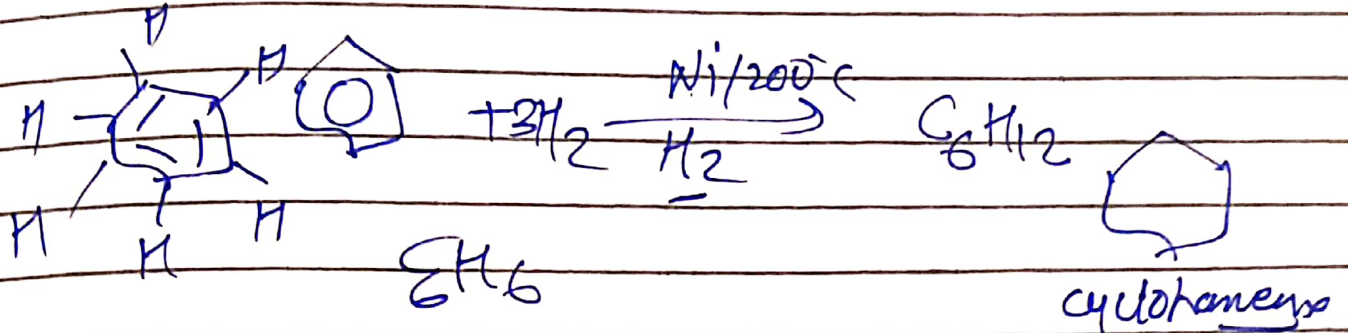


(a)

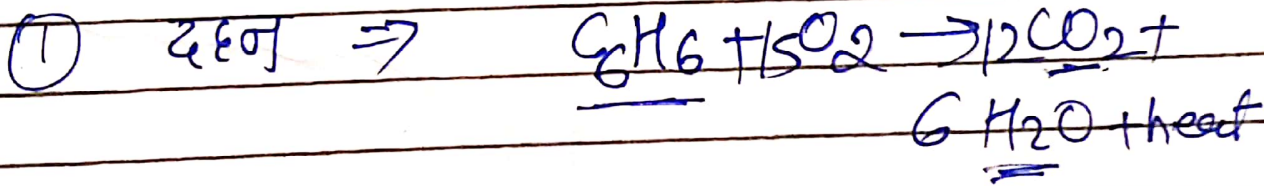


chemical properties

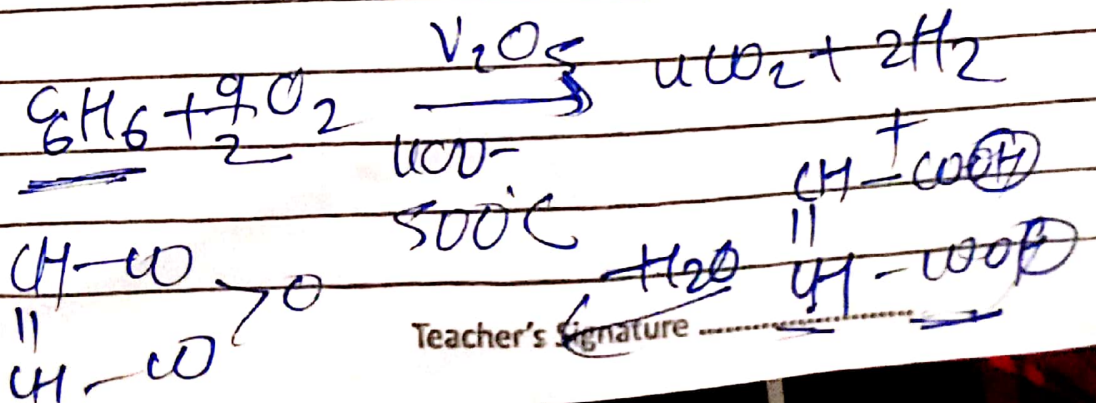
(i) Addition Reacⁿ ⇒ H₂



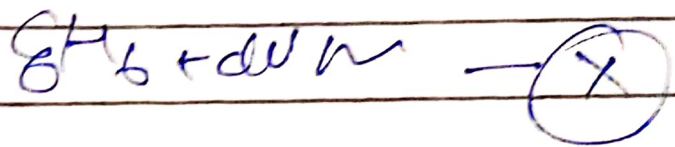
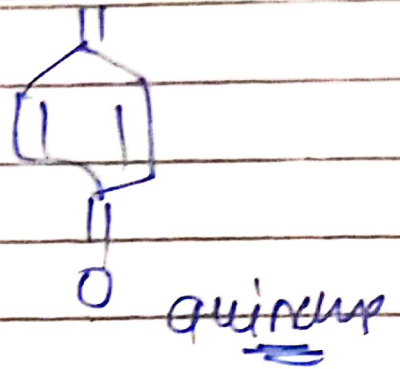
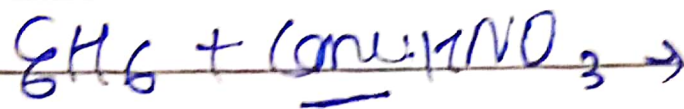
2. oxidation ⇒ O₂



(ii) Strong oxidⁿ ⇒ basic KMnO₄ / dil HNO₃
stable (X)

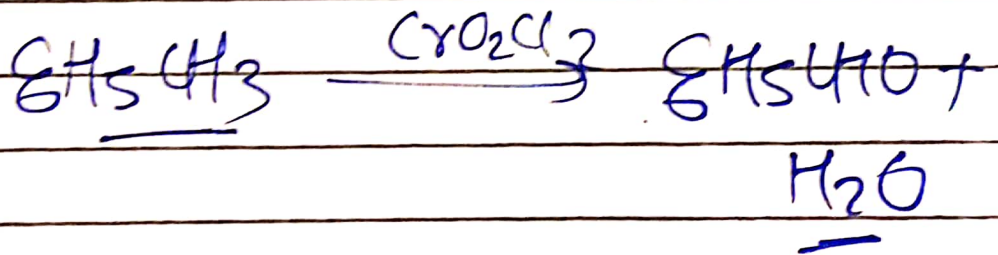


(iii)



(iv)

oxidation reaction



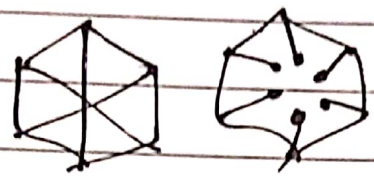
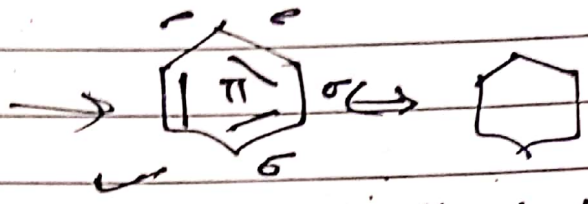
12/02/2020

BSc I

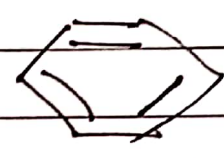
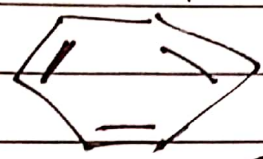
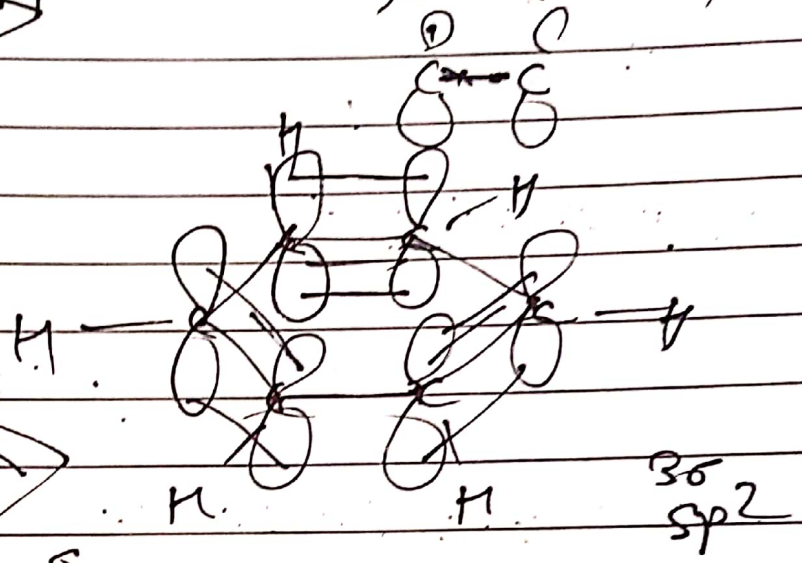
Date _____
Page _____

