

UNIT: II CHEMICAL KINETICS

வேதி வினைவேகவியல் என்பது வேதிவினைகளின் வேகங்கள் மற்றும் வழிமுறைகளை பற்றி விவரிப்பது ஆகும்.

வினைவேகம் Rate of Reaction

நிறைதாக்கா விதியின்படியின், ஒரு வினையின் வேகம் வினைபடு பொருட்களின் கிளர்வுகொள் நிறையின் பெருக்கலுக்கு நேர்விகிதத்தில் உள்ளது. ஒரு வினையின் வேகம் என்பது வினைபடுபொருள் அல்லது விளைபொருள்கள் ஆகியவைகளில் நேரத்தை பொருத்து செறிவுகளில் ஏற்படும் குறைவேயாகும்.

கணித வழியில் $A \rightarrow B$ என்ற வினையின் வேகம் பின்வருமாறு குறிக்கப்படுகிறது.

$$\text{வினைவேகம்} = -\frac{d[A]}{dt} \propto [A] \quad \text{அல்லது} \quad \text{வினைவேகம்} = +\frac{d[B]}{dt} \propto [A]$$

$d[A], d[B]$ என்பது dt நேரத்தில் ஏற்படும் செறிவு மாற்றத்தை குறிக்கிறது. எதிர் குறியீடு வினைபடுபொருட்களின் செறிவு நேரம் அதிகரிக்கும் போது குறைகிறது என்பதை குறிக்கிறது. நேர் குறியீடு வினைவிளைபொருட்களின் செறிவு நேரம் அதிகரிக்கும் போது அதிகரிக்கிறது என்பதை குறிக்கிறது. ஓர் அலகு நேரத்தில் வினைவிளைபொருட்களில் ஏற்படும் செறிவு குறைவு அல்லது விளைபொருட்களில் ஏற்படும் செறிவு உயர்வு அவ்வினையின் வேகம் எனப்படுகிறது.

$$\text{வினைவேகம்} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{----- (1)}$$

இதில் k என்பது ஒரு மாறலி ஆகும், அது வினைவேக மாறலி என்றழைக்கப்படுகிறது. வினைபடு பொருட்களின் செறிவு ஓர் அலகாக இருப்பின் வேகமாறலி என்பது வேகத்திற்கு சமம் ஆகும்.

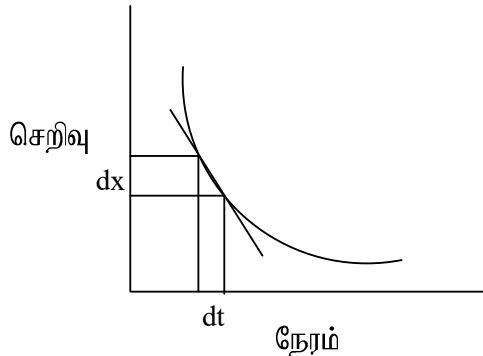
$2A + B \rightarrow$ விளைபொருள்கள் என்ற வினையை கருதுவோம்.

$$\text{வினைவேகம்} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A]^2[B] \text{----- (2)}$$

சமன்பாடு (1) மற்றும் (2) ஆகியவைகள் வேகச் சமன்பாடுகள் எனப்படுகிறது. வேகத்தையும் செறிவையும் இணைக்கும் சமன்பாடு வேகச் சமன்பாடு ஆகும்.

வினையின் வேகத்தை நிர்ணயித்தல் (Determination of Reaction Rates)

வினைபடு பொருட்கள் அல்லது விளைபொருட்களின் செறிவுகளை பல்வேறு நேர இடைவெளிகளில் நிர்ணயித்து செறிவை நேரத்திற்கு எதிராக வரைபடம் வரையப்படுகிறது. வரைகோட்டிற்கு ஒரு தொகு கோடு வரையப்படுகிறது. வேகம் மாறாமல் உள்ள இரு புள்ளிகளை தொகு கோட்டின் மீது குறிக்கப்படுகிறது. dt நேர இடைவெளிக்கு தகுந்த X அச்ச மற்றும் Y அச்சக்களுக்கு இணையாக கோடுகள் வரையப்படுகிறது.



ஒரு வேதி வினையின் வேகம் பின்வரும் காரணிகளை பொருத்துள்ளது.

1) வினைபடு பொருட்களின் தன்மை 2) செறிவு 3) வினைவேக மாற்றி 4) வெப்பநிலை) கதிரியக்கம் இன்னும் பிற

வினைப்படி (Order of a Reaction)

ஒரு வினையில் ஈடுபடும் அனைத்து வினைபடு பொருட்களின் செறிவுகளும் வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கின்றன என்று சொல்ல முடியாது. வினையில் ஈடுபடும் வினைபடு பொருட்களில் சில நேரங்களில் சில வினைபடு பொருட்களின் செறிவு மாற்றங்கள் மட்டுமே வேகத்தை நிர்ணயிப்பதில் பங்குகொள்கின்றன. இதனை சரியாக விவரிக்க மற்றொரு சொற்றொடர் வரையறுக்கப்படுகிறது. அதுதான் வினைப்படி. “ஒரு வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் வினைபடு பொருட்களின் மூலக்கூறுகள் அல்லது அணுக்கள் ஆகியவற்றின் குறைந்தபட்ச எண்ணிக்கை வினைப்படி ஆகும்”. அல்லது வினைப்படி என்பது வேகச்சமன்பாட்டில் உள்ள செறிவு உறுப்புக்களின் அடுக்குகளின் கூடுதல் ஆகும்.

ஒரு வினையின் வேகம் ஒரு மூலக்கூறின் செறிவை சார்ந்து இருக்குமானால் அவ்வினையின் வினைப்படி ஒன்று ஆகும். அதாவது வினைப்படி ஒன்றுள்ள வினை எனப்படுகிறது. வினைப்படியின் மதிப்பு பூஜ்ஜியமாகவோ, பின்னமாகவோ அல்லது முழு எண்ணாகவோ இருக்கும். சோதனை மூலம் வினைப்படி பெறப்படுகிறது.

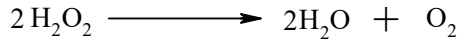
மூலக்கூறு எண் (Molecularity of a Reaction)

ஒரு வினையில் ஈடுபடும் மொத்த மூலக்கூறுகளின் அல்லது அணுக்களின் எண்ணிக்கை. சமன்செய்யப்பட்ட சமன்பாடு மூலம் இதன் மதிப்பு பெறப்படுகிறது. ஒரு வினையில் ஒரே ஒரு மூலக்கூறு ஈடுபட்டால் அவ்வினை ஒற்றை மூலக்கூறு வினை எனப்படுகிறது. அதேபோல் இரண்டு மூலக்கூறு ஈடுபட்டால் அவ்வினை இரட்டை மூலக்கூறு வினை எனப்படுகிறது. மூலக்கூறு எண்ணின் மதிப்பு பின்னமாகவோ அல்லது பூஜ்ஜியமாகவோ இருப்பதில்லை. எடுத்துக்காட்டாக



இந்த வினையின் மூலக்கூறு எண் 2 ஆகும்.

பல வினைகளுக்கு வினைப்படியும் மூலக்கூறு எண்ணும் சமமாகவே உள்ளன. சில வினைகளுக்கு இவ்விரண்டும் வேறுபட்டு இருக்கின்றன. எடுத்துக்காட்டாக



இந்த வினையின் படி ஒன்று ஆனால் மூலக்கூறு எண் 2 ஆகும். HI சிதைவடையும் வினையில் வினைப்படியும் இரண்டு மூலக்கூறு எண்ணும் இரண்டு ஆகும்.

ஒரு வினை ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட பல படிகளில் நிகழும். அந்த வினையின் வேகம் என்பது மெதுவாக நிகழும் படியையே பொருத்தது. மெதுவாக நிகழும் படியே வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியாகும்.

வினைப்படிக்கும் மூலக்கூறு எண்ணிற்கும் உள்ள வேறுபாடுகள்

வினைப்படி

மூலக்கூறு எண்

1. செறிவு மாற்றம் நிகழ்ந்து வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் மூலக்கூறுகளின் அல்லது அணுக்களின் எண்ணிக்கையை கொடுக்கின்றன.

வினையில் ஈடுபடும் மொத்த மூலக்கூறுகளின் அணுக்களின் எண்ணிக்கையை குறிக்கின்றன.

2. இதன் மதிப்பு பூஜ்ஜியமாகவோ பின்னமாகவோ அல்லது முழுஎண்ணாகவோ இருக்கும்.

இதன் மதிப்பு எப்பொழுதும் முழுஎண்ணாகவோ இருக்கும்.

3. சோதனை மூலம் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.

சமன்செய்யப்பட்ட விகிதாசார சமன்பாட்டின் மூலம் வரையறுக்கப்படுகின்றன.

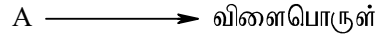
4. சிக்கலான வினைகளுக்கு வினைப்படி என்பது வினைப்படிக்கும் அனைத்து படிகளையும் உள்ளடக்கிய நிகர மதிப்பாகும்.

சிக்கலான வினைகளுக்கு ஒவ்வொரு அதன் மதிப்பு நிர்ணயம் செய்யப்படுகிறது.

