

GOVERNMENT GENERAL DEGREE COLLEGE  
RANIBANDH, BANKURA, 722135

# STUDY MATERIAL

ON  
PHYSICAL CHEMISTRY

COURSE TITLE: STATES OF MATTER & CHEMICAL KINETICS

COURSE ID: UG/CHEM/203/GE-2

SEMESTER-II

UNIT: CHEMICAL KINETICS (রাসায়নিক গতিবিদ্যা)

By

Dr. Atanu Mahata

Assistant Professor (W.B.E.S.)

Department of Chemistry

Government General Degree College at Ranibandh

V/P.O: Rautara, Dist-Bankura, PIN: 722135

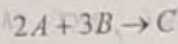
# CHEMICAL KINETICS

Introduction: রসায়নের যে শাখায় রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার বা বেগ, বিক্রিয়ার গতিপথ বা জিন্যাকৌশল ইত্যাদি বিষয় সম্বন্ধে আলোচনা করা হয় তাকে রাসায়নিক গতিবিদ্যা বলে। তাপগতিবিদ্যার শর্ত অনুযায়ী, কোনো বিক্রিয়া সংঘটিত হওয়ার সম্ভাবনা থাকলেও বিক্রিয়াটি কেন ঘটে বা কেন দ্রুত বা ধীর গতিতে ঘটে তা রাসায়নিক গতিবিদ্যা থেকে জানা যায়।

➤ বিক্রিয়ার হার: প্রতি একক সময়ে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় যে পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয় অথবা যে পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ অন্তর্হিত হয় তাকে বিক্রিয়ার হার বলে।



$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$



$$\text{Rate} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt}$$

$$\text{বিক্রিয়া হারের একক} = \frac{[\text{Reactant}]}{[\text{Time}]} = \frac{\text{mol/l}}{\text{sec}} = \text{molL}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

গ্যাসীয় হলে atm/sec

- গড় বিক্রিয়া-হার: একটি নির্দিষ্ট সময়ে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন এবং উক্ত সময়ের অনুপাতকে বিক্রিয়াটির গড় বিক্রিয়া-হার বলে।
- তাৎক্ষণিক বিক্রিয়া-হার: রাসায়নিক বিক্রিয়া চলাকালীন কোনো একটি নির্দিষ্ট মুহূর্তে ওই বিক্রিয়ায় কোনো বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্ব হ্রাস বা কোনো বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির হারকে ওই মুহূর্তে বিক্রিয়াটির তাৎক্ষণিক বিক্রিয়া-হার বলে। এটি বিক্রিয়ার প্রকৃত হার নির্দেশ করে।
- বিক্রিয়ার হার কোন কোন বিষয়ের উপর নির্ভর করে?
- (i) বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব (ii) বিক্রিয়কের প্রকৃতি (iii) তাপমাত্রা (iv) কঠিন বিক্রিয়কের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল (v) অনুঘটকের উপস্থিতি

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  এই বিক্রিয়ায়  $NH_3$  উৎপন্ন হওয়ার হার  $9.6 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{sec}^{-1}$  হলে  $N_2$  ও  $H_2$ -এর সাপেক্ষে বিক্রিয়ার হার কত হবে?

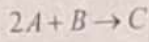
$$-\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = +\frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt}$$

$$-\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2} \times 9.6 \times 10^{-3} = 4.8 \times 10^{-3}$$

$$-\frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \times 9.6 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2} \times 3 \times 9.6 \times 10^{-3} = 14.4 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

- বিক্রিয়ার হার সমীকরণ: পরীক্ষালব্ধ ফলাফলের ভিত্তিতে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হারকে বিক্রিয়ায় উপস্থিত বিক্রিয়কের মোলার গাঢ়ত্ব সাপেক্ষে প্রকাশ করার রীতিকেই বিক্রিয়া হার সমীকরণ বলে।



- ধরি, B-এর গাঢ়ত্ব স্থির রেখে A-এর গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করলে বিক্রিয়ার হার 4 গুণ হয়। আবার, A-এর গাঢ়ত্ব স্থির রেখে B-এর গাঢ়ত্ব দ্বিগুণ করলে বিক্রিয়ার হার 2 গুণ হয়।