C_6H_6

1869 \rightarrow Kekulé

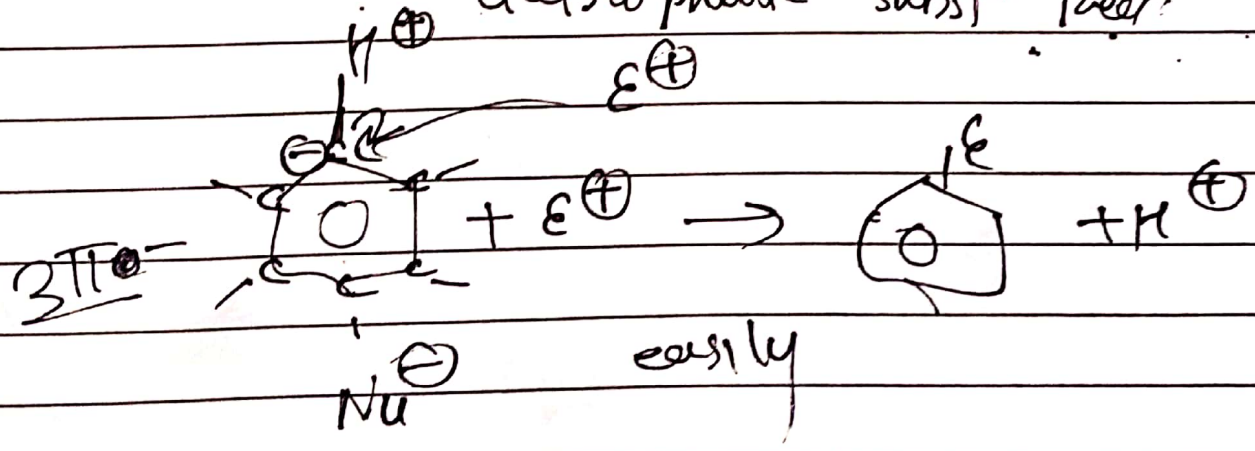


resonance hybrid



planar

electrophilic substⁿ reactⁿ

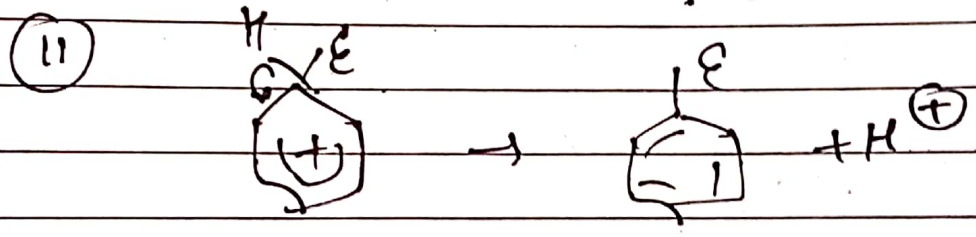
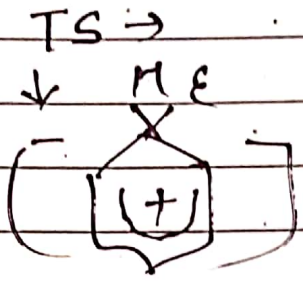
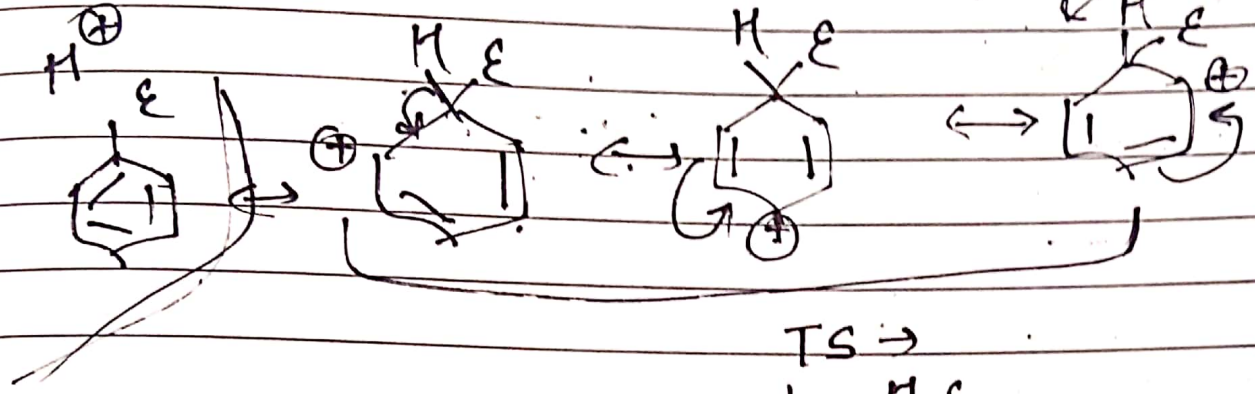
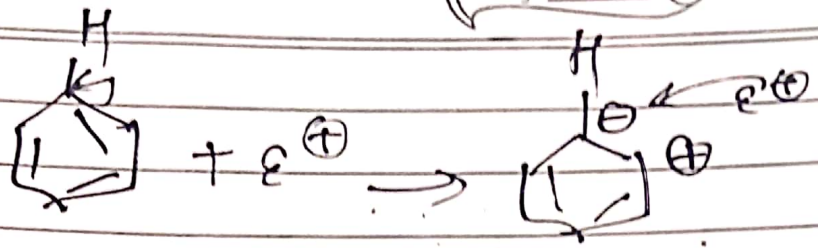


easily

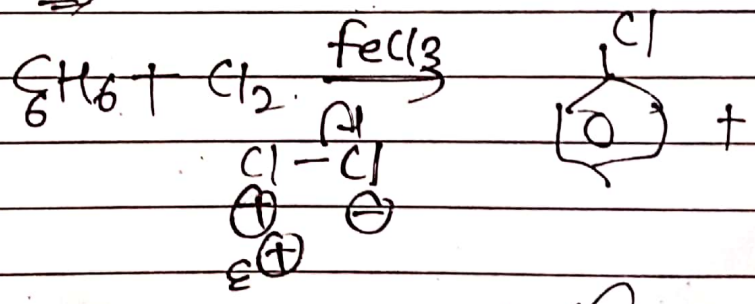
Remark

Teacher's Sign.

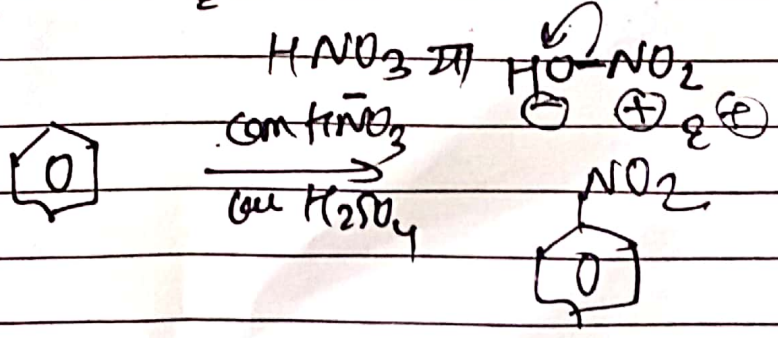
mech. \rightarrow (I)



(I) halogenatⁿ \Rightarrow



(II) Nitroatⁿ \Rightarrow

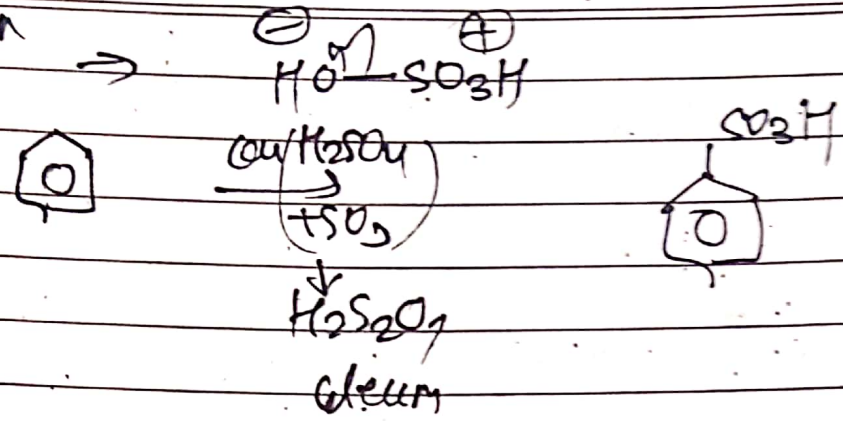


Remark

Teacher's Sign.

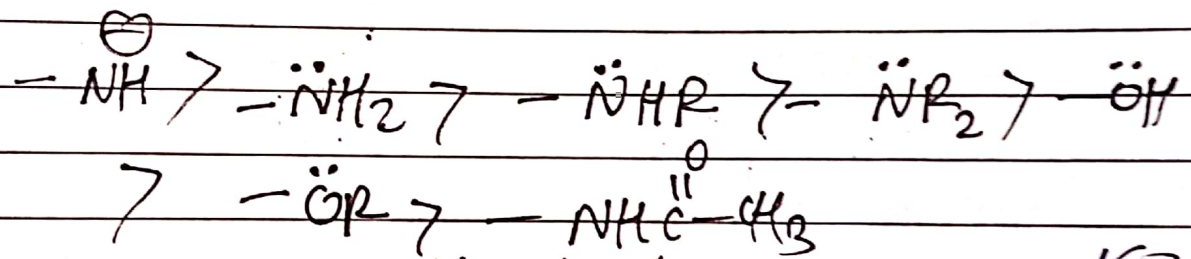
(iii)

Sulphonateⁿ →

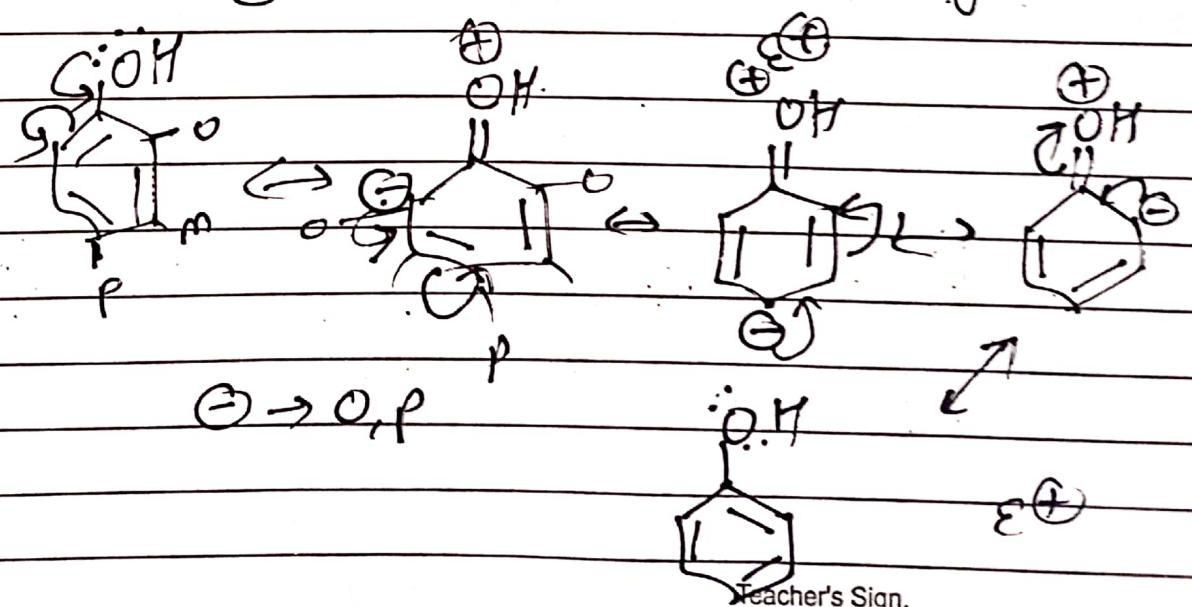


Activating group

- * OH or OR activate C_6H_6 E^{\oplus} sub C_6H_5 R^{\oplus}
- * $\text{O}(\text{R})$ or $\text{N}(\text{R})$

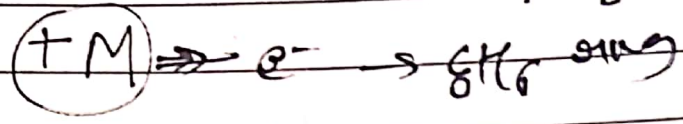
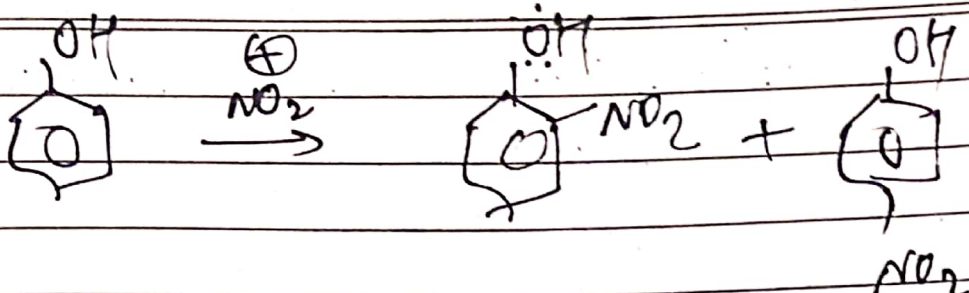