முதலாம் வினைப்படி வினையின் சிறப்பியல்புகள்

முதலாம் வினைப்படி வினைக்கான வேகச்சமன்பாட்டை வருவித்தல்

பின்வரும் ஒரு முதலாம் வினைப்படி வினையை கருதுவோம்



வினைப்பொருள் A யின் தொடக்க செறிவு a மோல்கள்/லிட்டர், t நேரத்தில் சிதைவடைந்த வினைப்பொருள் x மோல்கள்/லிட்டர் எனவும் கருதுவோம். எனவே வினைப்பொருள் A யின் செறிவு t நேரத்திற்கு பிறகு (a-x) மோல்கள்/லிட்டர் ஆகும். வினையின் வேகம் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$-\frac{d[A]}{dt} \propto A$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{-----(1)}$$

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

$$-\frac{d(a-x)}{(a-x)} = kdt \text{-----(2)}$$

சமன்பாடு (2) ஐ தொகைகாணலுக்கு உட்படுத்தும் போது

$$-\ln(a-x) = kt + c \text{-----(3)}$$

c என்பது தொகை காணல் மாறிலியாகும்.

t = 0 எனில் x = 0 இந்த மதிப்புக்களை சமன்பாடு (3)ல் பிரதியிட்டால் c யின் மதிப்பு கிடைக்கும்

$$-\ln a = c$$

$$-\ln(a-x) = kt - \ln a$$

$$\ln a - \ln(a-x) = kt$$

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

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

அல்லது

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \text{-----(4)}$$

சமன்பாடு (4) முதலாம் வினைப்படி வினைகளுக்கான வேகச் சமன்பாடு ஆகும். k என்பது வேக மாறிலியாகும்.

சிறப்பியல்புகள்

1) பாதி சிதைவு நேரம்

வினைபடு பொருட்களின் தொடக்க செறிவு சரிபாதிமாக குறைவதற்கு ஆகும் காலம் பாதி சிதைவு நேரம் எனப்படுகிறது அதாவது வினைபடு பொருட்கள் 50% வினைவிளை பொருட்களாக மாறுதற்கு எடுத்துக்கொள்ளும் காலம் ஆகும் இது அரை வாழ்காலம் எனவும் அழைக்கப்படுகிறது. இதனை $t_{1/2}$ என குறிப்பிடப்படுகிறது.

முதலாம் வினைப்படி வினைக்கு $t = t_{1/2}$ எனில் $x = a/2$

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

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

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

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

$$k = \frac{0.6931}{t_{1/2}}$$

or

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.6931}{k} = \text{மாறலி}$$

அதாவது முதலாம் வினைப்படி வினைகளுக்கு பாதி சிதைவு நேரம் என்பது ஒரு மாறலி வேறுவகையில் கூறின் பாதி சிதைவு நேரம் என்பது வினைபடு பொருட்களின் தொடக்க செறிவுகளை சார்ந்தது அல்ல.

2) k யின் அலகு

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

$$k = \frac{1}{\text{நேரம்}} \times \frac{\text{மோல்கள்/லி}}{\text{மோல்கள்/லி}}$$

$$k = \frac{1}{\text{நேரம்}} \text{ அல்லது நேரம்}^{-1}$$

முதலாம் வினைப்படி வினைகளின் வேகமாறலியின் மதிப்பு செறிவுகளின் அலகுகளை சார்ந்தது அல்ல என்பது தெளிவாகிறது. k அலகு நிமிடம்⁻¹ அல்லது வினாடி⁻¹

3) செறிவுகளின் அலகு மாற்றும் பொழுது வேக மாறலியின் மதிப்பு மாறுவதில்லை.

புதிய செறிவு அலகு m மடங்கு பழைய செறிவு அலகு x உடையது எனில்

$$a = mx$$

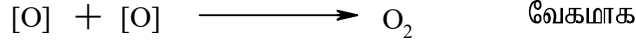
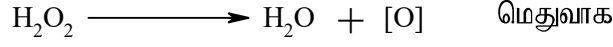
$$k = \frac{2.303}{t} \ln \frac{mx}{m(a-x)}$$

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

முதலாம் வினைப்படி வினைக்கு எடுத்துக்காட்டுகள்

i) H_2O_2 சிதைவடைதல்

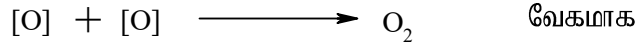
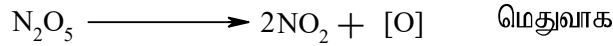
இந்த வினை இரண்டு படிகளில் நிகழ்கிறது.



இந்த வினையின் வேகம் முதல் படியை மட்டுமே சார்ந்து இருப்பதால் இது ஒரு முதலாம் வினைப்படி வினையாகும்.

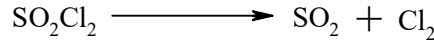
ii) N_2O_5 சிதைவடைதல்

இந்த வினை முதலாம் வினைப்படி வகையை சார்ந்தது என்பதை பின்வருமாறு காணலாம்.



மெதுவாக நிகழக்கூடிய முதல்படியே வேகத்தை நிர்ணயிக்கின்றன.

iii) SO_2Cl_2 சிதைவடைதல்



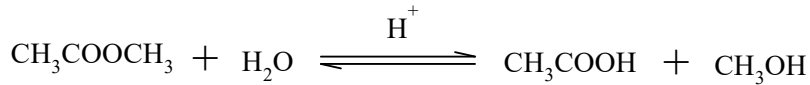
$$\frac{dx}{dt} = k[SO_2Cl_2]$$

போல்முதல்வினைப்படி வினைகள்

Pseudo Unimolecular Reaction

ஒரு சில வேதிவினைகளில் ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட மூலக்கூறுகள் வினையில் ஈடுபட்டாலும் அவ்வினைகளின் வினைப்படி ஒன்றாகவே உள்ளன. அம்மாதிரியான வினைகள் போல்முதல்வினைப்படி வினைகள் எனப்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக

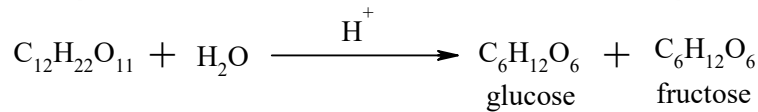
அ) எஸ்டரை நீராற்பகுக்கும் வினை



இவ்வினையில் இரண்டு மூலக்கூறுகள் ஈடுபட்டாலும் வினைவேகம் எஸ்டர் மூலக்கூறை மட்டுமே பொருத்து உள்ளது. நீர் மூலக்கூறின் செறிவு அதிகமாக இருப்பதனால் அதில் ஏற்படும் செறிவு மாற்றம் புறக்கணிக்கக்கூடிய அதனால் வேகத்தை நிர்ணயிப்பதில் நீர் மூலக்கூறுகள் பங்கு கொள்வதில்லை. அதனால் இது ஒரு போல்முதல்படி வினையாகும்.

ஆ) சக்ரோஸ் நீராற்பகுத்தல்

சக்ரோஸ் நீராற்பகுத்தல் வினை ஒரு போல்முதல்வினைப்படி வினையாகும்.



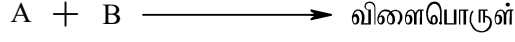
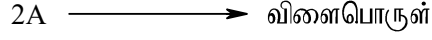
இந்த வினையின் வேகம் சக்ரோசின் செறிவை மட்டுமே பொருத்து உள்ளது.

$$\frac{dx}{dt} = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

இந்த வினையின் மூலக்கூறு எண் இரண்டு ஆனால் வினைப்படி ஒன்று ஆகும்.

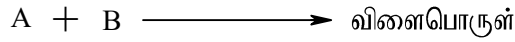
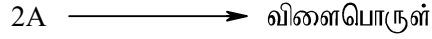
இரண்டாம் வினைப்படி வினையின் வேக இயல்

ஒரு வினையின் வேகம் இரண்டு மூலக்கூறுகளால் நிர்ணயிக்கப்படுமானால் அவ்வினை ஒரு இரண்டாம் வினைப்படி வினையாகும்.



I) இரண்டு வினைப்பொருட்கள் சமமான தொடக்க செறிவுகளை கொண்டுள்ள இரண்டாம் வினைப்படி வினைகள்

பின்வரும் இரண்டாம் வினைப்படி வினையை கலுதுவோம்



வினைப்பொருள் A மற்றும் B ஆகியவைகள் சம செறிவில் இருப்பதாக கருதுவோம்

வினைப்பொருள் A மற்றும் B ஆகியவைகளின் தொடக்க செறிவுகள் a மோல்கள்/லிட்டர் எனவும், t நேரத்தில் x மோல்கள் /லிட்டர் வினைப்பொருள் A வும் வினைப்பொருள் B வும் வினைபுரிவதாக வைத்துக்கொள்வோம். எனவே வினைப்பொருள் A யின் செறிவு t நேரத்திற்கு பிறகு (a-x) மோல்கள் /லிட்டர், வினைப்பொருள் B யின் செறிவு t நேரத்திற்கு பிறகு (a-x) மோல்கள் /லிட்டர் ஆகும். வினையின் வேகம் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B]$$

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

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

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

இச்சமன்பாட்டை தொகைகாணல் செய்தால்

$$\frac{1}{(a-x)} = kt + c$$

c என்பது தொகை காணல் மாறிலியாகும்.

t = 0 எனில் x = 0 இந்த மதிப்புக்களை மேற்கண்ட சமன்பாட்டில் பிரதியிட்டால் c யின் மதிப்பு கிடைக்கும்

$$\frac{1}{a} = c$$

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

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

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

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

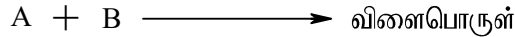
$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{a - (a-x)}{a(a-x)} \right]$$

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

இரண்டு வினைபடுபொருட்களின் தொடக்க செறிவுகள் சமமாக இருப்பின் இதுவே இரண்டாம் வினைப்படி வினைக்கான வேகச்சமன்பாடு ஆகும்.

