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: KINETIC THEORY OF GASES AND REAL GASES

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

Scanned with CamScanner

* গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব:

i) প্রতিটি গ্যাস অসংখ্য ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কণার সমন্বয়ে গঠিত, এদের অনু বলে।

ii) গ্যাস অনুগুলির মধ্যেকার সংঘর্ষ সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক অর্থাৎ ভরবেগ সংরক্ষিত থাকে।

iii) গ্যাস অনুর গড় গতিশক্তি পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক।

iv) গ্যাস অনুগুলির মধ্যে কোনো আকর্ষন বা বিকর্ষন বল ক্রিয়া করে না।

v) পাত্রের আয়তনের তুলনায় গ্যাস অনুগুলির আয়তন খুবই নগন্য অর্থাৎ অনুগুলিকে বিন্দুরূপে কল্পনা করা হয়।

* চাপ ও উষ্ণতা:

কোনো গ্যাসকে আবদ্ধ পাত্রে রাখলে এটি পাত্রের দেওয়ালের একক ক্ষেত্রফলে যে বল প্রয়োগ করে তাকে গ্যাসের চাপ বলে।

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}}$$

$$= \frac{mg}{A} = \frac{mgh}{Ah} = \frac{mgh}{V}$$

$$\therefore \boxed{P = hdg}$$

$$P = 76\ cm \times 13.6\ gm/cm^3 \times 980\ cm/s^2$$

$$= 1.013 \times 10^6\ Dyne/cm^2$$

$$1\ atm = 1.013 \times 10^5\ N/m^2 = 1.013 \times 10^5\ Pa$$

$$1\ torr = 1\ mm\ Hg$$

$$1\ atm = 760\ torr = 1.013\ bar$$

গ্যাস অনুগুলির মধ্যেকার তাপশক্তির বাহ্যিক প্রকাশ হল গ্যাসের উষ্ণতা।

$$T = (273 + t)K$$

Scanned with CamScanner

* গ্যাস অনুগুলির পারস্পরিক সংঘর্ষ: Binary Collision

ধরি, পরস্পর বিক্রিয়া করে না, দুই এবং গোলকাকার গ্যাস অনুর ব্যাস = σ, ব্যাসার্ধ = r ($\sigma = 2r$), দুটি অনু পরস্পরকে স্পর্শ করে যখন তাদের মধ্যে ব্যবধান হয় 'σ',

গ্যাস অনুর গড় বেগ = C_a হলে প্রতিটি অনুর একক সময়ে অতিক্রান্ত আয়তন = $\pi\sigma^2 C_a$

একক আয়তনে অনুর সংখ্যা = N^* হলে, $\pi\sigma^2 C_a$ আয়তনে অনুর সংখ্যা = $\pi\sigma^2 C_a N^*$

সুতরাং, একক সময়ে প্রতিটি অনু দ্বারা সংঘর্ষের সংখ্যা = $\pi\sigma^2 C_a N$

এখন প্রতিটি অনুর গড় বেগের পরিবর্তে দুটি সংঘর্ষকারী অনুর কেন্দ্র বরাবর যদি গড় বেগ বিবেচনা করা হয় —

$$C_a\,(\text{আপেক্ষিক}) = \sqrt{2}\, C_a$$

সুতরাং, একক সময়ে সংঘর্ষ সংখ্যা = $Z_1 = \sqrt{2}\,\pi\sigma^2 C_a N^*$

একক সময়ে, একক আয়তনে Binary collision এর সংখ্যা

$$Z_{11} = \frac{Z_1 \times N}{2} = \frac{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 C_a N^2}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\sigma^2 C_a N^2$$

$Z \rightarrow$ সংঘর্ষ কম্পাঙ্ক

দুটি ভিন্ন অনুর ক্ষেত্রে Binary collision এর সংখ্যা

$$Z = Z_{11} + Z_{22} + Z_{12}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\sigma_1^2 N_1^{*2} C_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\pi\sigma_2^2 N_2^{*2} C_2 + \pi N_1^* N_2^* \sigma_{12}^2 \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}}$$

* গড় মুক্ত পথ (Mean Free Path):