- * o/p directing group → e^- d (↑)
- * group C_6H_6 is e^- density (↑)



Remark

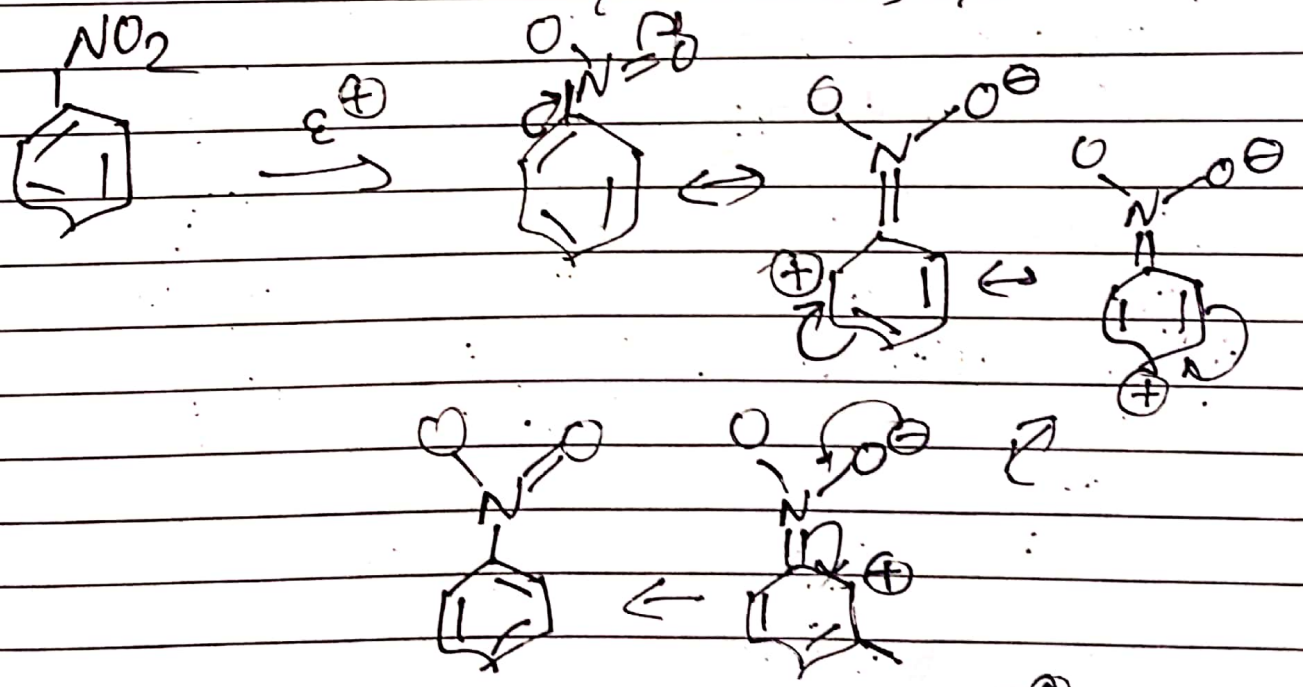
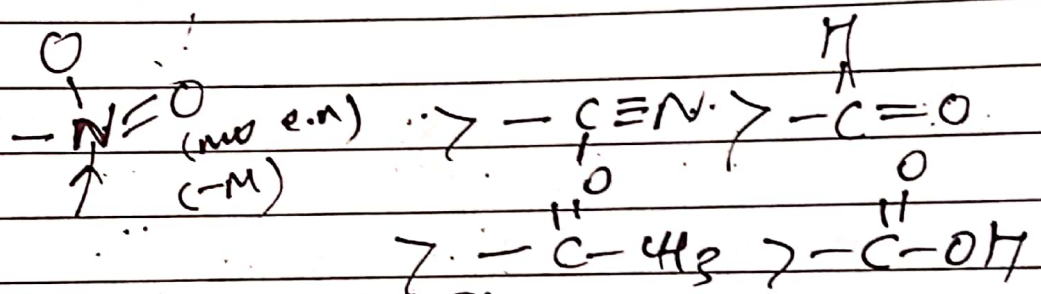
Teacher's Sign.



Deactivating group

$\rightarrow -M$, group $\Rightarrow e^-$ withdrawal.

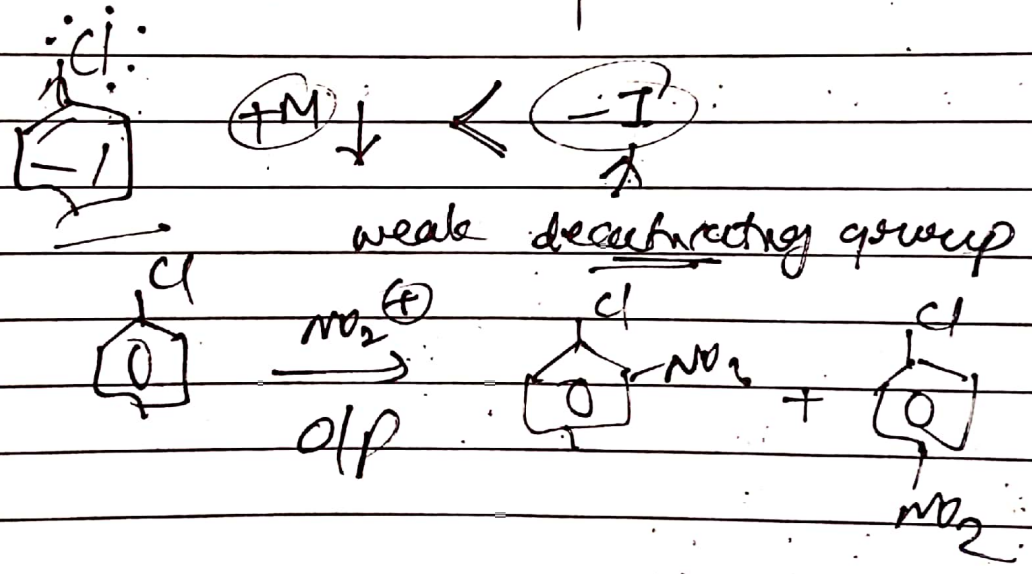
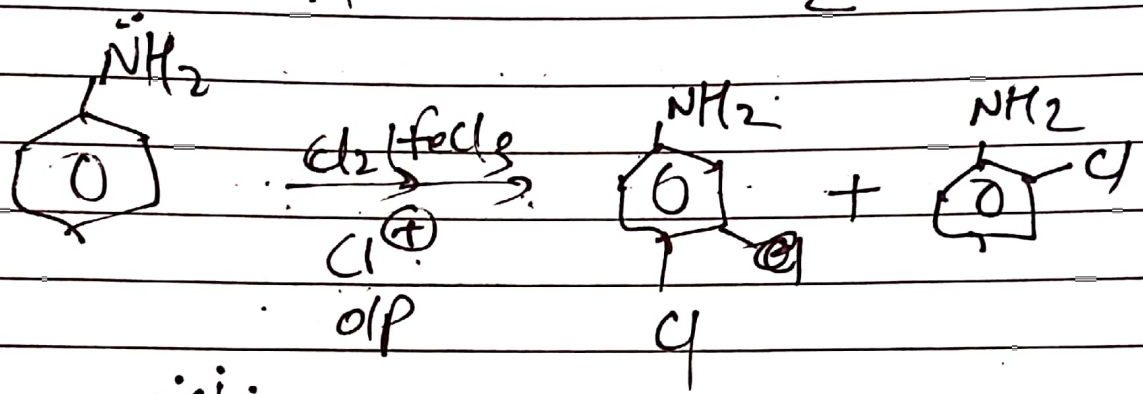
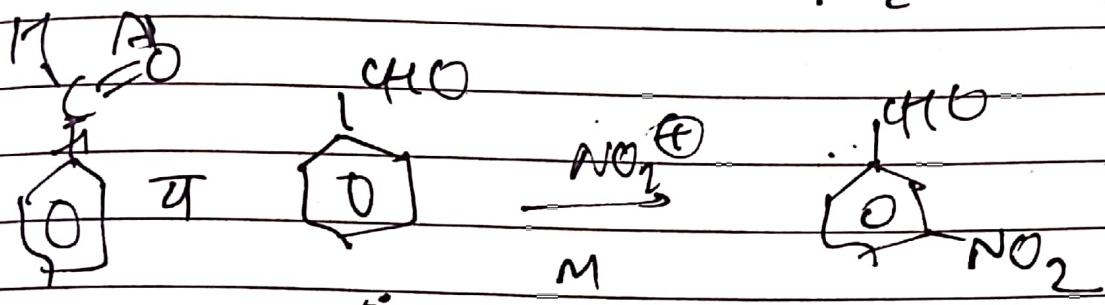
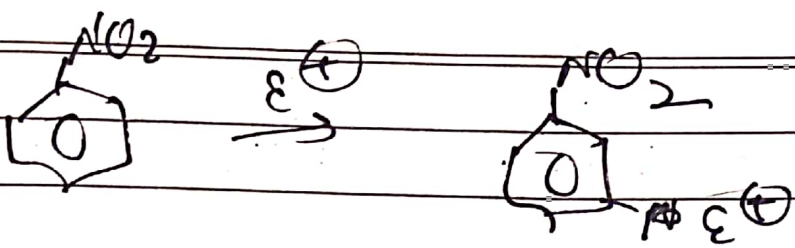
$\rightarrow m$ -dir



Remark

$\oplus \rightarrow OIP \text{ पर}$ Teacher's Sign. e^+

Give m पर e^+

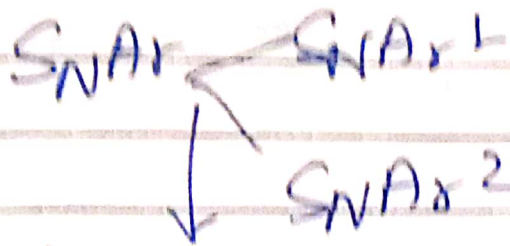


Remark

Teacher's Sign.