இரண்டு வினைபடுபொருட்கள் வெவ்வேறான தொடக்க செறிவுகளை கொண்டுள்ள இரண்டாம் வினைப்படி வினைகள்

பின்வரும் இரண்டாம் வினைப்படி வினையை கலுதுவோம்



வினைபடுபொருள் A மற்றும் B ஆகியவைகளின் தொடக்க செறிவுகள் முறையே a மோல்கள்/லிட்டர் எனவும், b மோல்கள்/லிட்டர் எனவும், t நேரத்தில் x மோல்கள்/லிட்டர் வினைபடு பொருள் A வும் வினைபடு பொருள் B வும் வினைபுரிவதாக வைத்துக்கொள்வோம். எனவே வினைபடுபொருள் A யின் செறிவு t நேரத்திற்கு பிறகு (a-x) மோல்கள்/லிட்டர், வினைபடுபொருள் B யின் செறிவு t நேரத்திற்கு பிறகு (b-x) மோல்கள்/லிட்டர் ஆகும். வினையின் வேகம் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$\frac{dx}{dt} = k[A][B]$$

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

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

பகுதி பின்ன தொகைகாணலுக்கு இச்சமன்பாட்டை உட்படுத்தும் போது

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

இரண்டு வினைபடு பொருட்கள் வெவ்வேறான தொடக்க செறிவுகளை கொண்டிருக்கும் பொழுது இதுவே வேகச் சமன்பாடு ஆகும்.

சிறப்பியல்புகள்

1) k ன் அலகு

இரண்டாம் வினைப்படி வினைவேக மாறிலியின் அலகு நேரம்⁻¹மோல்⁻¹ லிட்டர் ஆகும்.

$$k = \frac{1}{\text{நேரம்}} \times \frac{\text{மோல்கள்/லிட்டர்}}{\text{மோல்கள்/லிட்டர்} \times \text{மோல்கள்/லிட்டர்}}$$

$$k = \frac{1}{\text{நேரம்}} \times \frac{1}{\text{மோல்கள்/லிட்டர்}}$$

$$k = \text{நேரம்}^{-1} \text{மோல்கள்}^{-1} \text{லிட்டர்}$$

2) பாதிசிதைவு நேரம்

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

when $t = t_{1/2}$ $x = a/2$

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

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

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

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

அதவாது ஒரு இரண்டாம் வினைப்படி வினையின் பாதிசிதைவு நேரம் என்பது ஆரம்ப செறிவுக்கு எதிர் விகிதத்தில் உள்ளது என்பது தெளிவாகிறது.

- 3) ஒரு இரண்டாம் வினைப்படி வினையின் வேகமாறலியின் மதிப்பு செறிவுகளின் அலகினை பொருத்தது.
4) ஏதேனும் ஒரு வினைப்படி பொருள் உபரியாக இருந்தால் இரண்டாம் வினைப்படி வினை முதலாம் வினைப்படி வினையாக மாறிவிடுகிறது.

$$k_2 t = \frac{2.303}{(a-x)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

வினைப்படி பொருள் A உபரியாக இருப்பதாக கொள்வோம். $(a-x) = a$ மற்றும் a உடன் ஒப்பிடும் போது b புறக்கணிக்க தக்கது ஆகும்.

$$k_2 t = \frac{2.303}{a} \log \frac{b \cdot a}{a(b-x)}$$

$$k_2 t = \frac{2.303}{a} \log \frac{b}{(b-x)}$$

$$k_2 a = \frac{2.303}{t} \log \frac{b}{(b-x)}$$

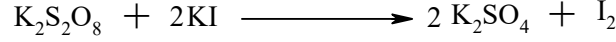
$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{b}{(b-x)}$$

இதில் $k_1 = k_2 a$

k_1 என்பது முதலாம் வினைப்படி வேகமாறலி ஆகும்.

இரண்டாம் வினைப்படி வினைக்கு எடுத்துக்காட்டுகள்

1) பெர்சல்பேட்டு மற்றும் அயோடைடு இடையேயான வினை

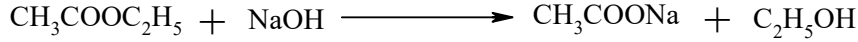


இது ஒரு மூன்று மூலக்கூறு வினையாக இருந்தாலும் வினையின் வேகத்தை நிர்ணயிக்கும் படியில் இரண்டு மூலக்கூறுகள் மட்டுமே ஈடுபடுவதால் இது ஒரு இரண்டாம் வினைப்படி வினையாகும்.

$$\frac{dx}{dt} = k_2[I^{-1}][S_2O_8^{-2}]$$

2) எஸ்டர் சோப்பாதல் வினை

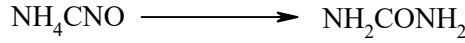
எத்தில் அசிட்டேட்டு சோடியம் ஹைட்ராக்சைடு உடன் நிகழ்த்தும் வினை சோப்பாதல் வினை எனப்படுகிறது.



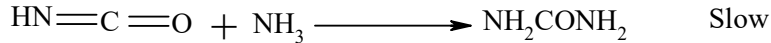
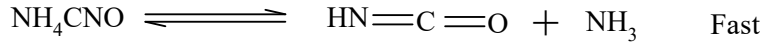
இது ஒரு இரண்டாம் வினைப்படி வினையாகும்.

3) அமோனியம் சயனேட்டு யூரியாவாக மாறும் வினை

அமோனியம் சயனேட்டு யூரியாவாக மாறும் வினை ஒரு இரண்டாம் வினைப்படி வினையாகும்.

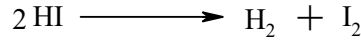


இந்த வினை இரு படிகளில் நிகழ்கிறது.



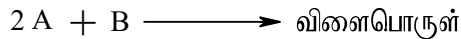
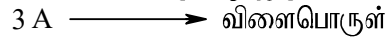
மெதுவாக நிகழும் படியே வேகத்தை நிர்ணயிப்பதால் இரண்டாம் வினைப்படியை பின்பற்றுகிறது.

4) HI சிதைவடைதல்



மூன்றாம் வினைப்படி வினையின் வேக இயல்

ஒரு வினையின் வேகம் மூன்று செறிவு உறுப்புக்களை சார்ந்து இருக்குமானால் இது ஒரு மூன்றாம் வினைப்படி வினையாகும். ஒரு மூன்றாம் வினைப்படி பின்வருமாறு இருக்கலாம்.



I) மூன்று வினைபடு பொருட்களின் செறிவுகள் சமமாக இருத்தல்

ஒரு எளிய மூன்றாம் வினைப்படி வினையை கருதுவோம்.



மூன்று வினைபடுபொருள்களின் தொடக்க செறிவு a மோல்கள்/லிட்டர் எனவும், t நேரத்தில் வினைபுரிந்த வினைபடு பொருள்கள் x மோல்கள்/லிட்டர் எனவும் கருதுவோம். எனவே வினைபடுபொருள்களின் செறிவு t நேரத்திற்கு பிறகு (a-x) மோல்கள்/லிட்டர் ஆகும். வினையின் வேகம் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

$$\text{வினையின் வேகம்} = \frac{dx}{dt} = k[A]^3$$

$$\frac{dx}{[a-x]^3} = kdt$$

இச்சமன்பாட்டை தொகைகாணல் செய்தால்

$$\int \frac{dx}{[a-x]^3} = k \int dt$$

$$\frac{1}{2[a-x]^2} = kt + c$$

c என்பது தொகை காணல் மாறலி. t = 0 எனில் x = 0 ஆகும்/

$$\frac{1}{2a^2} = c$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = kt + \frac{1}{2a^2}$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} = kt$$

$$kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$$

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right]$$

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{a^2 - (a-x)^2}{a^2(a-x)^2} \right]$$

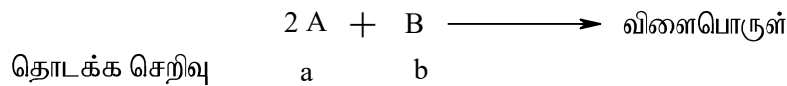
$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{a^2 - (a^2 + x^2 - 2ax)}{a^2(a-x)^2} \right]$$

$$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{x(2a-x)}{a^2(a-x)^2} \right]$$

இச்சமன்பாடு ஒரு மூன்றாம் வினைப்படி வினையின் வேகச் சமன்பாடு ஆகும்.

II) இரண்டு வினைபடு பொருள்களின் செறிவு சமமாக இருப்பதும் மூன்றாவது வினைபடுபொருளின் செறிவு வேறாக இருப்பதும்

பின்வரும் வினையை கருதுவோம்



t நேரத்திற்குபிறகு செறிவு (a-2x) (b-x)

இந்த வினையின் வேகம் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

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

$$\frac{dx}{(a-2x)^2(b-x)} = kdt$$

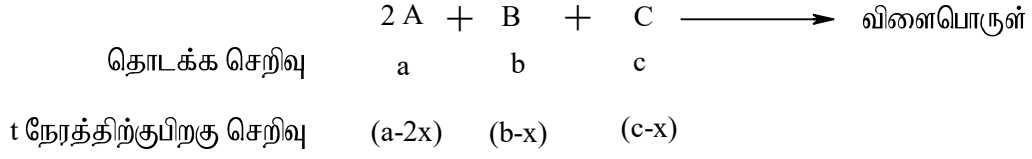
சமன்பாட்டை தொகைகாணல் செய்தால்

$$k = \frac{1}{t(a-2b)^2} \left[\frac{2x(2b-a)}{a(a-2x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right]$$

ஒரு மூன்றாம் வினைப்படி வினையின் வேகச்சமன்பாடு ஆகும்.