বিক্রিয়াটির হার সমীকরণ:

$$r = K [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \dots\dots\dots (i)$$

$$4r = K [2A]^{\alpha} [B]^{\beta} \dots\dots\dots (ii)$$

$$2r = K [A]^{\alpha} [2B]^{\beta} \dots\dots\dots (iii)$$

$$(ii) \div (i)$$

$$4 = [2]^{\alpha}$$

$$\text{or } 2^2 = 2^{\alpha}$$

$$\text{or } \alpha = 2$$

$$\text{similarly } , (iii) \div (i)$$

$$2 = 2$$

$$\text{or } \beta = 1$$

- বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক: একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় বিক্রিয়কগুলির একক গাঢ়ত্বে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিক্রিয়া-হারকে ওই তাপমাত্রায় উক্ত বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক বলে।

➤ হার ধ্রুবকের বৈশিষ্ট্য:

- (i) কোনো বিক্রিয়ায় হার ধ্রুবকের মান বেশী বা কম হলে বিক্রিয়ার বেগ বেশি বা কম হয়।  
(ii) স্থির তাপমাত্রায় কোনো বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না।

(iii) তাপমাত্রার পরিবর্তনে বিক্রয়ার হার ধ্রুবকের মান পরিবর্তিত হয়।

➤ বিক্রয়ার ক্রম: রাসায়নিক বিক্রয়ার পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়া হার সমীকরণে বিক্রিয়ক সমূহের গাঢ়ত্বের ঘাতসমূহের সমষ্টিকে ওই বিক্রয়ার ক্রম বলে।

$$\text{বিক্রয়ার হার} = K[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \quad \text{ক্রম} = \alpha + \beta + \gamma$$

➤ বৈশিষ্ট্য:

(i) এটি একটি পরীক্ষালব্ধ রাশি। (ii) এর মান ধনাত্মক, ঋণাত্মক, শূন্য, পূর্ণসংখ্যা বা ভগ্নাংশ হতে পারে।

(iii) ক্রম বিক্রয়ার বৈশিষ্ট্য বহন করে।

➤ মৌলিক বিক্রিয়া: যে বিক্রিয়া একটি মাত্র ধাপে সম্পন্ন হয় তাকে মৌলিক বিক্রিয়া বলে। এই বিক্রয়ার ক্রম ও আণবিকতা একই হয়।

$$\text{ধরি একটি বিক্রয়ার হার} = K[A][B]^{\frac{1}{2}}$$

ক্রম =  $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$  কিন্তু মৌলিকতা  $\frac{3}{2}$  হয় না, তাই এটি মৌলিক বিক্রিয়া নয়।

➤ আণবিকতা: কোনো মৌলিক বিক্রিয়া সংঘটনের জন্য সর্বনিম্ন যত সংখ্যক বিক্রিয়ক অণু পরমাণু বা আয়ন বিক্রয়ার অংশগ্রহণ করে সেই সংখ্যাকে ওই বিক্রয়ার আণবিকতা বলে।

বৈশিষ্ট্য: (i) এটি তাত্ত্বিক রাশি। (ii) এটি সর্বদা ধনাত্মক ও পূর্ণসংখ্যা হয়। (iii) এটি চাপ, তাপমাত্রা বা গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভর করে না।

Q. 3-এর অধিক আণবিকতা বিশিষ্ট মৌলিক বিক্রিয়া প্রায় নেই বললেই চলে কেন?

➤ শূন্য ক্রম বিক্রিয়া: যে বিক্রয়ার হার বিক্রিয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভর করে না, তাকে শূন্য ক্রম বিক্রিয়া বলে। এটি অনেকগুলি ধাপে সম্পন্ন হয়।

যেমন: অ্যাসিডের উপস্থিতিতে অ্যাসিটোনের আয়োডিনেশন বিক্রিয়া।

সমাকলিত রূপ:



বিক্রিয়া শুরু হওয়ার 't' সময় পরে বিক্রিয়কের গাঢ়ত্ব [a] হলে হার  $-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^0 = K$

(K = হার ধ্রুবক)