কোনো গ্যাস অনুর দুটি ধারাবাহিক সংঘর্ষের মধ্যবর্তী অতিক্রান্ত গড় দূরত্বকে অনুটির গড় মুক্ত পথ বলে,

$$\lambda = \frac{\text{একক সময়ে একটি অনু দ্বারা অতিক্রান্ত দূরত্ব}}{\text{একক সময়ে একটি অনু দ্বারা সংঘর্ষ সংখ্যা}}$$

$$= \frac{C_a}{Z_1} = \frac{C_a}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 C_a N^*} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 N^*} \quad \left(N^* = \frac{N_A P}{RT}\right)$$

Scanned with CamScanner

অতিক্রাপন:

একটি আবদ্ধ পাত্রের সূক্ষ্ম ছিদ্রের মধ্য দিয়ে পাত্রে রাখা উচ্চচাপে কোনো গ্যাসের নির্গমন হওয়ার ঘটনাকে ছিদ্রক্রাপন বা অতিক্রাপন বলে।

অতিক্রাপনের হার $(r) \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ $M \rightarrow$ গ্যাসের আণবিক ভর

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

প্রয়োগ: অতিক্রাপনের সাহায্যে গ্যাসের ঘনত্ব, আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করা যায়। ধনিতে মার্কা গ্যাসের উপস্থিতি জানা যায়।

* ম্যাক্সওয়েলের গতিবেগ বণ্টন:

প্রতিনিয়ত সংঘর্ষের ফলে গ্যাস অনুগুলির বেগ সমান হয় না এবং বেগও স্থির থাকে না, কোনো একটি মুহূর্তে গ্যাসের মধ্যে অতি অল্প থেকে অতি উচ্চ গতিসম্পন্ন সমস্ত প্রকার অনুই থাকে, বিজ্ঞানী ম্যাক্সওয়েলের সূত্রানুযায়ী, সংঘর্ষের ফলে গ্যাসের মধ্যে অনুগুলির বেগ পরিবর্তিত হলেও স্থির উষ্ণতায় অনুগুলির বেগের বণ্টন অপরিবর্তিত থাকে।

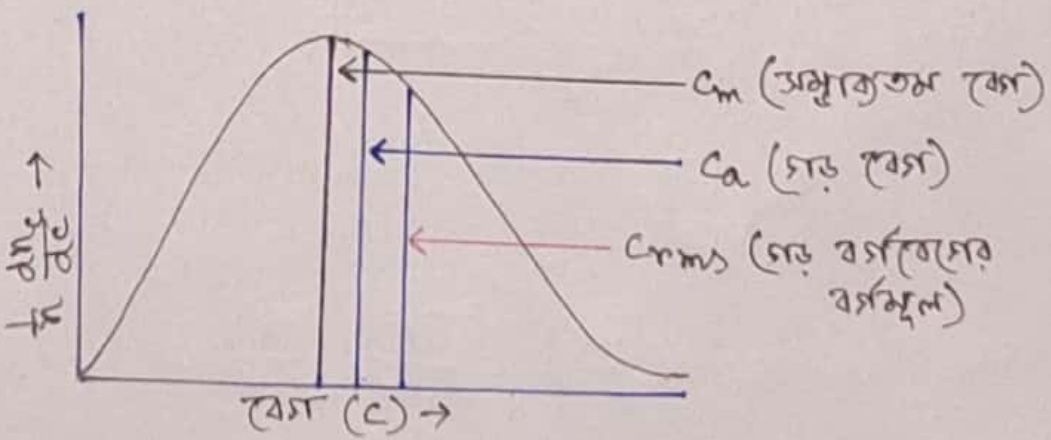
$$dn_c = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \cdot c^2 \cdot e^{-\frac{mc^2}{2KT}} dc$$

$dn_c \rightarrow$ নির্দিষ্ট উষ্ণতায় c এবং $(c+dc)$ সীমার মধ্যে বেগ-সমন্বিত অনুর সংখ্যা

$n \rightarrow$ মোট অনুর সংখ্যা

$m \rightarrow$ প্রতিটি গ্যাস অনুর ভর

$\frac{1}{n}\frac{dn_c}{dc} \rightarrow$ মোট অনুর ভগ্নাংশ



Scanned with CamScanner

বেগ (c) বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে মোট অনুর ভগ্নাংশ $\left(\frac{dn_c}{ndc}\right)$ বৃদ্ধি পায়, সর্বোচ্চ মানে পৌঁছায় এবং এরপর 'c' এর মান বৃদ্ধিতে $\frac{1}{n}\frac{dn_c}{dc}$ দ্রুত হ্রাস পায়।