III) முன்று வினைபடு பொருள்களின் செறிவுகளும் வேறாக இருப்பதும்

பின்வரும் வினையை கருதுவோம்



இந்த வினையின் வேகம் பின்வருமாறு வரையறுக்கப்படுகிறது.

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

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)} = kdt$$

சமன்பாட்டை தொகைகாணல் செய்தால்

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

ஒரு மூன்றாம் வினைப்படி வினையின் வேகச்சமன்பாடு ஆகும்.

சிறப்பியல்புகள்

1) k ன் அலகு

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

$$k = \frac{1}{\text{time}} \frac{\text{conc.} \times \text{conc.}}{(\text{conc.})^2 \times (\text{conc.})^2}$$

$$k = \frac{1}{\text{time}} \frac{1}{(\text{conc.})^2}$$

$$k = (\text{time})^{-1} (\text{conc.})^{-2}$$

எனவே மூன்றாம் வினைப்படி வினையின் வேகமாறியின் அலகு லிட்டர்² மோல்⁻² வினாடி⁻¹

2) பாதி சிதைவு நேரம்

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

$$\text{when } t = t_{1/2} \quad x = a/2$$

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

$$k = \frac{1}{2t_{1/2}} \frac{a/2(3/2a)}{a^2(a/2)^2}$$

$$k = \frac{1}{2t_{1/2}} \frac{3/4a}{a^4/4}$$

$$k = \frac{3}{2t_{1/2}} \frac{1}{a^2}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k} \cdot \frac{1}{a^2}$$

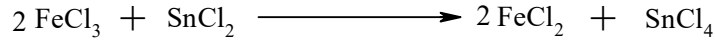
$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a^2}$$

எனவே ஒரு மூன்றாம் வினைப்படி வினையில் பாதிசிதைவு நேரம் ஆரம்ப செறிவின் வர்க்கத்திற்கு எதிர் விகிதத்தில் உள்ளன.

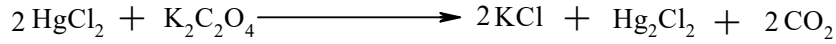
3) k ன் மதிப்பு செறிவின் அலகினை மாற்றும் பொழுது மாறுகிறது.

மூன்றாம் வினைப்படி வினைக்கான எடுத்துக்காட்டுகள்

1) பொரிக்க குளோரைடை ஸ்டீனஸ் குளோரைடால் ஒருக்குதல்



2) பொட்டாசியம் ஆக்சலேட்டு மற்றும் மெர்குரிக் குளோரைடு ஆகியவைகளுக்கிடையேயான வினை மூன்றாம் வினைவேக இயலை பின்பற்றுகின்றன.



2.2 ஒரு வினையின் வினைப்படியை நிர்ணயித்தல்

Determination of Order of a Reaction

1) பொருத்தி சரி பார்த்தல் முறை (Hit and Trial Method)

ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுகளை கொண்ட வினைபடு பொருட்கள் வினைக்குருவையில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. வினையில் தோன்றும் விளைபொருட்களின் செறிவுகள் அல்லது வினைபுரிந்த வினைபடு பொருட்களின் செறிவு தொடர்ந்து பல்வேறு நேர இடைவெளிகளில் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. இந்த மதிப்புக்களை முதலாம், இரண்டாம், மூன்றாம் மற்றும் பூஜ்ஜிய வினைவேகச் சமன்பாடுகளில் பிரதியிட்டு வேகமாறலிகளின் மதிப்புக்கள் கணக்கிடப்படுகின்றன. எந்த சமன்பாட்டில் பிரதியிடும் போது மாறாத வேகமாறலி மதிப்பு கடைக்கிறதோ அந்த சமன்பாடு அந்த வினையின் வினைப்படியை குறிக்கிறது.

2) வரைபட முறை (Graphical Method)

ஒரு முதலாம் வினைப்படி வினையின் வேகம் ஒரே ஒரு செறிவு உறுப்பு மாற்றத்தால் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. ஒரு இரண்டாம் வினைப்படி வினையின் வேகம் இரண்டு செறிவு உறுப்புக்கின்

மாற்றத்தால் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. ஒரு மூன்றாம் வினைப்படி வினையின் வேகம் மூன்று செறிவு உறுப்புக்கின் மாற்றத்தால் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன. கணித வடிவில் இவைகளை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^1 \text{ முதலாம் வினைப்படி வினைகளுக்கு}$$

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

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3 \text{ மூன்றாம் வினைப்படி வினைகளுக்கு}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n \text{ n}^{\text{th}} \text{ வினைப்படி வினைகளுக்கு}$$

$\frac{dx}{dt}$ எதிராக பல்வேறு நேரஇடைவெளிகளில் கணக்கிடப்பட்ட $(a-x)$ மதிப்புக்களை கொண்டு ஒரு

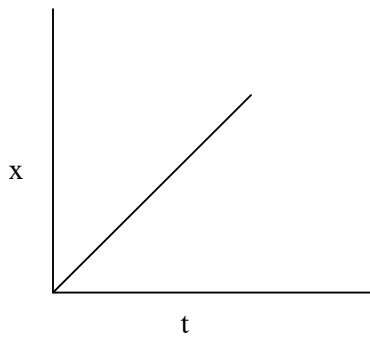
வரைபடம் வரையும் போது நேர் கோடு கிடைத்தால் அந்த வினையின் வினைப்படி ஒன்று ஆகும். $\frac{dx}{dt}$ எதிராக

பல்வேறு நேரஇடைவெளிகளில் கணக்கிடப்பட்ட $(a-x)^2$ மதிப்புக்களை கொண்டு ஒரு வரைபடம் வரையும்

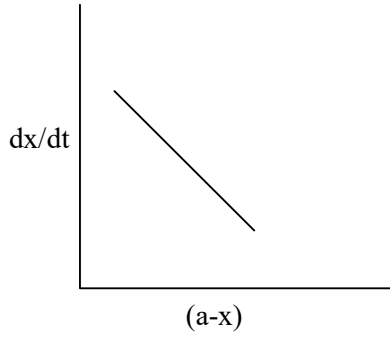
போது நேர் கோடு கிடைத்தால் அந்த வினையின் வினைப்படி இரண்டு ஆகும். இதேபோன்று $\frac{dx}{dt}$ எதிராக

பல்வேறு நேரஇடைவெளிகளில் கணக்கிடப்பட்ட $(a-x)^n$ மதிப்புக்களை கொண்டு ஒரு வரைபடம் வரையும் போது நேர் கோடு கிடைத்தால் அந்த வினையின் வினைப்படி n ஆகும்.

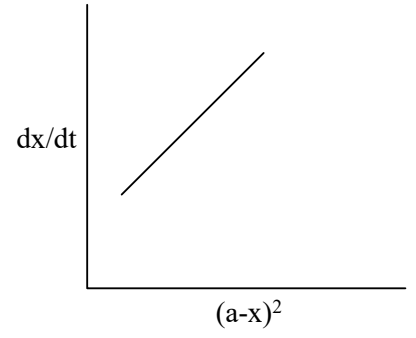
x மற்றும் t இடையே வரைபடம் வரைந்து பல்வேறு $\frac{dx}{dt}$ மதிப்புக்கள் நிர்ணயிக்கப்படுகின்றன.



பூஜ்ஜிய வினைப்படி வினை



முதலாம் வினைப்படி வினை



இரண்டாம் வினைப்படி வினை

3) பாதிசிதைவு நேர முறை

ஒரு வினையின் பாதி சிதைவு நேரம் என்பது முதலாம் வினைப்படி வினைகளுக்கு தொடக்க செறிவை சார்ந்தது அல்ல, இரண்டாம் வினைப்படி வினைகளின் ஆரம்ப செறிவிற்கு எதிர் விகிதத்திலும், மூன்றாம் வினைப்படி வினைகளின் ஆரம்ப செறிவின் வர்கத்திற்கு எதிர்விகிதத்திலும் உள்ளன.

முதலாம் வினைப்படி வினைகளுக்கு $t_{1/2} \propto \frac{1}{a^0}$

இரண்டாம் வினைப்படி வினைகளுக்கு $t_{1/2} \propto \frac{1}{a^1}$

முன்றாம் வினைப்படி வினைகளுக்கு $t_{1/2} \propto \frac{1}{a^2}$

ஒரு வினையில் ஈடுபடும் வினைபடு பொருட்களின் ஆரம்ப செறிவு a மோல்/லி எனவும் இந்த வினையின் வினைப்படி n எனவும் இருந்தால் அவ்வினையின் பாதிசிதைவு நேரம் $t_{1/2}$ பின்வரும் பொதுவான தொடர்பை கொண்டுள்ளன.

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

ஆரம்ப செறிவுகள் a_1 மோல்/லி மற்றும் a_2 மோல்/லி என இரு சோதனைகளை கருதுவோம், முறையே t_1 மற்றும் t_2 அவைகளின் பாதிசிதைவு நேரம் எனில்

$$t_1 \propto \frac{1}{a_1^{n-1}} \quad t_2 \propto \frac{1}{a_2^{n-1}}$$

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{a_1^{n-1}}{a_2^{n-1}}$$

$$\frac{t_2}{t_1} = \left[\frac{a_1}{a_2} \right]^{n-1}$$

இருபுறமும் மடக்கை எடுத்தால்

$$\log t_2 - \log t_1 = (n-1) \log a_1 - \log a_2$$

$$\frac{\log t_2 - \log t_1}{\log a_1 - \log a_2} = (n-1)$$

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

இச்சமன்பாட்டில் n தவிர பிற அனைத்து மதிப்புக்களும் தெரியுமாதலால் வினைப்படியை கணக்கிடலாம்.