$-d[A] = Kdt$ , On integration

$$-\int d[A] = K \int dt$$

$$-[A] = Kt + z(\text{Cons tan } t)$$

when  $t=0$ , then  $[A]=[A]_0$

$$-[A] = Kt + [A]_0$$

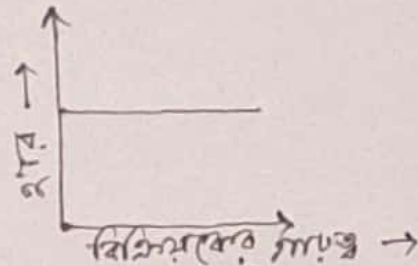
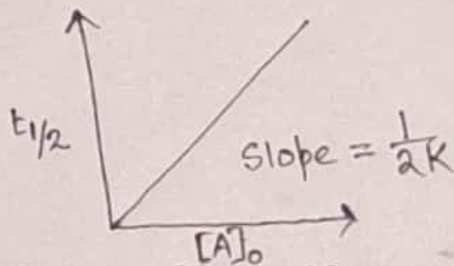
$$\text{So, } K = \frac{[A]_0 - [A]}{t} \dots\dots(i)$$

- অর্ধায়ু: When  $t = t_{1/2}$ , then  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$  Now, from (i),  $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2K}$

শূন্য ক্রম বিক্রয়ার অর্ধায়ু বিক্রয়কের প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভরশীল।

- যদি কোনো শূন্য ক্রম বিক্রয়া শেষ হতে 't' সময় লাগে তাহলে ওই সময়ে বিক্রয়কের গাঢ়ত্ব হবে শূন্য বা  $[A] = 0$ . এখন (i) নং সমীকরণ থেকে,  $t = \frac{[A]_0}{K}$  কাজেই শূন্য ক্রম বিক্রয়া একটি নির্দিষ্ট সময়ে সম্পূর্ণ হয়।

- Graphical Representations:



➤ প্রথম ক্রম বিক্রয়া: যে বিক্রয়ার হার বিক্রয়কের গাঢ়ত্বের প্রথম ঘাতের সমানুপাতিক তাকে প্রথম ক্রম বিক্রয়া বলে।

ধরি, বিক্রয়া শুরু হওয়ার মুহূর্তে  $[A]$ -এর গাঢ়ত্ব = a এবং 't' সময় পরে  $[A]$ -এর গাঢ়ত্ব 'x' পরিমাণ হ্রাস পায়।

	A	→	বিক্রয়াজাত
t=0	a		0
t=t	a-x		x

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]$$

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

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

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

$$-\ln(a-x) = Kt + z \dots (i)$$

$$\text{when, } t = 0, x = 0$$

$$-\ln a = z$$

$$\text{from (i), } \ln(a-x) = Kt - \ln a$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} \dots \dots \dots (ii)$$

- অর্ধায়ু: When  $t = t_{\frac{1}{2}}, x = \frac{a}{2}$  Now, from (ii),  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0.693}{K}$

অর্থাৎ প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধজীবনকাল বিক্রিয়াকের প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভরশীল নয়।

- দেখাও যে প্রথম ক্রম বিক্রিয়া সম্পন্ন হতে অসীম সময়ের প্রয়োজন।

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

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

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

$$(a-x) = ae^{-Kt}$$

বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হওয়ার অর্থ হল,

$$x = a$$

$$0 = a \times e^{-Kt}$$

$$a \neq 0$$

so,  $e^{-Kt} = 0$  এটি সম্ভব যখন  $t = \infty$

- Graphical Representations:

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

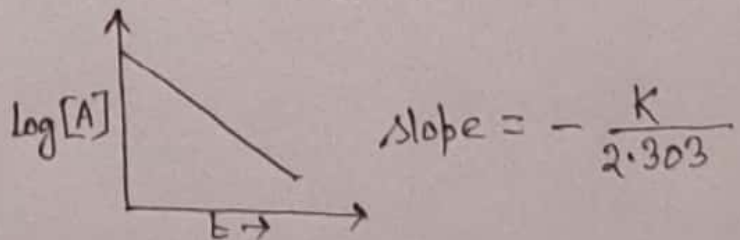
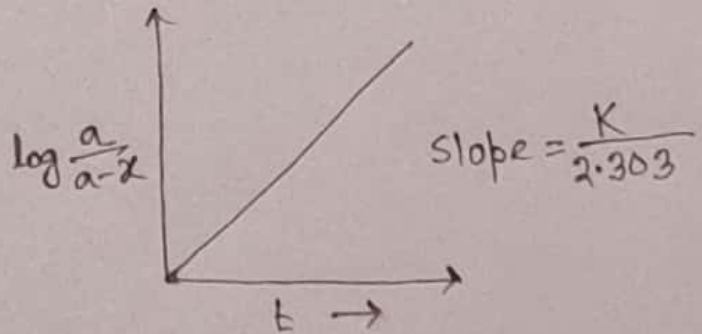
$$\log \frac{a}{(a-x)} = \frac{Kt}{2.303}$$