BSU-I

SN1/SN2? Tests Page

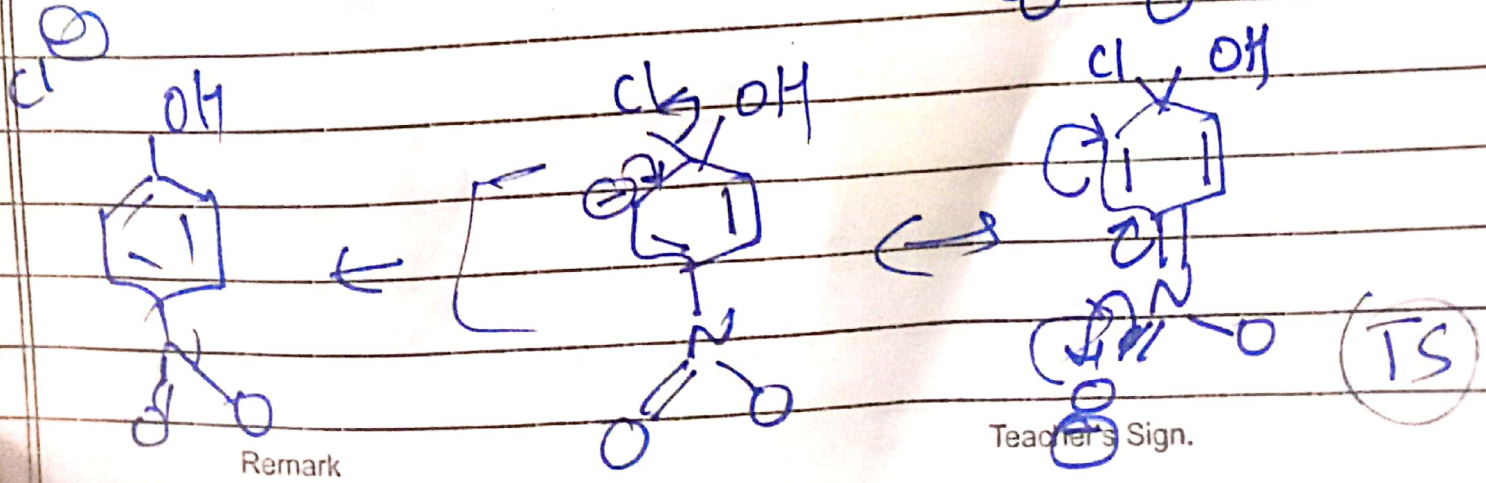
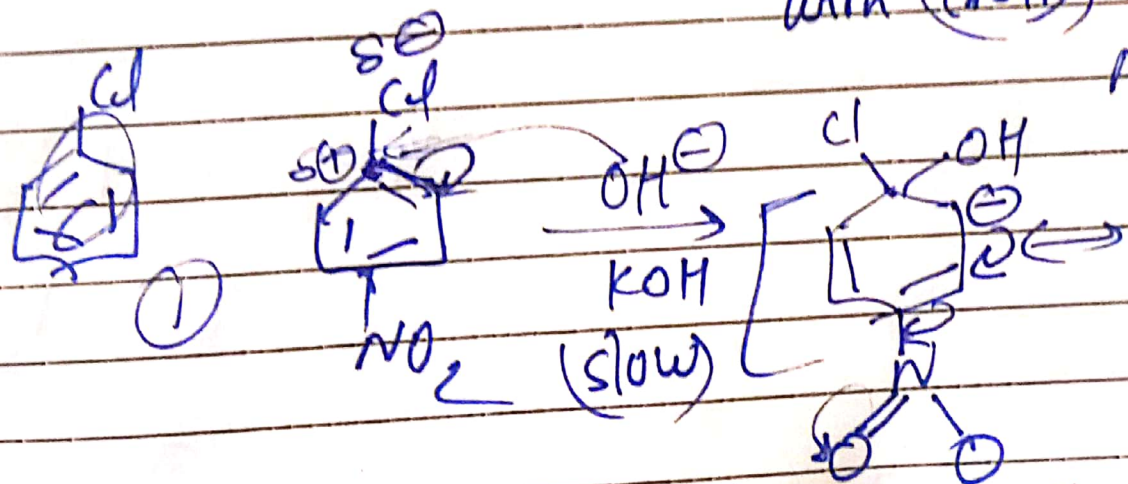
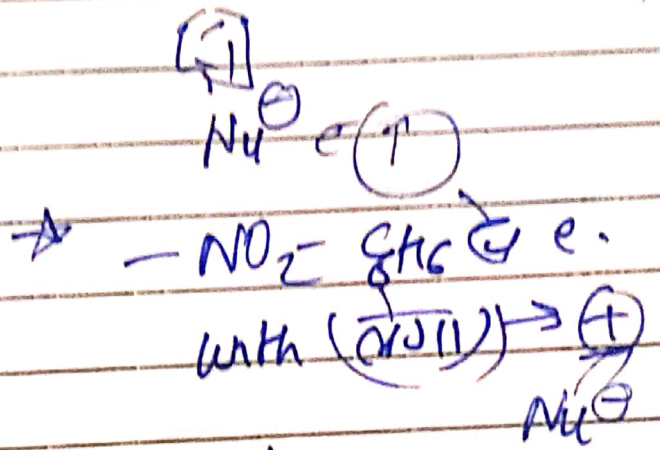


Appl

Borayne

(7) $SN2$ Ar * benzene - Nu not really

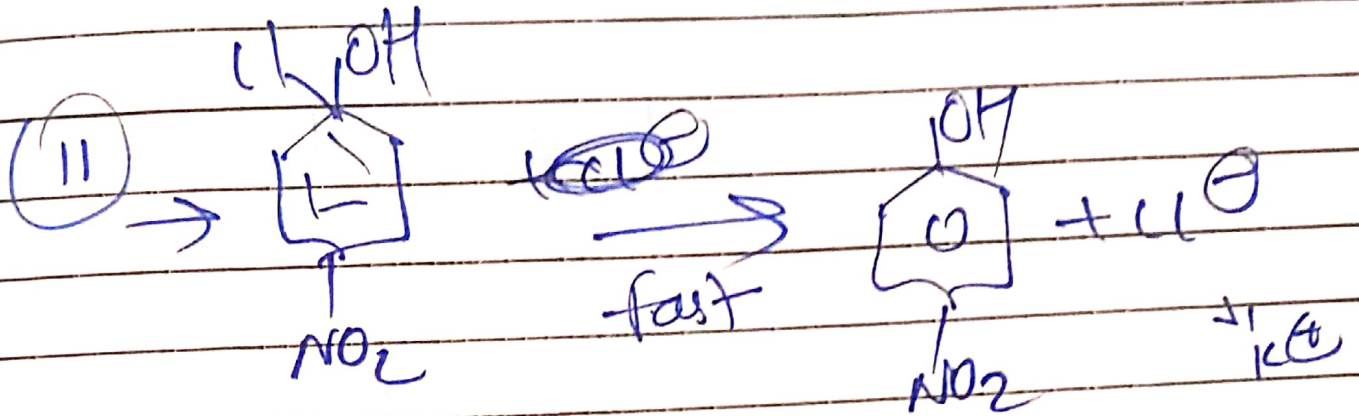
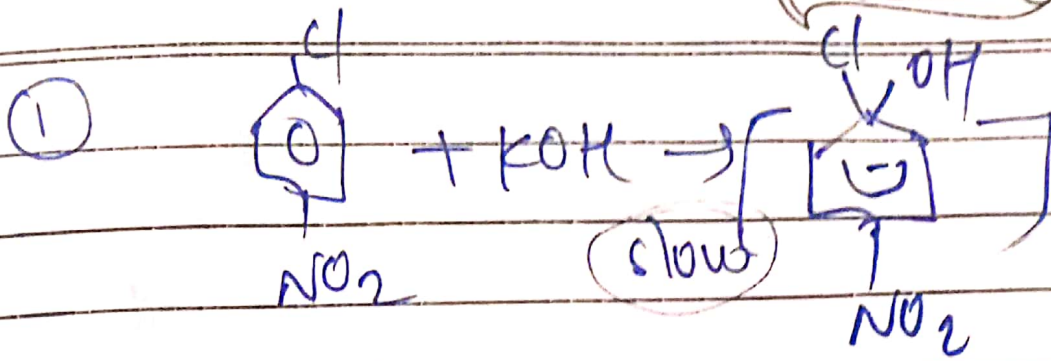
- (i) slow
- (ii) fast



Remark

Teacher's Sign.

(TS)

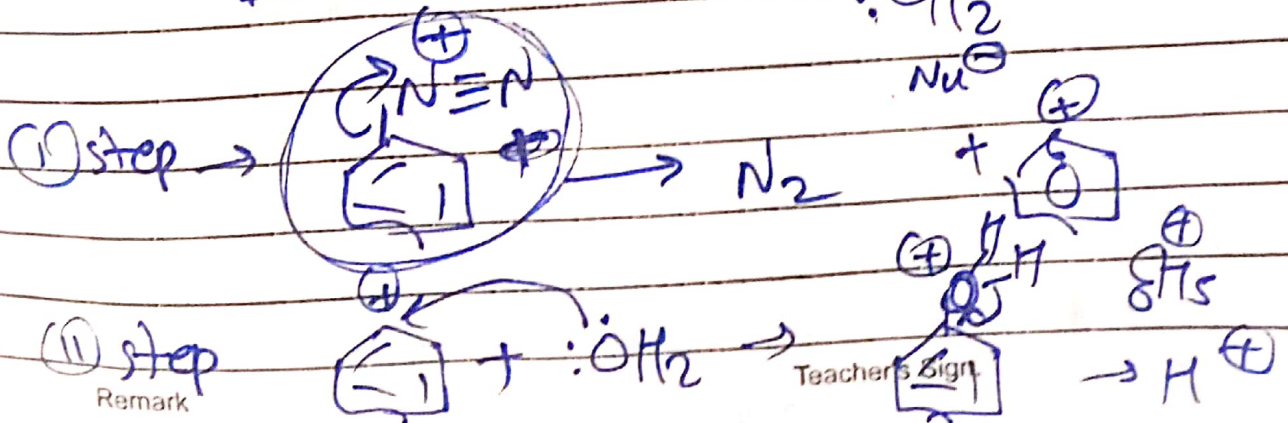
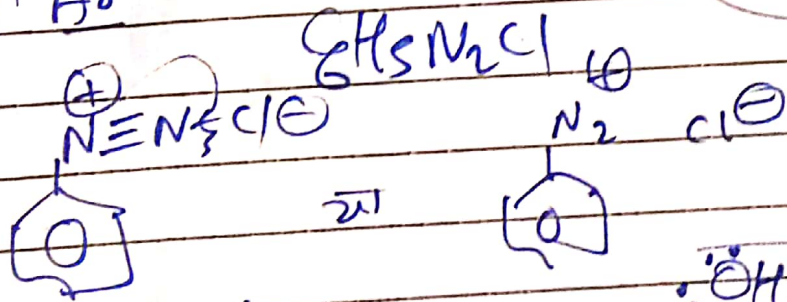


$$\text{Rate} = k [\text{CH}_2\text{ClNO}_2] [\text{OH}^-]$$

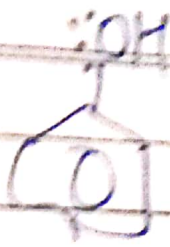
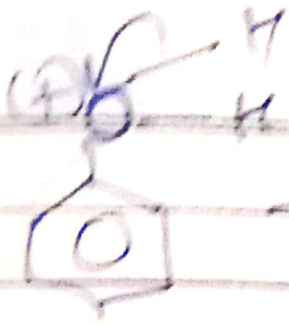
bimole