4) வாண்ட்ஃப் வகைகெழு முறை

வாண்ட்ஃப் கருதங்குப்படி ஒரு வினையின் வேகம் செறிவு உறுப்பின் n^{th} படிக்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும் அதாவது,

$$-\frac{dc}{dt} \propto c^n$$

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

இதில் c என்பது வினைபடு பொருளின் செறிவை குறிக்கிறது. n என்பது வினைப்படியை குறிக்கிறது. மேற்கண்ட சமன்பாட்டிற்கு மடக்கை எடுத்தால்

$$\log \left(-\frac{dc}{dt} \right) = \log k + n \log c$$

இருவேறு தொடக்க செறிவுகளை c_1 மற்றும் c_2 கொண்ட இரு சோதனைகளை கருதினால்

$$\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) = \log k + n \log c_1 \text{ -----(1)}$$

$$\log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right) = \log k + n \log c_2 \text{ -----(2)}$$

சமன்பாடு (1) லிருந்து சமன்பாடு (2) ஐ கழித்தால் கிடைப்பது

$$\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right) = n(\log c_1 - \log c_2)$$

$$n = \frac{\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right)}{(\log c_1 - \log c_2)}$$

c க்கும் t க்கும் இடையேயான வரைபடத்திலிருந்து $-\frac{dc_1}{dt}$ மற்றும் $-\frac{dc_2}{dt}$ மதிப்புகள் பெறப்படுகின்றன.

5) ஆஸ்வால்டின் தனிமைப்படுத்தல் முறை

ஒரு வினையில் ஈடுபடும் ஒரு வினைபடுபொருளின் செறிவு உபரியாக மிக அதிகமாக எடுத்துக்கொள்ளும் போது அதன் செறிவில் ஏற்படும் மாற்றம் புறக்கணிக்கக்கூடாது. அதவாது வேகத்தை நிர்ணயிப்பதில் பங்குபெறுவதில்லை. அதனால் அதன் செறிவு ஒரு மாறலியாக எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. ஒரு வினையில் ஏதேனும் ஒரு வினைபடு பொருளை தவிர பிற அனைத்தும் உபரியாக எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டு வழக்கமான ஏதேனும் ஒரு முறைப்படி அதன் வினைப்படி நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. இது சுழற்சி முறையில் ஒவ்வொரு வினைபடுபொருளுக்கும் பயன்படுத்தப்பட்டு வினைப்படி நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. வினைப்படிகளின் கூடுதல் வினையின் மொத்த வினைபடியை குறிக்கிறது. எடுத்துக்காட்டாக,

$\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow$ வினைபொருள்கள்

i) B மற்றும் C மிகையாக எடுத்துக்கொண்டால் வினையின் வேகம்

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^\alpha \quad \therefore \text{வினைப்படி} = \alpha$$

ii) C மற்றும் A மிகையாக எடுத்துக்கொண்டால் வினையின் வேகம்

$$\frac{dx}{dt} = k[B]^\beta \quad \therefore \text{வினைப்படி} = \beta$$

iii) A மற்றும் B மிகையாக எடுத்துக்கொண்டால் வினையின் வேகம்

$$\frac{dx}{dt} = k[C]^\gamma \quad \therefore \text{வினைப்படி} = \gamma$$

வினையின் மொத்த படி $\alpha + \beta + \gamma$ ஆகும்.

வேகஇயலின் சோதனை நுட்பங்கள்

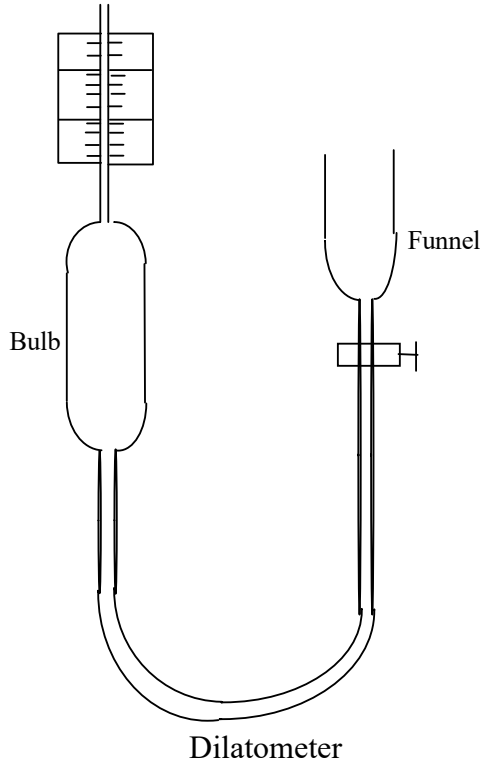
Experimental methods in the study of kinetics

ஒரு வினையில் ஈடுபடும் வினைபடு பொருள்கள் அல்லது விளைபொருள்கள் அகியவற்றின் செறிவுகளை நிர்ணயித்து ஒரு வினையின் வேகம் கணக்கிடப்படுகிறது. வினைபடு அல்லது விளைபொருள்களின் செறிவுகளை கணக்கிட பல முறைகள் உள்ளன. அவற்றில் சிலவற்றை காண்போம்.

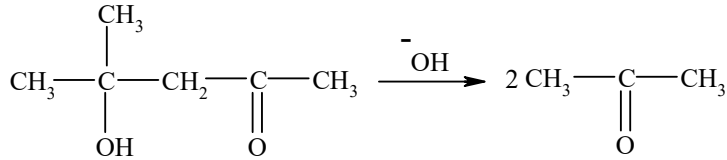
1. கனஅளவு அளவீடு (Volumetry) டையலோட்டோமெட்ரி (Dilatometric method)

ஒரு வினையின் வினைபடு பொருள்கள் மற்றும் விளைபொருள்கள் ஆகியவைகளுக்கிடையே கனஅளவு வேறுபாடு இருக்குமானால் அந்த வினையின் வேகம் டையலோட்டோமெட்ரிக் முறையில் நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. கனஅளவில் தேன்றும் மாற்றம் பல்வேறு நேர இடைவெளிகளில் டையலோட்டோ மீட்டரை பயன்படுத்தி அளவிடப்படுகிறது.

டையலோட்டோ மீட்டர் என்பது ஒரு புறம் நுண்புழை குழாயையும் மற்றொரு புறம் புனலும் விடுவிப்பானும் இணைந்துள்ள ஒரு வினை கொள்கலன் (Bulb) ஆகும். கன அளவில் தேன்றும் வேறுபாடு நுண்புழை குழாய் மூலம் இணைந்துள்ள அளவுகோலால் அளவிடப்படுகிறது.



வினைகலவை புனலில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. சாதனத்தில் காற்று குமிழ்கள் இல்லாதவாறு பார்த்துக்கொள்ள வேண்டும். மேலும் வினை முடியும் வரை சாதனத்தின் வெப்பநிலை மாறாமல் பார்த்துக் கொள்ள வேண்டும். டைஅசிட்டோன் ஆல்கஹால் பலபடியாக்கல் நீக்க வினை இந்த முறையிலேயே ஆராயப்படுகிறது.



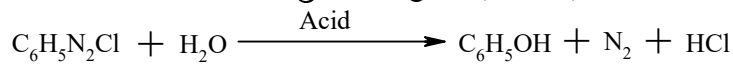
வினைகலவை புனல் வழியாக பல்பில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. நீர்மத்தின் மேல் மட்டம் அளவு கோலின் அடிகோட்டை தொடும் போது நேரம் குறிக்கப்படுகிறது. நுண்புழை குழாயில் தோன்றும் கனஅளவு மாற்றத்தை பல்வேறு நேர இடைவெளிகளில் குறிக்கப்படுகிறது. V_0 , V_t மற்றும் V_∞ அளவுகள் முறையே தொடக்கம், t நேரத்தில் மற்றும் வினை முடிந்த நேரத்தில் கன அளவுகளாக இருந்தால் வினைவேக மாறலி

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

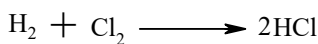
$\log(V_\infty - V_0)$ க்கும் t க்கும் இடையேயான வரைபடம் நேர்கோடாகும்.

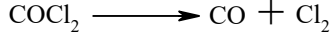
2. மானோமெட்ரி முறை

வினைபடு பொருள் அல்லது வினை வினைபொருள் ஆகியவற்றில் ஏதேனும் ஒன்று வாயு நிலையில் இருக்குமானால் அந்த வினையின் வேகம் வாயுவின் அழுத்தம் அல்லது பருமனை மானோமீட்டர் மூலம் அளவிட்டு கணக்கிடப்படுகிறது. இந்த முறைக்கு மானோமெட்ரி முறை என்று பெயர். எடுத்துக்காட்டாக பென்சீன் டையசோனியம் குளோரைடு சிதைவடைதல்