$$\text{let } a = [A]_0$$

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

$$\log \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{Kt}{2.303}$$

$$\log [A] = \log [A]_0 - \frac{Kt}{2.303}$$



Q. একটি প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার 75% 1-ঘণ্টায় সম্পন্ন হয়। বিক্রিয়াটির অর্ধায়ু গণনা করো।

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

$$K = \frac{1}{60} \ln \frac{100}{100-75}$$

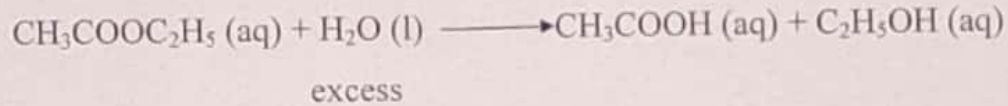
$$K = 0.0291 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{K} = \frac{0.693}{0.0291} = 30 \text{ min}$$

➤ ছন্দা প্রথম ক্রম বিক্রিয়া:

দ্রবনে সংঘটিত এমন কিছু রাসায়নিক বিক্রিয়া আছে যেগুলিতে একাধিক বিক্রিয়ক অংশগ্রহণ করলেও বিক্রিয়ার হার কেবলমাত্র একটি বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভরশীল। এরূপ বিক্রিয়াকে ছন্দা প্রথম ক্রম বিক্রিয়া বলে।

যেমন: আঙ্গলিক মাধ্যমে সূক্রোজের আঙ্গলিশ্লেষণ



আপাতদৃষ্টিতে বিক্রিয়ার হার হবে =  $K_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$

কিন্তু পরীক্ষালব্ধ হার হল =  $K[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$

$\text{H}_2\text{O}$ -এর গাঢ়ত্ব ইথাইল অ্যাসিটেটের থেকে বেশি, তাই এই বিক্রিয়ায়  $\text{H}_2\text{O}$ -এর পরিবর্তন অতি নগন্য অর্থাৎ  $[\text{H}_2\text{O}]$ -এর মান প্রায় স্থির থাকে।

➤ বিক্রিয়ার হারের ওপর তাপমাত্রার প্রভাব:

তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে বিক্রিয়ক অণুগুলির শক্তি বৃদ্ধি পায় অর্থাৎ বিক্রিয়ক অণুগুলি দ্রুত সক্রিয়করণ শক্তিতে পৌঁছাতে পারে। এর ফলে সক্রিয়করণ শক্তিসম্পন্ন অণুগুলির মধ্যে সংঘর্ষ ঘটে ও বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি পায়। দেখা গেছে প্রতি তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে অধিকাংশ আমান্ড বিক্রিয়ার হার প্রায় দ্বিগুণ বৃদ্ধি পায়।

আরহেনিয়াসের মতে,  $K = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$

$K$  = বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক,  $T$  = পরম তাপমাত্রা,  $E_a$  = সক্রিয়করণ শক্তি  $A$  = কম্পাঙ্ক গুণাঙ্ক

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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

$$\log K = \log A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

$$\log K_1 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_1}$$

$$\log K_2 = \log A - \frac{E_a}{2.303RT_2}$$

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a}{2.303} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

➤ সক্রিয়করণ শক্তি: বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলি তাদের গড় গতিশক্তির অধিক সর্বনিম্ন যে অতিরিক্ত পরিমাণ শক্তি অর্জন করে সক্রিয় হয়ে ওঠে ও বিক্রিয়াসাধনে সক্ষম হয় তাকে সক্রিয়করণ শক্তি বলে।