সম্ভাব্যতম বেগ (c_m): স্থির উষ্ণতায় কোনো গ্যাসের সর্বাধিক সংখ্যক অনু যে বেগ লাভ করে তাকে ওই অনুগুলির সম্ভাব্যতম বেগ বলে।

$$c_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

গড় বেগ (c_a):

ধরি, n_1 সংখ্যক অনুর প্রত্যেকের বেগ $= c_1$

n_2 " " " বেগ $= c_2$

$$c_a = \frac{n_1c_1 + n_2c_2 + \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots}$$

Maxwell-এর বেগ বন্টন সূত্রানুযায়ী —

$$c_a = \frac{1}{n}\int_0^\infty c\,dn_c$$

$$= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2}\int_0^\infty c^3 e^{-\frac{mc^2}{2KT}}\,dc$$

সমাধান করে পাই —

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

গড় বর্গবেগের বর্গমূল (c_{rms})

$$c_{rms} = \sqrt{\frac{n_1c_1^2 + n_2c_2^2 + \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots}}$$

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

$$c_{rms} : c_{av} : c_m = \sqrt{\frac{3RT}{M}} : \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} : \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.22 : 1.13 : 1$$

Scanned with CamScanner

* Maxwell এর গতিশক্তি বণ্টন :-

একটি অণুর গড় গতিশক্তি $\epsilon = \frac{1}{2}mc^2$

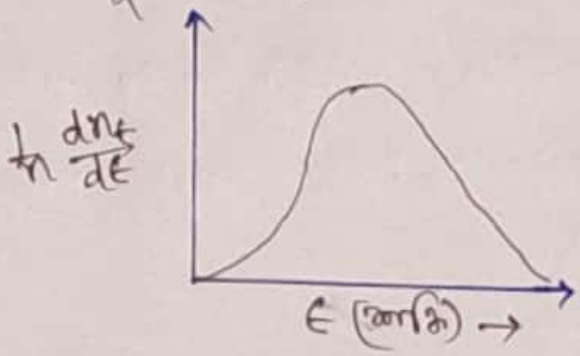
$$c = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}}$$

$$2c\,dc = \frac{2}{m}d\epsilon$$

$$dc = \frac{d\epsilon}{mc}$$

$$\therefore \frac{1}{n}\frac{dn_\epsilon}{d\epsilon} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{KT}\right)^{3/2}.\epsilon^{1/2}e^{-\epsilon/KT}$$

$dn_\epsilon \to \epsilon$ এবং $(\epsilon + d\epsilon)$ সীমার মধ্যে গতিশক্তি সমন্বিত অণুর সংখ্যা



* শক্তির সমবিভাজন নীতি :

এই নীতি অনুযায়ী, একটি অণুর মোট শক্তি বিভিন্ন স্বাধীনতার মাত্রাতে সমভাবে বণ্টিত হয়।

গ্যাসের 1 টি অণুর গড় গতিশক্তি $(E_K) = \frac{3}{2}KT$

এক পরমাণবিক গ্যাসের স্বাধীনতার মাত্রা = 3

1 টি স্বাধীনতার মাত্রার জন্য, গতিশক্তি $= \frac{1}{3} \times \frac{3}{2}KT = \frac{1}{2}KT$

চলনজনিত গতি: একটি অণুর চলনজনিত স্বাধীনতার মাত্রা তিনটি, মোট শক্তির প্রতি গড় গতিশক্তির অবদান –

$$\epsilon_{tr} = \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT$$

প্রতিটি Translational Mode এর অবদান $= \frac{1}{2}RT$

$$E_{tr} = \epsilon_{tr} \times N_A = \frac{3}{2}RT$$

Scanned with CamScanner

কম্পনগতি গতি (Vibrational Motion)

$$\epsilon_{vib} = K.E. + P.E. = \frac{1}{2}KT + \frac{1}{2}KT = KT$$

$$E_{vib} = \epsilon_{vib} \times N_A = RT$$

প্রতিটি Vibrational Mode এর অবদান = $\frac{1}{2}RT$

ঘূর্ণনগতি গতি (Rotational Motion):

রৈখিক অণুর প্রতিটি অবদান $= E_{rot} = \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT$