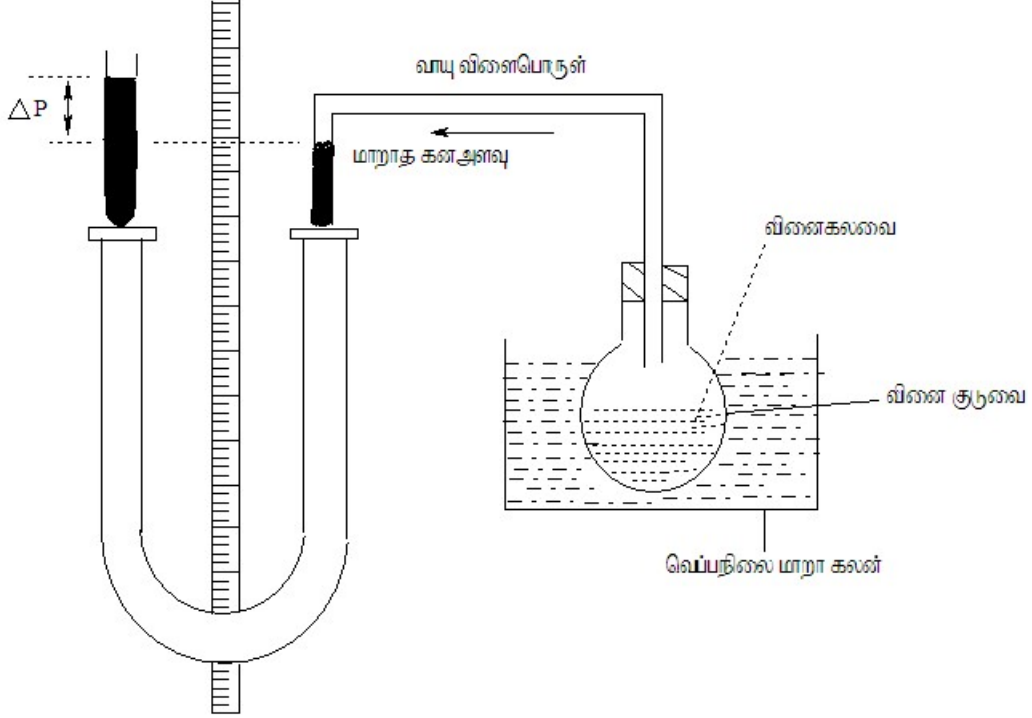
பிற வினைகள்





மாறாகன அளவில் அழுத்தத்தை அளவிடல்

மாறாகன அளவில் அழுத்தத்தை அளவிட உதவும் அமைப்பு கீழே தரப்பட்டுள்ளது.



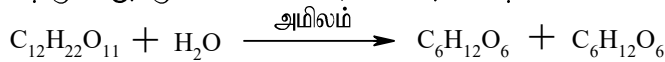
மாறாகன வெப்பநிலையில் உள்ள ஒரு வினை குடுவையில் வினை கலவை எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. வாயு உண்டாகும் போது மெர்குரி மட்டம் கீழே இறங்கும். ஆனால் மாறாகன அளவை தக்க வைப்பதற்கு மற்றொரு புயத்தில் உள்ள மெர்குரி மட்டம் மாறாமல் பாதுகாக்கப்படுகிறது. மெர்குரி மட்ட வேறுபாடு அழுத்தம் உயர்வை குறிக்கிறது. இந்த அழுத்த உயர்வு பல நேர இடைவெளிகளில் கணக்கிடப்படுகிறது.

3. போலாரிமெட்ரி (Polarimetry)

வினை கலவையிலுள்ள பொருள்களில் ஏதேனும் ஒன்று ஒளி சுழற்றும் பண்பை பெற்றிருக்குமானால் ஒளி சுழற்சியை ஒரு போலாரி மீட்டர் மூலம் பலநேர இடைவெளிகளில் நிர்ணயித்து வினையின் வேகம் நிர்ணயிக்கப்படும் முறையே போலாரிமெட்ரி எனப்படுகிறது. ஒரு சேர்மத்தின் ஒளி சுழற்சி α

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{lc}$$

$[\alpha]_{\lambda}^t$ என்பது நியம சுழற்சி $t^{\circ}\text{C}$ வெப்பநிலையில், λ அலைநீளத்தில் l என்பது குழாய் நீளம், c என்பது கரைசலின் செறிவு. அதாவது ஒளி சுழற்சி கரைசலின் செறிவுடன் நேர்விகிதத்தில் உள்ளது என்பது தெளிவாகிறது. எடுத்துக்காட்டாக சக்ரோசின் எதிர் மாறாககல் வினை இம்முறையில் ஆராயப்படுகிறது.



சக்ரோஸ்

குளுக்கோஸ் பிரக்டோஸ்

சக்ரோசின் நீர் கரைசல் தயாரித்து அமிலம் சேர்த்து போலாரி மீட்டர் குழாயில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. தொடக்கத்தில் உள்ள சுழற்சி கோணம் அளவிடப்படுகிறது. பின்பு பல நேர இடைவெளிகளில் சுழற்சி கோணம்

அளவிடப்படுகிறது. 24 மணி நேரம் கழித்து (வினை முடிந்தவுடன்) மீண்டும் சுழற்சி கோணம் அளவிடப்படுகிறது.

r_0, r_t மற்றும் r_∞ என்பவைகள் முறையே தொடக்கத்தில் t நேரத்தில் மற்றும் வினை முடிந்த பிறகு உள்ள சுழற்சி கோணங்கள் ஆனால் சக்ரோசின் தொடக்க செறிவு $a \propto r_0 - r_\infty$

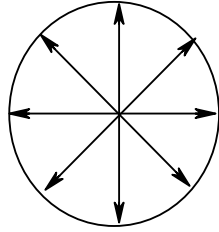
t நேரத்தில் செறிவு $(a - x) \propto r_t - r_\infty$

$$\therefore \text{வேக மாறலி } k = \frac{2.303}{t} \log \frac{r_0 - r_\infty}{r_t - r_\infty}$$

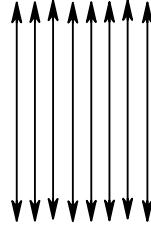
போலாரிமெட்ரி

POLARIMETRY

சாதாரண ஒளி ஒளி மூலத்திலிருந்து ஒளி பரவும் திசையிலுள்ள இயலக்கூடிய அனைத்து தளங்களிலும் அதிர்வை ஏற்படுத்துகின்றன. இந்த ஒளி முனைவுறா (Non – Polarised) ஒளி எனப்படுகிறது. இந்த சாதாரண ஒளியை நிக்கோல் முப்பட்டகத்தின் வழியே செலுத்தினால் அதிலிருந்து வெளிப்படும் ஒளி ஒரு குறிப்பிட்ட தளத்தில் மட்டுமே அதிர்வை ஏற்படுத்தும் இத்தகைய ஒளி தள முனைவுற்ற ஒளி Plane Polarised light என அழைக்கப்படுகிறது.



சாதாரண ஒளி



தள முனைவுற்ற ஒளி

தள முனைவுற்ற ஒளியை சில கரிம சேர்மங்களின் கரைசல்கள் வழியே செலுத்தினால் எத்தளத்தில் முனைவுற்றுள்ளதோ அத்தளம் திருப்பிவிடப்படுகிறது. இந்நிகழ்ச்சி ஒளி சுழற்சி எனப்படுகிறது. சேர்மம் ஒளி சுழற்றும் சேர்மம் எனப்படுகிறது.

சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவை கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் அல்லது வடிவமைப்பில் சீர்மையின்மையைக் கொண்டுள்ள சேர்மங்கள் ஒளி சுழற்றும் இயல்பை பெறுகிறது.

நியம சுழற்சி

Specific Rotation

ஒரு மிலி கரைப்பானில் ஒரு கிராம் ஒளி சுழற்றும் பொருள் என்ற அளவில் ஒரு டெ. மீ நீளமுள்ள கரைசல் தரும் சுழற்சிக் கோணம் (α) நியம சுழற்சி எனப்படுகிறது. கணித வடிவில் இதனை பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம்.

$$[\alpha]_D^t = \frac{100 \times \theta}{l \times c}$$

இதில் θ = காணப்பட்ட சுழற்சி டிகிரியில்

l = மாதிரிக் குழாயின் நீளம் டெ மீ அலகில்

c = கரைசலின் செறிவு கிராம் / 100மலி

t = வெப்பநிலை டிகிரியில்

D = ஒளியின் அலைநீளம்.

ஒரு பொருளின் நியம சுழற்சி ஒளியின் அலை நீளம் மற்றும் வெப்பநிலை ஆகியவைகளை பொறுத்தது. எனவே இவைகளை குறிப்பிடவேண்டும். நியம சுழற்சியை மூலக்கூறு எடையால் பெருக்கினால் கிடைப்பது மோலார் சுழற்சி ஆகும்.

கருவி அமைத்தல்

ஒரு சேர்மத்தின் ஒளி சுழற்சியை நிர்ணயிக்கபோலாரி மீட்டர் (Polarimeter) என்ற கருவி பயன்படுத்தப்படுகிறது. ஒரு பொதுவான போலாரி மீட்டரின் பாகங்கள்

1. ஒளி மூலம்

போலாரிமெட்ரிக் கான மிகப் பொதுவான ஒளி மூலங்கள் சோடியம் ஆவி விளக்குகள் அல்லது மெர்குரி ஆவி விளக்குகள் ஆகும். சோடியம் ஆவி விளக்கிலிருந்து 5890\AA மற்றும் 5896\AA என்ற இரு அலைநீளம் கொண்ட ஒளி கற்றை வெளிப்படும் தகுந்த வடிகட்டி மூலம் இதனை பிரித்து ஒரே அலைநீளம் கொண்ட ஒளி பயன்படுத்தப்படுகிறது.