সক্রিয়করণ শক্তি = সূচনা শক্তি - বিক্রিয়া অণুগুলির গড় শক্তি

➤ বিক্রিয়া হারের সংঘর্ষ তত্ত্ব:

(i) রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটানোর জন্য বিক্রিয়া অণুগুলিকে পরস্পরের সঙ্গে সংঘর্ষে লিপ্ত হওয়া প্রয়োজন।

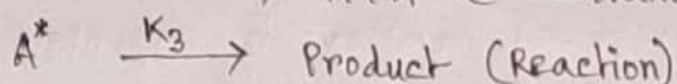
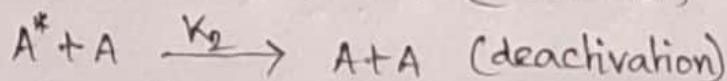
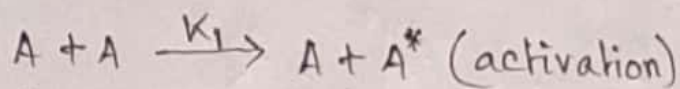
(ii) প্রতিটি সংঘর্ষই বিক্রিয়া ঘটাতে সমর্থ হয় না। মোট সংঘর্ষ সংখ্যার সামান্য একটি ভগ্নাংশ বিক্রিয়া ঘটাতে সমর্থ হয়।

(iii) কার্যকরী সংঘর্ষ ঘটাবার জন্য বিক্রিয়ক অণুগুলিকে একটি ন্যূনতম শক্তি অর্জন করে এক বিশেষ উচ্চতর শক্তিস্তরে উন্নীত হতে হয়। এই শক্তিকে সূচনা শক্তি বলে।



## Lindemann Theory:

Mechanism of unimolecular reaction can't be given by simple collision theory as simple collision involves two molecules in r.d.s. step and makes the reaction bimolecular. Lindemann proposed that molecules get activated by collision, and although two molecules take part in collision process, overall order = 1.



$$\text{Rate} = K_3 [A^*]$$

Applying steady state theory i.e.  $\frac{d[A^*]}{dt} = 0$

$$\therefore K_1 [A]^2 - K_2 [A][A^*] - K_3 [A^*] = 0$$

$$\therefore [A^*] = \frac{K_1 [A]^2}{K_3 + K_2 [A]}$$

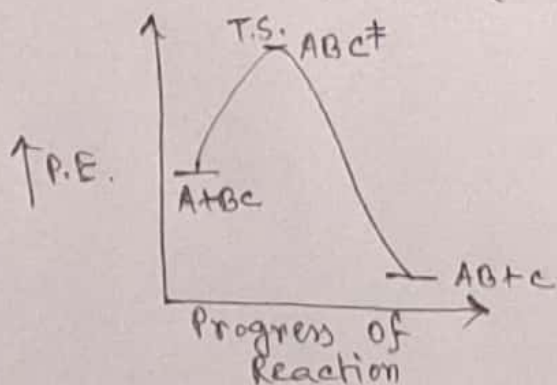
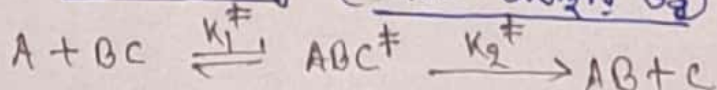
$$\text{Rate} = \frac{K_1 K_3 [A]^2}{K_3 + K_2 [A]}$$

At high pressure,  $K_2 [A] \gg K_3$

$$\therefore \text{Rate} = \frac{K_1 K_3 [A]^2}{K_2 [A]} = K [A]$$

so, the reaction is unimolecular.

## \* Transition State Theory (अन्तःस्थ अवस्था)



T.S.  $\rightarrow$  Transition State

P.E.  $\rightarrow$  Potential Energy

$K_1^\ddagger \rightarrow$  equilibrium const.

$K_2^\ddagger \rightarrow$  Rate constant.

$$\text{Rate const. (} k_r \text{)} = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger \quad \text{or, } K^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$$\text{or, } K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

$\Delta H^\ddagger \rightarrow$  Enthalpy of Activation

$\Delta S^\ddagger \rightarrow$  Entropy of Activation

$$\therefore k_r = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

- Formation of activated complex is important than collision between two molecules.
- This theory explains the mechanism of a reaction.