$\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$

(2) $\text{S}_{\text{N}}1\text{Ar}$



Remark

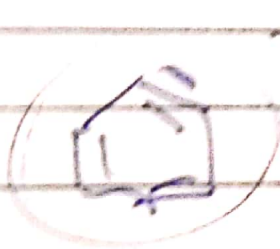


phenol →



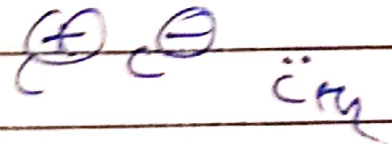
$$\text{Rate} = k [\text{PhSN}_2^{\oplus}]^2$$

SN¹Ar



benzene

SN¹Ar

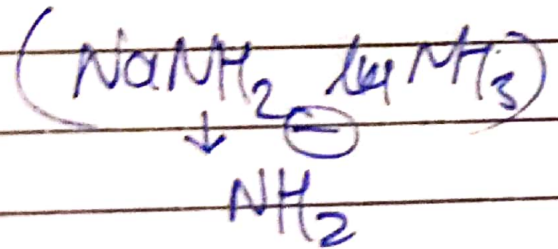


*

1st step dimethyl → 2nd

*

strong base



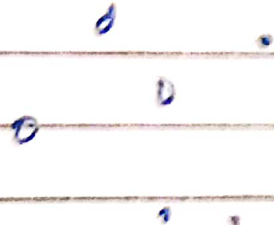
Solid state chem.

Matter

Solid

liquid

gas



FOA

INT

H-bond

FOA

↓
wonder
wasal

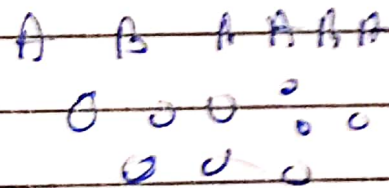
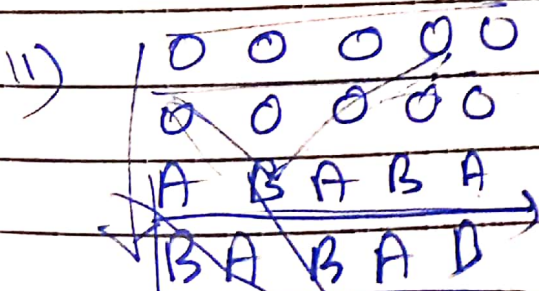
Crystalline Solid

Non Crystalline



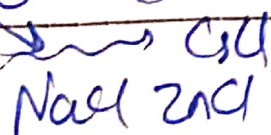
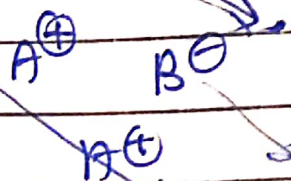
i) True solid →

j) Pseudo-solid



iii) ~~Amorphous solid~~

isotropic

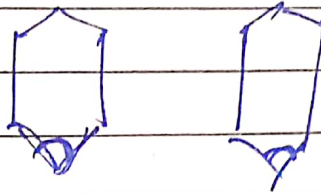


Remark

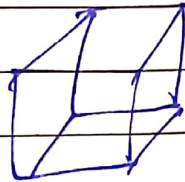
Teacher's Sign.

Crystallography law

(i) interfacial angle \rightarrow same
NaCl



(ii) Law of symmetry of crystal - (7)



sc - sy element

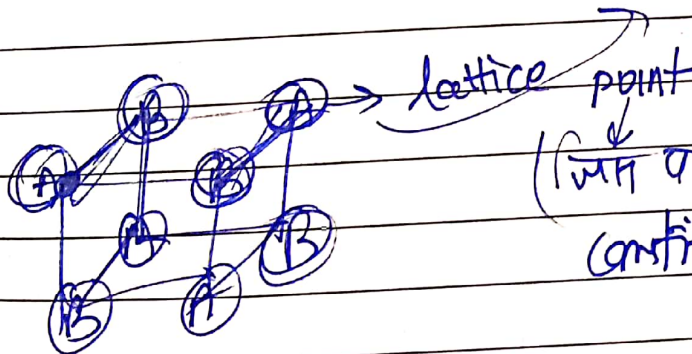
NaCl

(23)

(iii) Rational indices

Crystal

Crystal lattice



(point or ion / constituent particle)

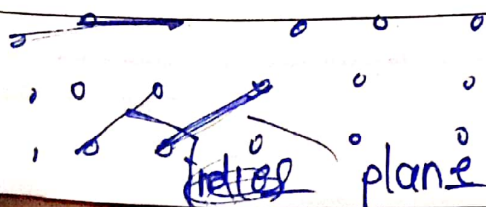
unit cell

NaCl

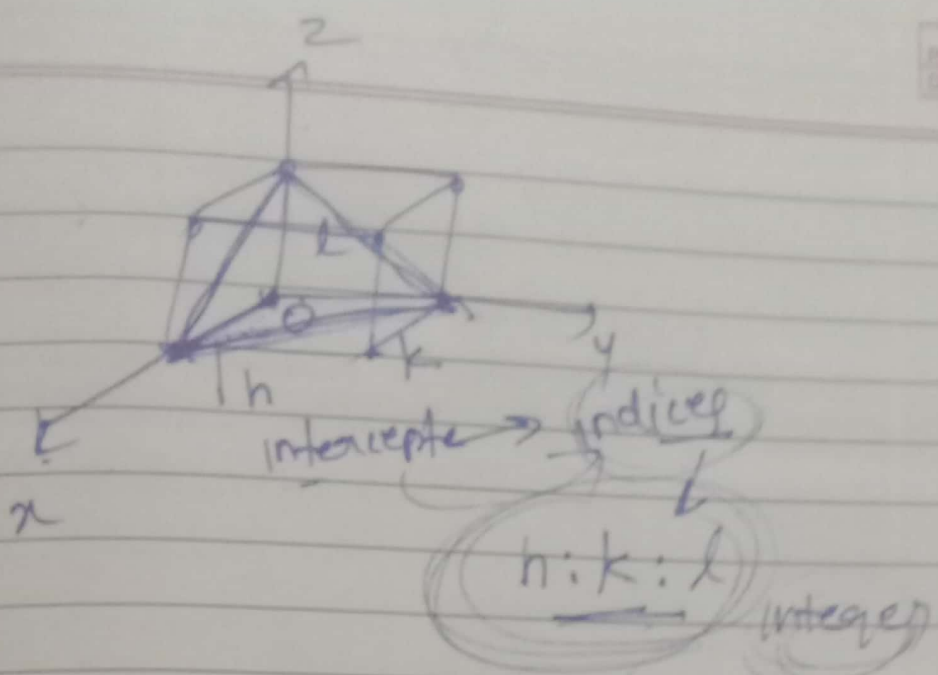
ZnS

Na⁺ Cl⁻

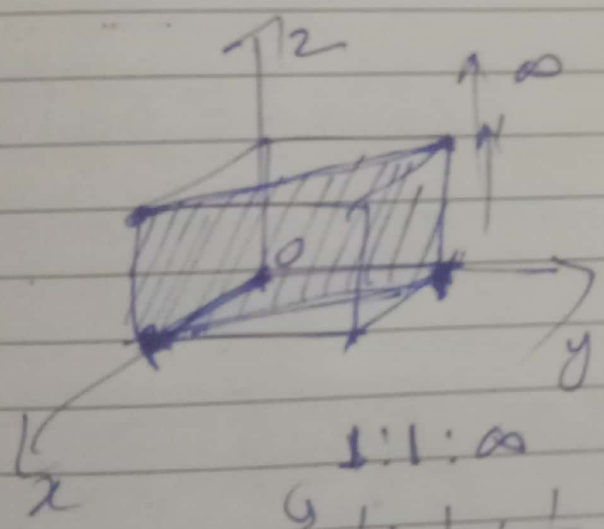
Zn²⁺ S²⁻



शिक्षक के हस्ताक्षर : _____

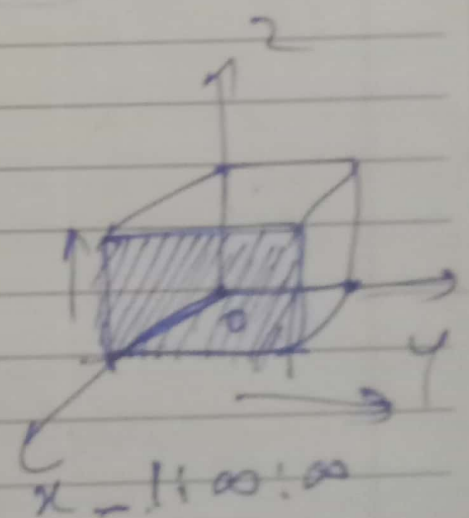


weber indices ⇒ 1:1:1
↓
Miller → 1:1:1
→ (1:1:1)



1:1:∞
↓
1:1:∞

1:1:0 = (110)

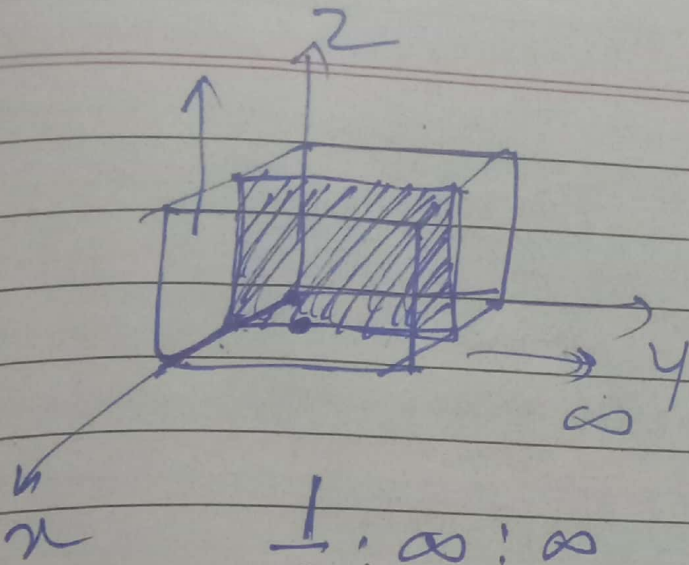


1:∞:∞
↓
Miller 1:∞:∞

1:0:0

(100)