অ-রৈখিক মোট আণবিক গতি অবদান $= E_{rot} = \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{2}RT$

[সেহেতু, রৈখিক অণু 2টি অক্ষ বরাবর ঘোরে এবং অ-রৈখিক অণু তিনটি অক্ষ বরাবর ঘোরে।]

Q. দ্বিপরমাণুক রৈখিক এবং অরৈখিক অণুর C_p, C_v গণনা করো।

A মোট পরমাণুর সংখ্যা $(N) = 3$, রৈখিক অণুর ক্ষেত্রে —

চলনগতি স্বাধীনতার মাত্রা = 3

ঘূর্ণনগতি " " = 2

কম্পনগতি " " $= 3N - (3+2) = 3\times3 - 5 = 4$

$$E/mole = 3\times\frac{1}{2}RT + 2\times\frac{1}{2}RT + 4RT = \frac{13}{2}RT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = \frac{13}{2}R, \quad C_p = R + C_v = \frac{15}{2}R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{15}{13} = 1.15$$

অ-রৈখিক অণুর ক্ষেত্রে

চলনগতি স্বাধীনতার মাত্রা = 3

ঘূর্ণনগতি " " = 3

কম্পনগতি " " $= 3N - (3+3) = 3\times3 - 6 = 3$

$$E/mole = \frac{3}{2}RT + 3\times\frac{1}{2}RT + 3RT = 6RT$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = 6R \quad C_p = R + C_v = 7R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{6} = 1.16$$

Scanned with CamScanner

Deviation (বিচ্যুতি) of gases from ideal behavior:

গ্যাসের গতিতত্ত্ব অনুযায়ী —

i) পাত্রের মোট আয়তনের তুলনায় একটি গ্যাসের অনুর আয়তন খুবই নগন্য।

ii) গ্যাস অনুগুলির মধ্যে কোনো আকর্ষন বা বিকর্ষন বল নেই।

উষ্ণতা হ্রাস করলে গ্যাস অনুর তাপ শক্তি হ্রাস পায়, এবং চাপ বৃদ্ধি করলে গ্যাস অনুগুলি কাছাকাছি চলে আসে অর্থাৎ তাদের মধ্যে আকর্ষন বল ক্রিয়া করে, এবং এর ফলে গ্যাসকে সহজে তরলে পরিনত করা যায়,

আবার, বাস্তব গ্যাসের অনুগুলির নিজস্ব আয়তন আছে যা খুবই কম এবং দুই আয়তন পাত্রের আয়তনের তুলনায় কিছুটা কম হয়।

সংকোচনশীলতা গুনক (Z):

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় গ্যাসের মোলার আয়তন এবং আদর্শ গ্যাসের মোলার আয়তনের অনুপাতকে সংকোচনশীলতা গুনক বলে।

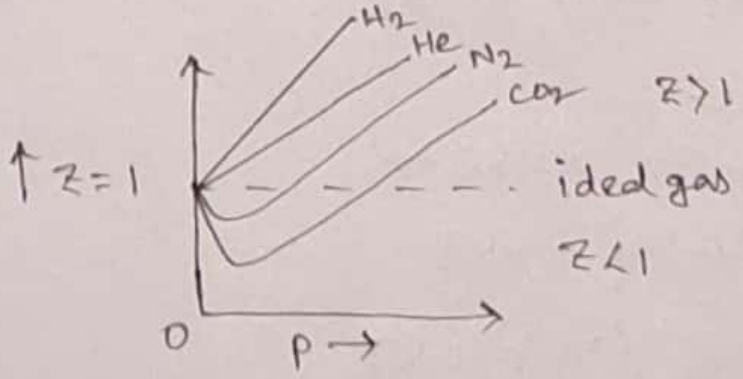
$$Z = \frac{V_m(obs)}{V_m(ideal)} = \frac{PV_m}{RT}$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে, $PV_m = RT$, $Z = 1$ i.e no force of attraction or repulsion

বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে, $PV_m \neq RT$, $Z \neq 1$