2. முனைவாக்கி (Polarise)

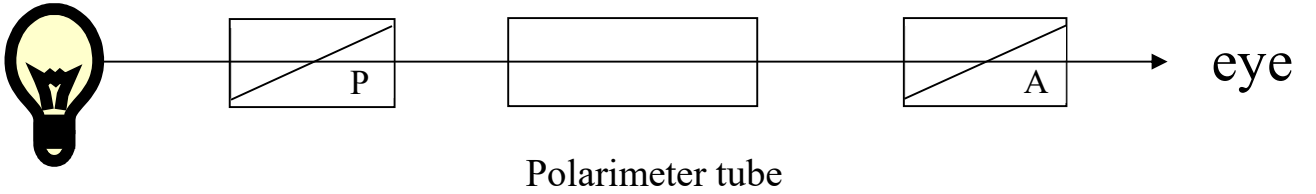
ஒளி மூலத்திலிருந்து வெளிப்படும் ஒளிக் கற்றை ஒரு தகுந்த முனைவாக்கியினுள் செலுத்தினால் ஒரு தளத்தில் மட்டுமே அதிரும் ஒளியை பெறமுடியும். அதாவது தளமுனைவுற்ற ஒளி கிடைக்கிறது. பொதுவாக கிலான் - தாம்சன் மற்றும் நிக்கோல் முப்பட்டகங்கள் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

3. மாதிரி குழாய் (Sample Tubes)

போலாரிமீட்டரில் சேர்மங்களை எடுத்துக்கொள்ள 5 - 25 செ. மீ நீளமுள்ள உருளை வடிவமான குழாய்கள் பயன்படுகின்றன. குழாயின் இருமுனைகளும் இரு சிறிய கண்ணாடி தட்டினால் இணையாக மூடப்படுகிறது. தூல்லியமான அளவீடுகளுக்கு மாதிரி கலனை சுற்றிலும் வெப்பநிலையை கட்டுப்படுத்தும் ஒரு வெளிக் குழாய் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

4. பகுப்பான் (A Detector)

பல போலாரிமீட்டர்களில் கண்ணை கண்டறியும் கருவியாக பயன்படுகிறது.



P – முனைவாக்கி ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீளமுள்ள ஒளியை செலுத்துகிறது.

A – பகுப்பான்

T—போலாரிமெட்ரிக் மாதிரி கலன்

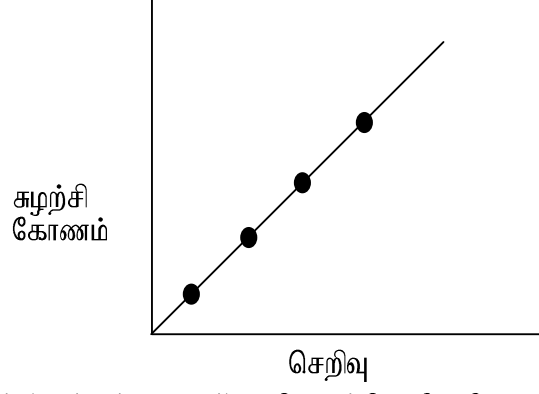
ஆல்கஹால், நீர், CHCl_3 போன்ற கரைப்பான் 25 மில்லியில் 0.1 முதல் 0.5 கி பொருள் கரைக்கப்பட்டு மாதிரி கலனில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. போலாரி மீட்டரில் பொருத்தப்பட்டு ஒளி செலுத்தப்படுகிறது. கண்ணருகே உள்ள லென்சு வழியே பார்த்து பகுப்பான் A யை சுழற்சி சீரான பிரகாசமான புலம் பெறப்படுகிறது. கருவியுடன் இணைந்துள்ள அளவு கோல் மூலம் ஆரம்ப மற்றும் இறுதி நேரத்தில் உள்ள கோண வேறுபாடு கணக்கிடப்படுகிறது. இதுவே சுழற்சி கோணம் ஆகும்.

குளுக்கோசை அளவிடல்

ஒளி சுழற்சி செறிவுடன் நேர் கோட்டு தொடர்பை கொண்டுள்ளது. இதன் அடிப்படையில் தான் ஒளி சுழற்றும் பொருள்கள் அளவிடப்படுகிறது. குளுக்கோஸ் பின்வருமாறு அளவிடப்படுகிறது.

புதியதாக குளுக்கோஸ் கரைசல்கள் 5%, 10%, 15%, 20%, 25% மற்றும் 30% செறிவில் தயாரிக்கப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு கரைசலின் ஒளி சுழற்சியும் போலாரி மீட்டர் உதவியால் கணக்கிடப்படுகின்றன. போலாரிமீட்டர் குழாயின் நீளம் (1 செ. மீ) தெரியும். செறிவை x அச்சிலும் சுழற்சி

கோணத்தை y அச்சிலும் கொண்டு வரைபடம் வரையப்படுகிறது. நேர் மதிப்பு சாய்வு கொண்ட நேர் கோடு கிடைக்கிறது. ஆயத்தின் வழியே செல்கிறது.



அளவிடவேண்டிய கரைசலின் (ஆய்வுக்கரைசல்) ஒளி சுழற்சி அதே போலாரி மீட்டர் மற்றும் மாதிரி கலன் கொண்டு நிர்ணயிக்கப்படுகிறது. வரைபடத்தின் மூலம் இந்த சுழற்சி கோணத்திற்கு ஈடான கரைசலின் செறிவு கணக்கிடப்படுகிறது.

Kinetics :- [Ancient

Great 'Kinesis'

Chemical kinetics

movement of to mar

⊗ [It is the study of the rates of chemical reactions and the factors

which affect the reaction rates.] The rate at which reaction occurs can be altered by changing such as temperature, pressure, concentration, pressure, surface area and use of catalysts.]

for know

Rate law expression:-

The rate of chemical reaction is defined as the change in concentration

Rate Constant :- [k]

It is defined as change in concentration of reactant or product per unit time in a reaction in which all the reactants are at unit concentration.

Rate law expression

The rate of a chemical reaction is defined as the change in concentration of any of the reactants in unit time. Let us consider a reaction,



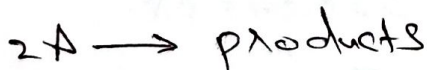
If dc is the decrease in the concentration of A in a time dt and if the molecular concentration of A is c then

$$-\frac{dc}{dt} = k c$$

$$-\frac{dc}{dt} = k c \rightarrow \textcircled{1}$$

k - constant

For a reaction



$$-\frac{dc}{dt} = k c^2 \rightarrow \textcircled{2}$$

Here Equn $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$

and $\textcircled{3}$ are some

of the rate

equations of

rate laws,

and for a reaction

$$A + B \rightarrow \text{products}$$
$$-\frac{dc}{dt} = k c_A \cdot c_B \rightarrow \textcircled{3}$$

An equation which relates the rate of reaction to the concentration of the reactants is called rate law or rate equation.

1.) Rate of Reaction:

Rate of reaction is the change of amount of reactant / product per unit time.

$$\text{Rate of reaction} = \frac{\text{change of amount of reactant / product}}{\text{time taken}}$$

2.) order of reaction; (n)

The order of reaction is defined as the sum of powers of the concentration of the reactants in the rate law expression.



$$\text{Rate} = [A]^x + [B]^y + [C]^z$$

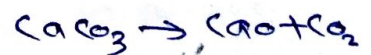
$$n = x + y + z$$

Types of order of reaction

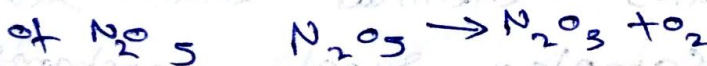
1.) First order reaction:

It is a reaction that depends on the concentration of only one react [a unimolecular reaction].

(ii) Decomposition of calcium carbonate



e.g. Thermal decomposition of N_2O_5



Second order reactions

Second order reaction is defined as the rate is proportional to the ^{Square of} concentration of one reactant and (or) product of concentrations of two reactants.

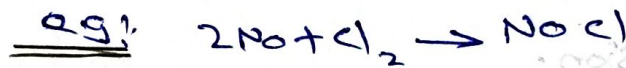
eg: Decomposition of HI without catalyst



$$\text{Rate} = k[\text{HI}]^2 \quad \text{order} = 2$$

Third order reaction

It is defined as rate of reaction is proportional to the concentration of each of three reacting molecules.



$$\text{Rate} = k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] \quad \text{order} = 3$$

zero order reactions

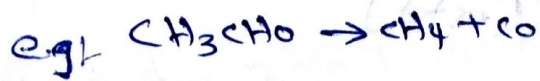
In zero order reaction, rate is constant and is independent of the concentration of any of the reactants.

eg: Decomposition of ammonia



Fractional order Reaction: $\text{Rate} = k[\text{NH}_3]^0 \quad \text{order} = 0.$

In fractional order reactions, the order is a non integer, which often indicates a chemical chain reaction or other complex reaction mechanism.



$$\text{Rate} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \text{order} = 3/2 = 1.5$$



$$\text{Rate} = k [\text{CHCl}_3]^1 [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\text{order} = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2} = 1.5$$

Pseudo order reaction?

When a reactant is made much more concentrated than the other, it is made to have no effect on the rate of that particular experiment (i.e.) appears to be zero order.

$$\text{Rate} = k[\text{A}]^1[\text{B}]^2 \quad \text{Reaction is 2nd order}$$

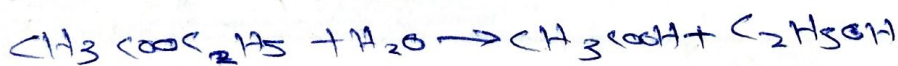
For experiment where $[\text{B}] \gg [\text{A}]$,

$[\text{B}]$ constant

$$\text{Rate} = k'[\text{A}]^1 \quad \text{Reaction appears to be}$$

1st order. Pseudo ('fake') 1st order.

Example: Hydrolysis of ester in presence of acid



From this reaction, the rate expression

should be,

$$r = k[\text{ester}][\text{H}_2\text{O}]$$

Since, hydrolysis takes place in excess of H_2O and concentration change of H_2O is negligible practically.

therefore, $r = k' [\text{ester}]$

where $k' = k [\text{H}_2\text{O}]$

Molecularity:-

The number of ions or atoms or molecules involved in the rate determining step or rate limiting step is called molecularity. The molecularity will be only whole number and never be zero or fraction.