शिक्षक के हस्ताक्षर :



$$\frac{1}{2} : \infty : \infty$$

$$2 : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty}$$

$$2 : 0 : 0$$

$$(200)$$

$$(6a \ 3b \ 2c)$$

$$\frac{1}{6} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2}$$

$$6 \times \frac{1}{6} : \frac{6}{3} : \frac{6}{2}$$

$$1 : 2 : 3 = (123)$$

$$(i) \ 1a : 1b : 1c$$

$$1 : 1 : 1$$

$$(111)$$

$$(ii) \ 2a : 1b : 2c$$

$$2 : 1 : 2$$

$$\frac{1}{2} : \frac{1}{1} : \frac{1}{2}$$

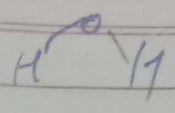
$$2 \times \frac{1}{2} : \frac{2}{1} : \frac{2}{2}$$

$$1 : 2 : 1$$

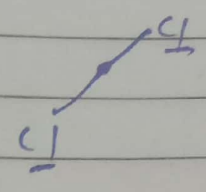
$$(121)$$

Symmetry elements

- sy. elements
- E
- Sym. plane (σ)
- (centro. sym. i)
- Sym axis C_n
- Rotatn reflectn ($C\sigma$)

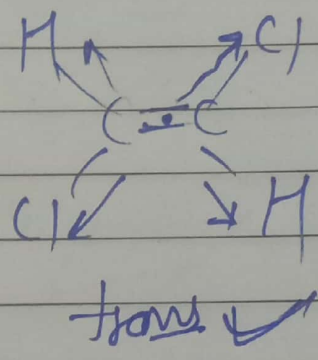
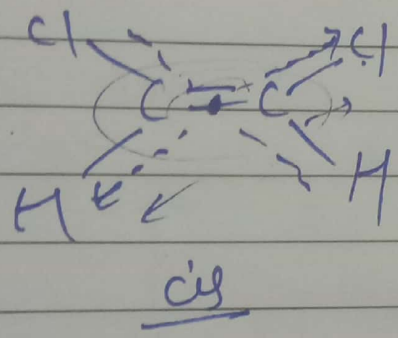


Sym operatn
no change

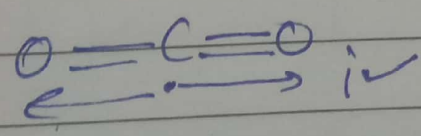
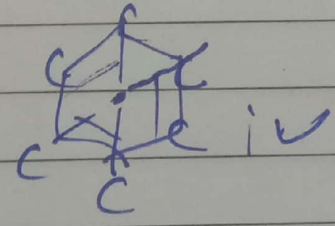


① Centre of symmetry \Rightarrow

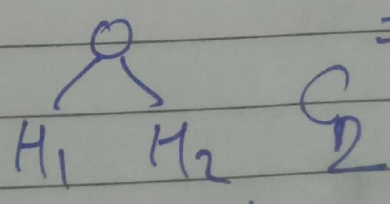
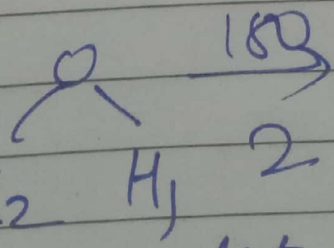
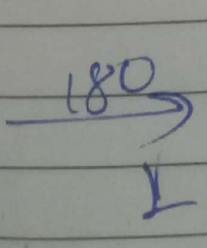
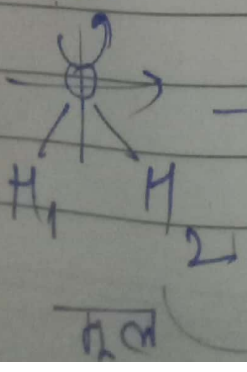
group theory



CO_2

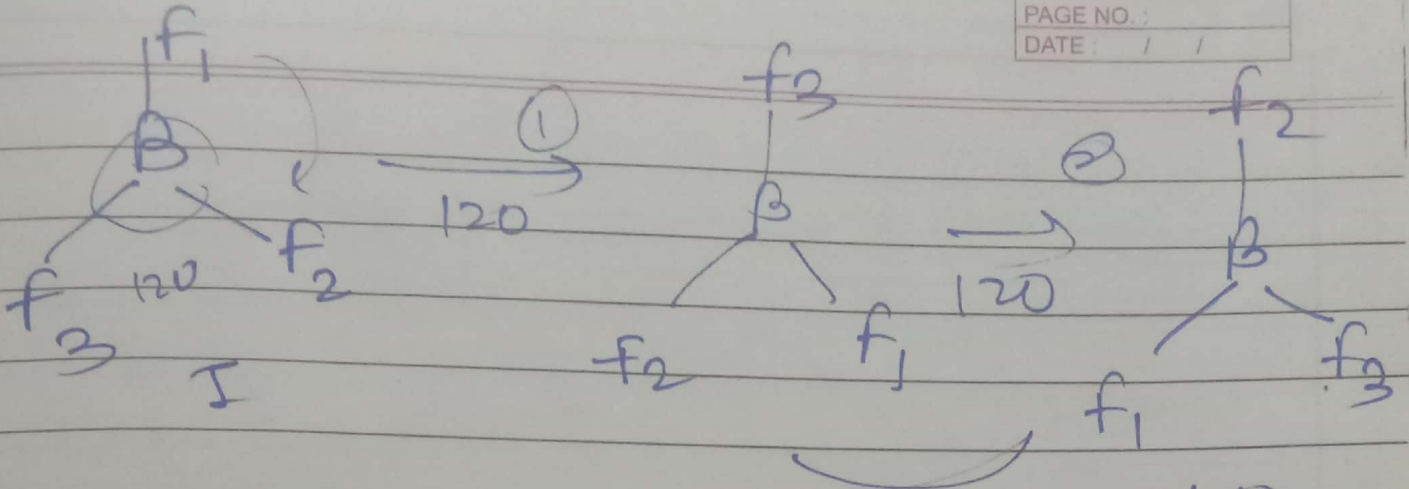


② Axis of symmetry $\Rightarrow \frac{360}{n} = 180 \Rightarrow \frac{360}{180} = 2$

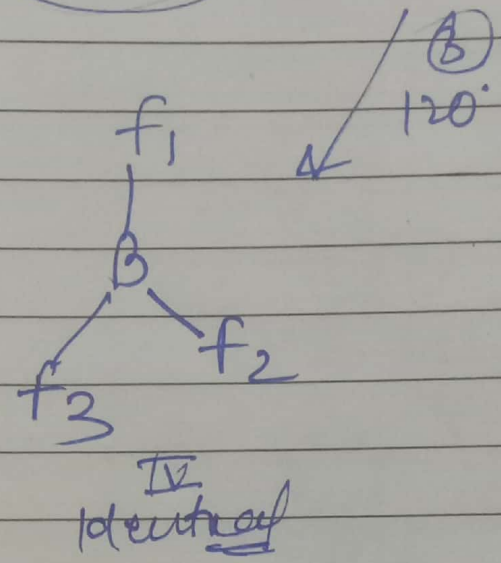


equivalent
struct

identical
शिक्षक के हस्ताक्षर : STN

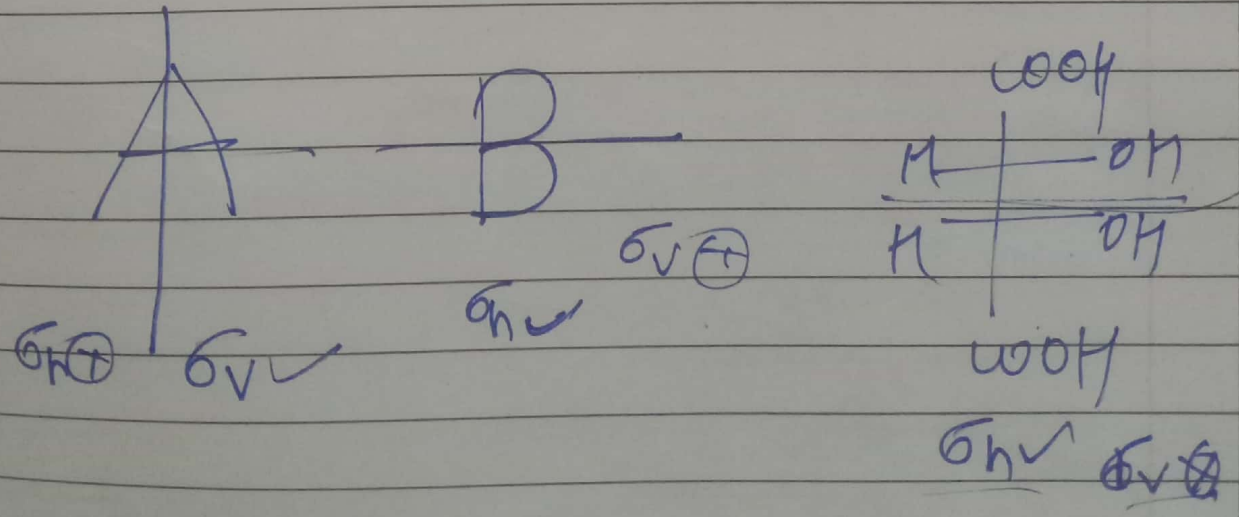
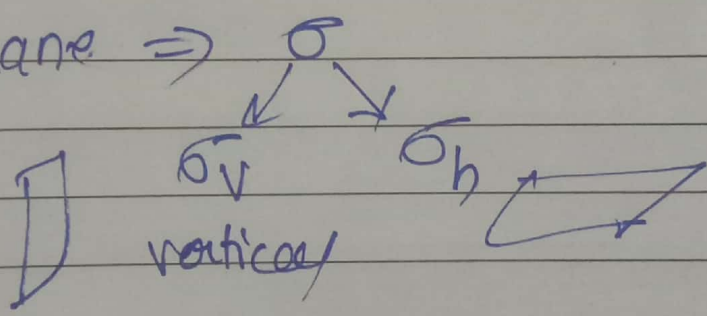