$Z > 1$ Repulsion

$Z < 1$ Attraction



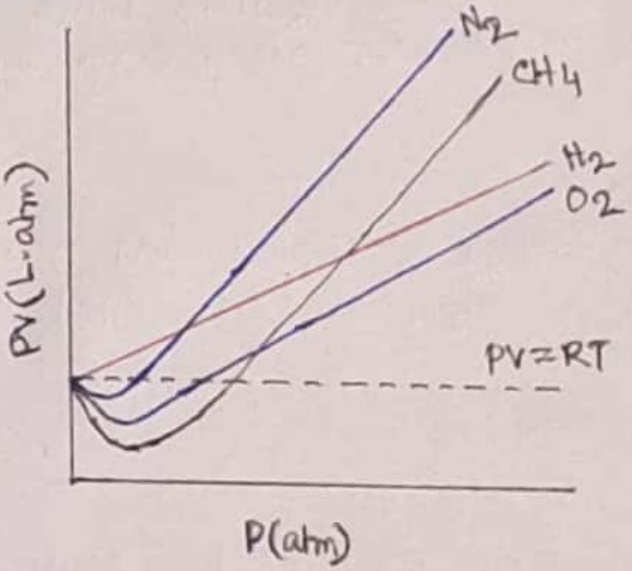
Scanned with CamScanner

বয়েল উষ্ণতা:

যে উষ্ণতায় বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে PV বনাম P লেখটি P-অক্ষের সমান্তরাল রেখা হয় তাকে বয়েল উষ্ণতা বলে। এই উষ্ণতায় একটি বাস্তব গ্যাস আদর্শ গ্যাসের মতো আচরণ করে।

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T = 0 \qquad T_B = \frac{a}{Rb} \text{ for vanderwaal's gas}$$

Amagat's Plot:



i) বেশিরভাগ গ্যাসের ক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধি PV প্রাথমিকভাবে হ্রাস পায়, সর্বনিম্ন মানে পৌঁছায় এবং তারপর 'P' বৃদ্ধিতে 'PV' বৃদ্ধি পায়। তাই নিম্নচাপে গ্যাসগুলি আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা অধিক সংনম্য।

ii) H_2, He etc. গ্যাসের ক্ষেত্রে 'P' বৃদ্ধিতে 'PV' নিয়মিতভাবে বৃদ্ধি পায়। এরা বয়েল উষ্ণতার ওপরে থাকে।

* vander Waals সমীকরণ:

For 'n' mole of a gas —

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

for 1 mole, $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

Scanned with CamScanner

a, b → van der Waals constants.

a → আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বলের পরিমাপ করে।
'a' এর মান বৃদ্ধি পেলে গ্যাসকে সহজে তরলীভূত করা যায়।

b → গ্যাস অণুর আকার পরিমাপ করে।

• খুবউচ্চ উষ্ণতায় 'V' এর মান খুব বেশি হয় অর্থাৎ

$$V - b \approx V \quad \text{এবং} \quad P + \frac{a}{V^2} \approx P$$

$$\therefore PV = RT$$

খুব নিম্ন চাপে 'V' এর মান অনেক বেশি হয়, অণুগুলির মধ্যকার ব্যবধান বৃদ্ধি পায় এবং আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বল খুব দুর্বল হয়, ফলে a/V^2 খুব নগন্য হয়।

$$P + \frac{a}{V^2} \approx P \quad \text{এবং} \quad V - b \approx V$$

$$\therefore PV = RT$$

অর্থাৎ, খুবউচ্চ উষ্ণতা ও খুব নিম্ন চাপে একটি বাস্তব গ্যাস আদর্শ গ্যাসের মতো আচরণ করে।

* সংকট উষ্ণতা (T_c):

প্রত্যেক গ্যাসের একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতা আছে যার উপরে চাপ প্রয়োগে গ্যাসটিকে তরলে পরিণত করা যায় না, তাকে ঐ গ্যাসের সংকট তাপমাত্রা বলে।

সংকট চাপ (P_c): সংকট তাপমাত্রায় কোনো গ্যাসকে তরলে পরিণত করতে যে সর্বনিম্ন চাপের প্রয়োজন তাকে সংকট চাপ বলে।

সংকট আয়তন → V_c

van der Waals গ্যাসের ক্ষেত্রে, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$, $V_c = 3b$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad \frac{RT_c}{P_cV_c} = \frac{8}{3}$$

Scanned with CamScanner

* Law of corresponding state:

If the two real gases have the same values of reduced temperature and reduced pressure, then they will have the same reduced volume. This phenomenon is known is law of 'corresponding state'.

Scanned with CamScanner