C_3 only
 $\frac{360}{120} = 3$



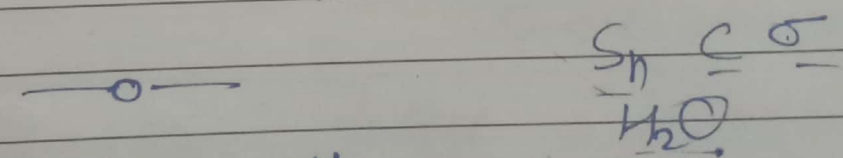
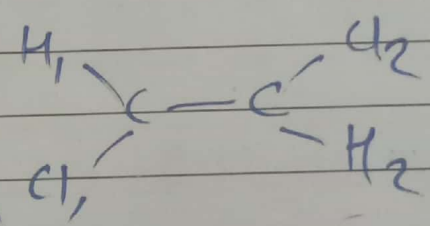
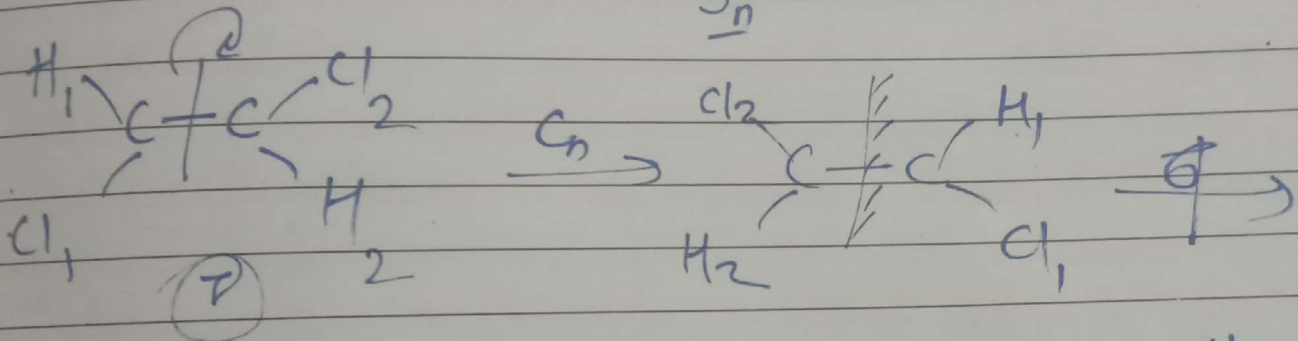
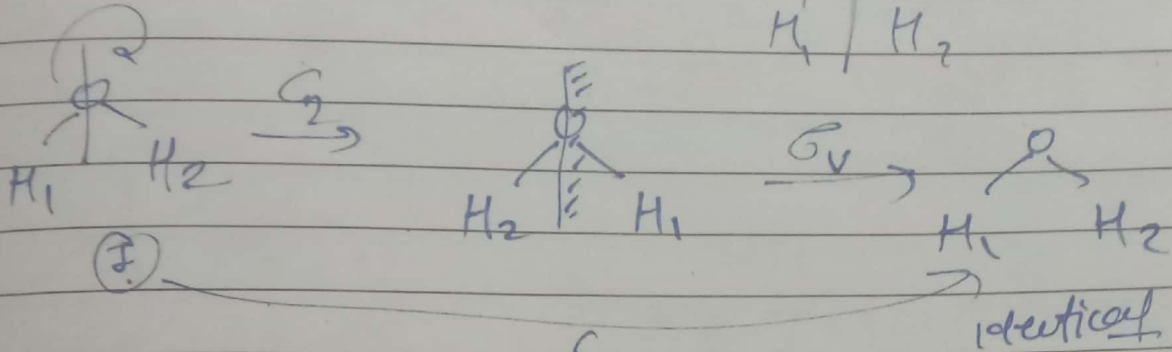
3

Sym. plane \Rightarrow

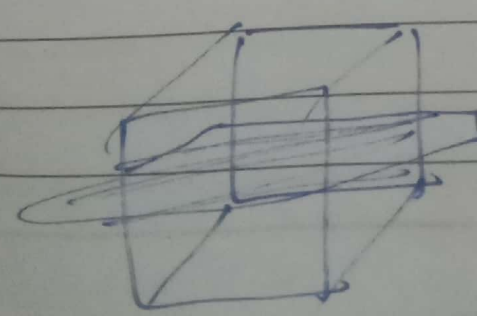
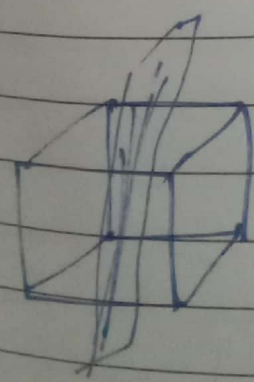


(u) Improper axis of symmetry (S_n)
(Rotation + Reflection symmetry)

$(S_p = C_p + \sigma)$



Cubic cell



(1) plane sym. \Rightarrow (9)

शिक्षक के हस्ताक्षर :

② Axis Symm. →

C_6

$$\frac{360}{\theta} = n$$

$$\frac{360}{60} = \underline{6}$$

C_4

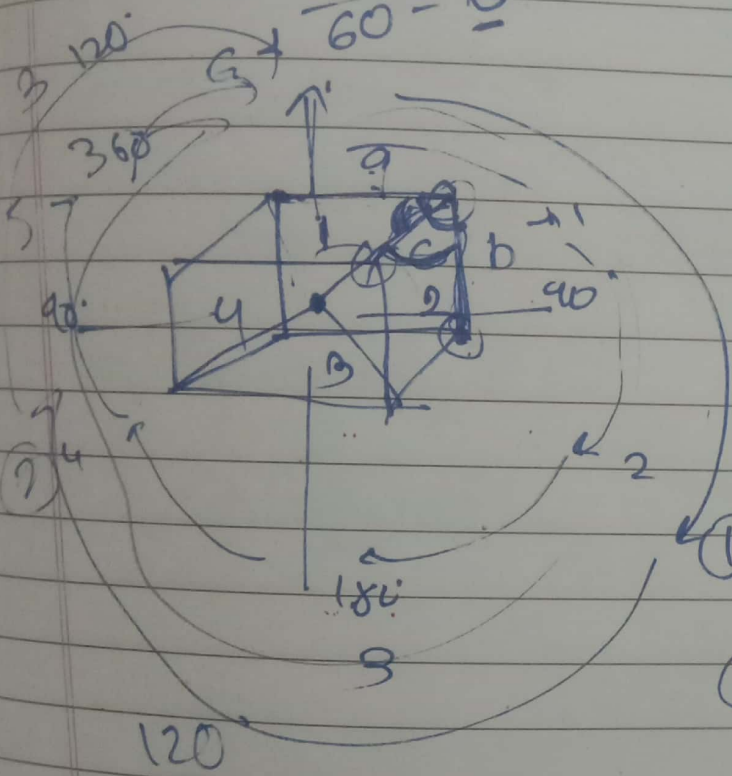
$$\frac{360}{\theta} = 4$$

$$\frac{360}{4} = 90^\circ$$

C_3

$$\frac{360}{\theta} = 3$$

$$\frac{360}{3} = 120^\circ$$



$a=b=c$
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

total = $6 + 4 + 3 = 13$

③ i centre of sym = 1

Crystal

$9 + 1 + 13 = 23$ (imp)

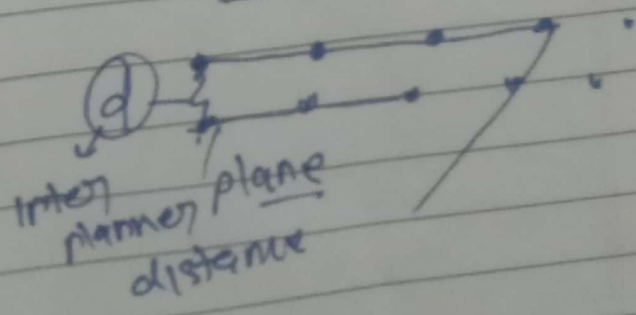
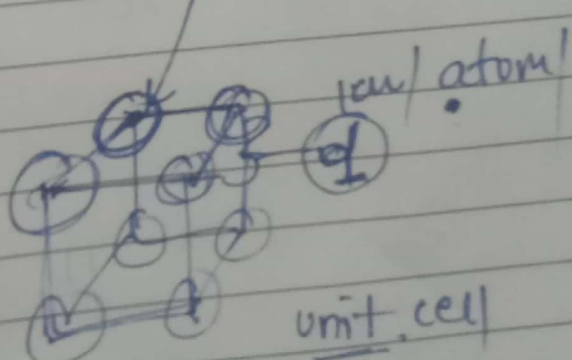
Simple cubic cell

bravais lattice → ⑭ cubecell
⑦ fcc BCC

(7) type

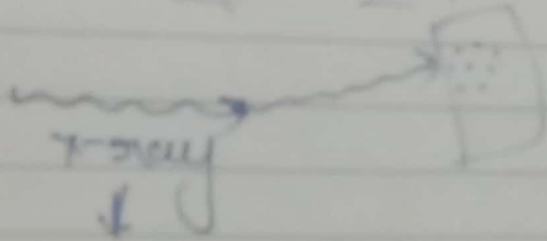
cubic	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
hexagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$
<u>Triclinic</u>	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

lattice point / lattice plane



शिक्षक के हस्ताक्षर : _____

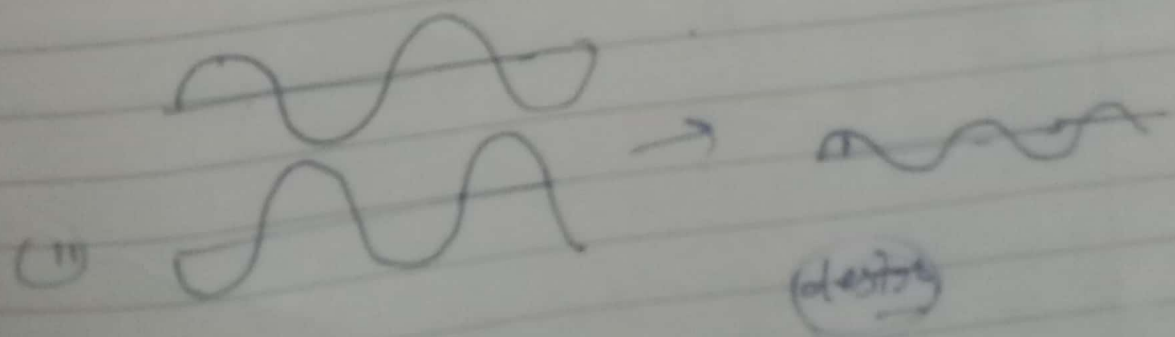
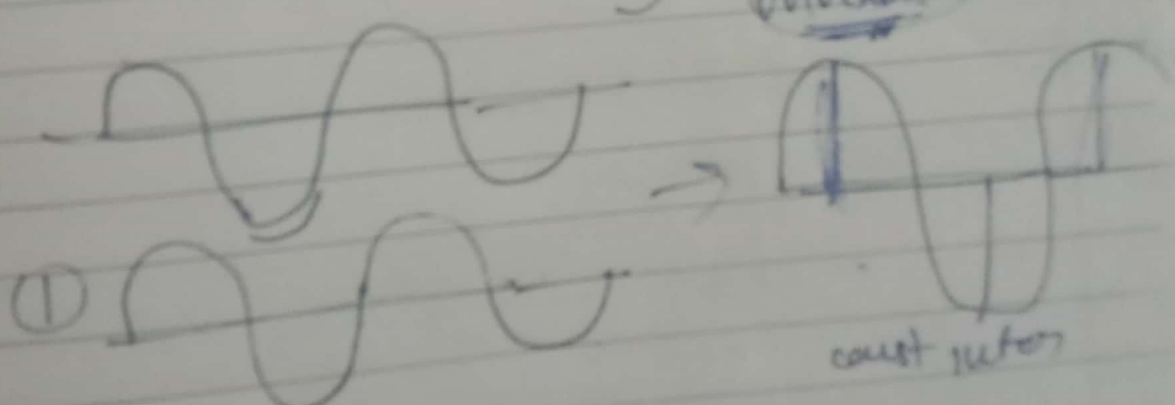
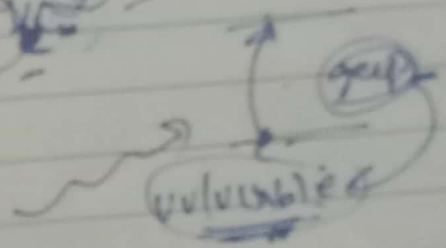
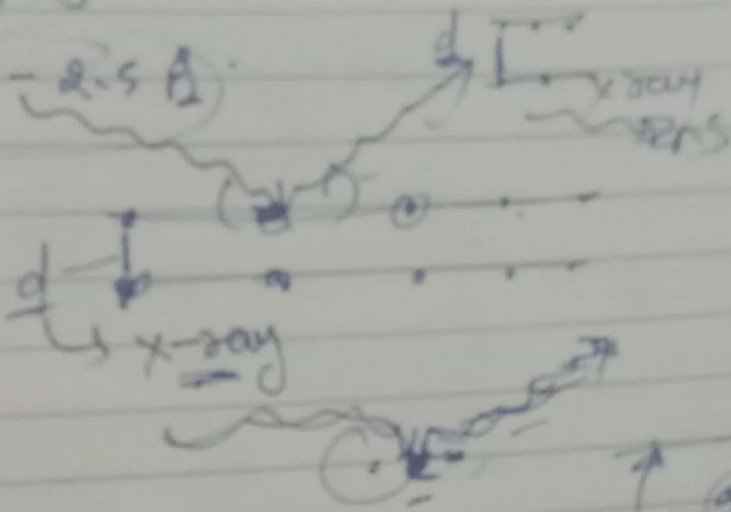
X-ray diffraction

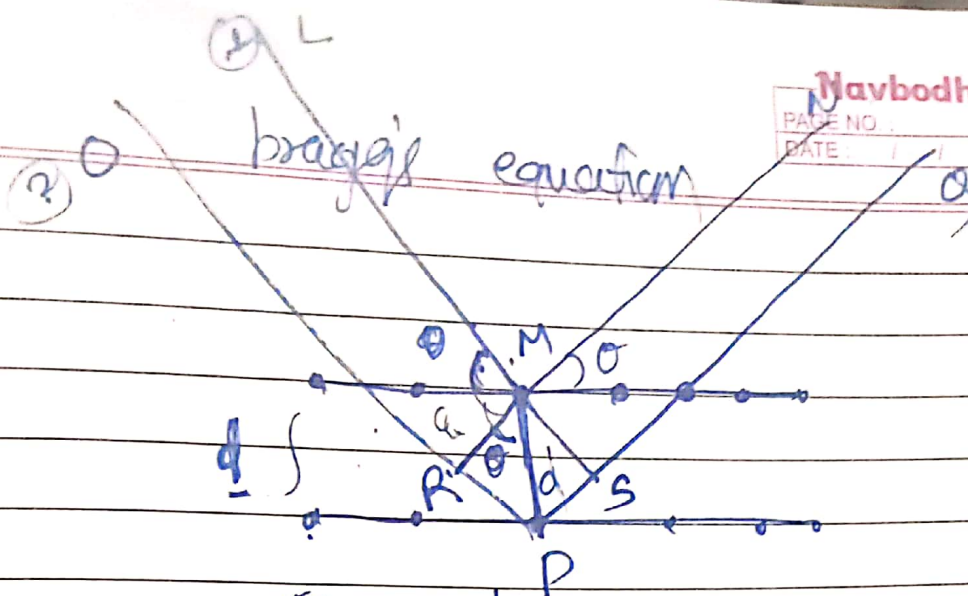


NaCl

CCl₄ 2nd

0.5 - 2.5 Å





$n\lambda = d \sin \theta$ path diff

$LM = OR, MN = SQ$

path diff = $OR + RP + PS + SQ - LM - MN$
 $= (OR + RP + PS + SQ) - LM - MN$

($\because RP = PS$)

$= LM + RP + PS + MN - LM - MN$

path diff = $RP + PS$

$\sin \theta = \frac{PS}{MP}$ $\therefore \frac{RP}{MP} = \frac{RP}{d}$

$RP = d \sin \theta$

$RP = PS = d \sin \theta$

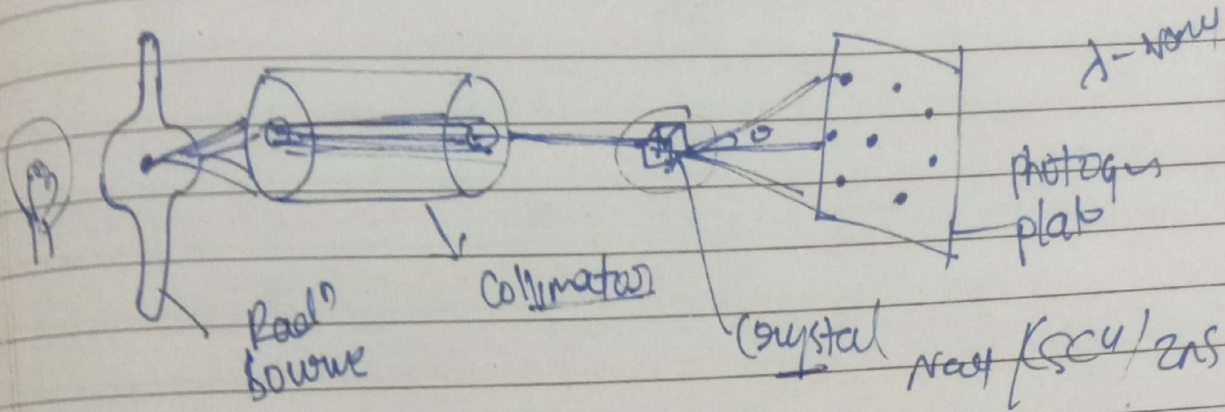
path diff = $d \sin \theta + d \sin \theta$

$n\lambda = 2d \sin \theta$

शिक्षक के हस्ताक्षर:

B.Sc.-I

① laue's method



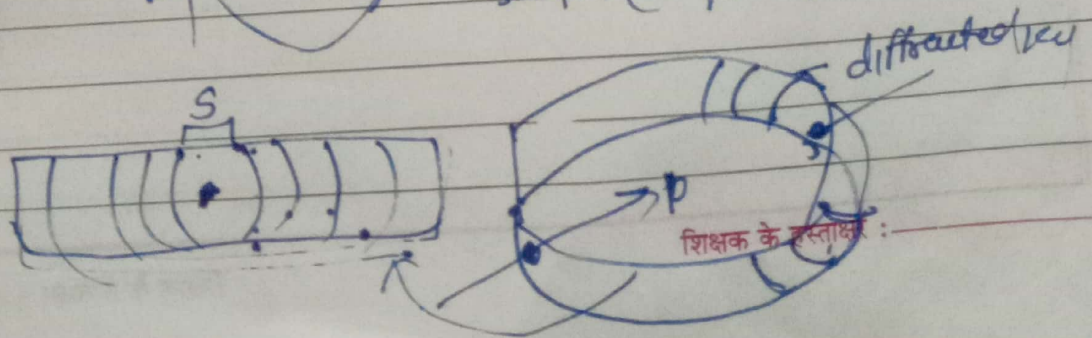
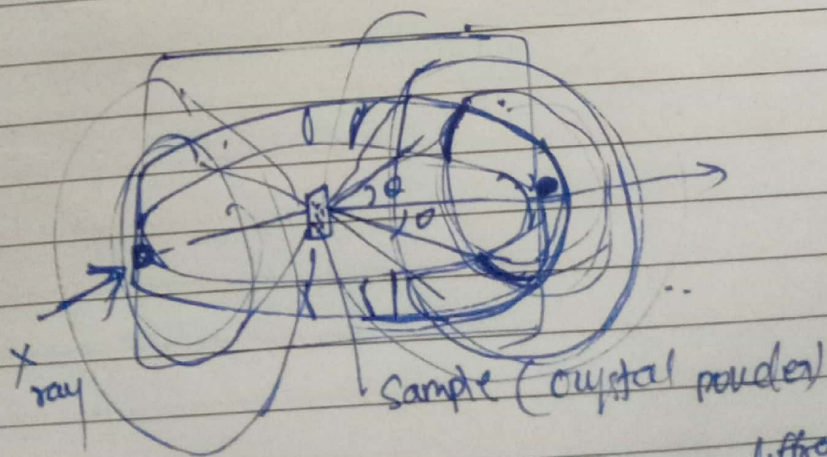
X-ray diffraction

- ① λ 0.2 Å - 2 Å @ fixed
- ② single crystal (1x1x1 mm)

Powder / Debye-Scherrer

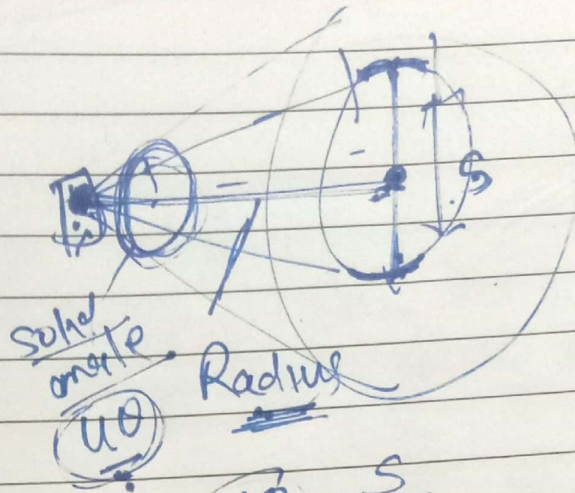
* crystal → powder form ke camera - D-Scherrer

@ fixed
@ fixed



★

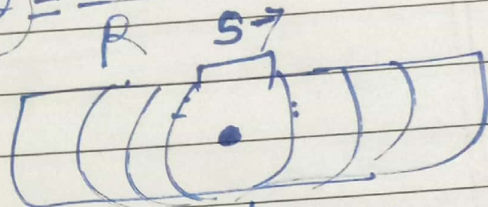
useful



Radius

$$\theta = \frac{S}{R}$$

Radius



radian \rightarrow degree

$$\theta = \frac{S}{R} \times \frac{180}{\pi}$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\theta = \frac{S}{R} \times \frac{180}{224}$$

$$\theta = \frac{S}{R}$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Crystal
sheet.