Fraction.

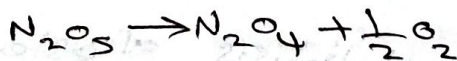
Types:-

(i) unimolecular reactions [molecularity = 1]

unimolecular reactions are those involving a change in only one molecule of ionic structure. $A \rightarrow \text{products}$ unit - s^{-1}



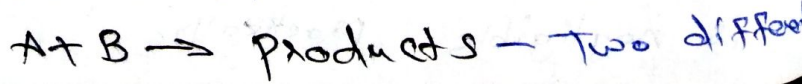
order = 1, molecularity = 1



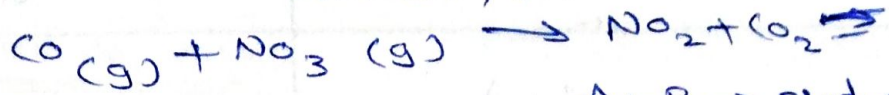
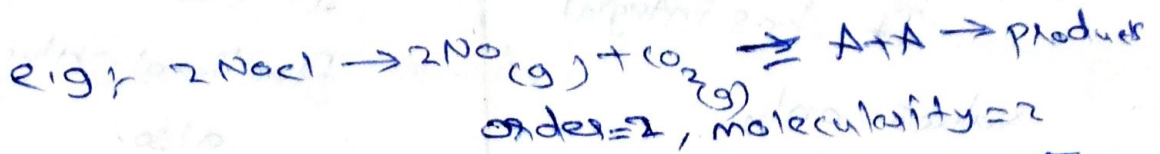
order = 1, molecularity = 1

(ii) Bimolecular reactions [molecularity = 2]

It refers to the chemical combination of two molecular entities in a reac. that can be considered either reversible or irreversible.



$A + A \rightarrow \text{products}$ Two identical elements

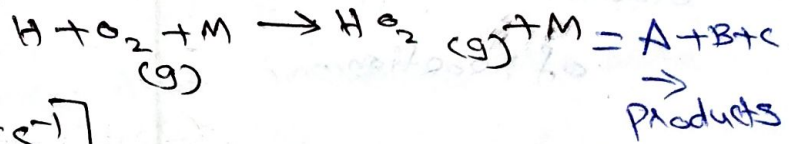
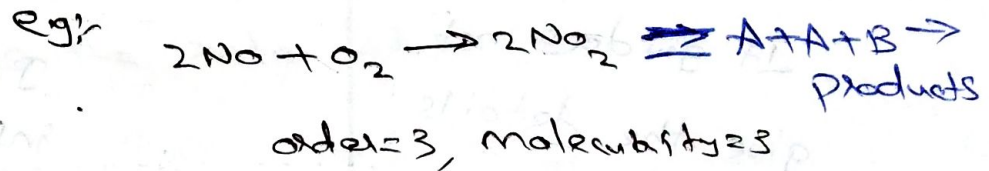


Unit - $\text{m}^3 \text{kmol}^{-1} \text{s}^{-1}$

$A + B \rightarrow \text{products}$
 order = 1, molecularity = 2

(iii) Trimolecular reactions?

A termolecular (or trimolecular) reaction in solutions or gas mixtures involves three reactant molecules simultaneously colliding.



Unit - $[\text{m}^3 \text{kmol}^{-2} \text{s}^{-1}]$

$A + A + A \rightarrow \text{products}$

Difference between Molecularity and

order of Reaction:-

Molecularity	order of Reaction
<ul style="list-style-type: none"> ★ It is the number of reacting species undergoing simultaneous collision 	<ul style="list-style-type: none"> ★ It is the sum of powers of the concentration terms in rate law expression
<ul style="list-style-type: none"> ★ It is a theoretical concept 	<ul style="list-style-type: none"> ★ It is experimentally determined

elements

It has integral values only

It can have fractional values also.

It is assigned for each elementary step of mechanism

It is assigned for a overall reaction

It does not depend upon temperature and pressure.

It depends upon pressure, temperature, concentration

It does not give the details about the mechanism of reaction.

It gives information about the slowest step and hence explain the mechanism of reaction.

It cannot have zero value.

Sometimes its value is zero

Factors affecting the rate of Reaction:

Nature of reactants

Some substances are more reactive than others

Concentration of Solution

Increasing the concentration of reactants, increase the rate of reactions

The more particles present, the more often they collide.

* Surface area:

The smaller the size of particle, the greater the surface area.

Increasing the surface area speeds up the rate of reaction by increasing the collision rate.

* Temperature:

Increasing the temperature, increases the rate of reaction.

* Catalysts and inhibitors:

Catalysts:

Substance that increases the rate of reaction.

Inhibitors:

Substance that slows down or inhibits the reaction rate.

* Pressure:

only affect the reaction involve gas as reactant.

The higher the pressure, the higher the rate of mechanism.

Derivations of First order Reaction:



$$r \propto [A]'$$

$$r = k[A] \rightarrow \textcircled{1}$$

$$r = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \rightarrow \textcircled{2}$$

Equating $\textcircled{1}$ and $\textcircled{2}$

$$r = k[A] = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$

Integrate the same variable, because different variables does not undergoes integration.

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

$$\frac{d[A]}{A} = -k dt \Rightarrow \int \frac{d[A]}{A} = \int -k dt \quad \int \frac{dx}{x} = \ln x$$

$$\Rightarrow \ln [A] = -kt + I \rightarrow \textcircled{A} \quad \int dx = x$$

I - Integration Constant

Here reaction is not started, so $t=0$, $[A]$ becomes $[A]_0$.

$$\ln [A]_0 = -k(0) + I \rightarrow \textcircled{B}$$

$$I = \ln [A]_0 \rightarrow \textcircled{B} \text{ From } \textcircled{B}$$

Sub \textcircled{B} in \textcircled{A}

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$

$$-\ln [A] = kt + \ln [A]_0$$

$$kt = \ln [A]_0 - \ln [A]$$

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} \rightarrow \textcircled{c}$$

$$\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$$

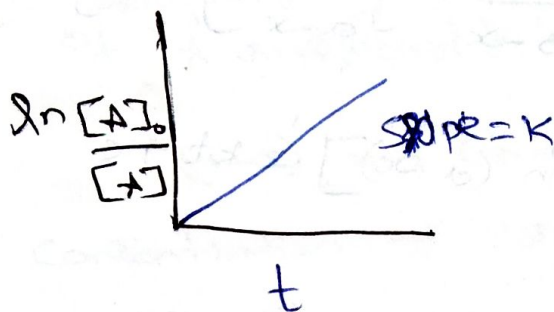
Convert \ln to \log

$$\ln = 2.303 \log$$

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

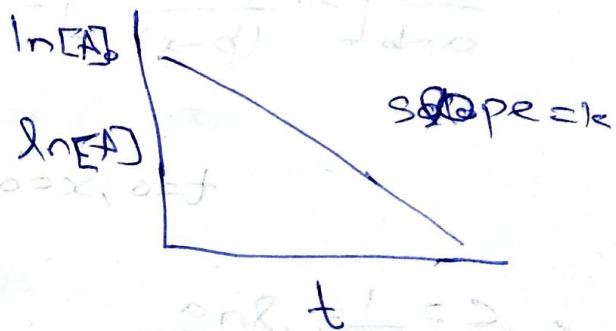
Rate constant

expression for 1st order reaction.



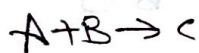
As \textcircled{c}

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$



Second order reaction derivations

Here, concentration of both reactants, are not equal, $a \neq b$



'a' and 'b' are the initial concentration of A and B, at time $t=0$
 $(a-x)$ and $(b-x)$ are the concentrations of A and B at time 't'.

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

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

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k dt \quad a > b$$

In terms of partial fraction

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

on Integrating on both the equation $\textcircled{1}$

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

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

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

c - constant

$$t=0, x=0$$

$$c = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$$

$$\frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{a-x}{b-x} \right] = kt + \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$$

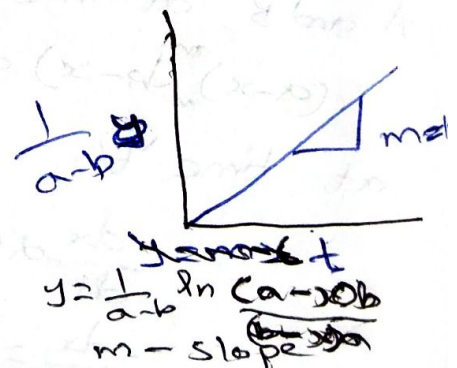
$$kt = \frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{a-x}{b-x} - \ln \frac{a}{b} \right]$$

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad a \neq b$$

$$= \frac{1}{(a-b)t} \cdot 2.303 \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

If $a < b$ means $\frac{(b-x)a}{(a-x)b}$

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



Rate law expression

For

3rd order reaction

~~$\frac{1}{[A]^2}$~~ Rate = $k[A]^3$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

$$\frac{-d[A]}{[A]^3} = \int k dt$$

Integrating on both sides

$$-\int \frac{d[A]}{[A]^3} = \int k dt$$

$$= \frac{1}{2} [A]^{-2} = kt$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} \right] = k(t-0)$$

$$= \frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} = kt$$

$$\frac{1}{2[A]^2} = k + \frac{1}{2[A]_0^2} = \frac{2k + [A]_0^{-2}}{2}$$

$$\div \left[\frac{1}{2[A]^2} = \frac{2k + [A]_0^{-2}}{2} \right] = \frac{1}{2[A]^2} = \frac{2k + [A]_0^{-2}}{2}$$

$$\frac{1}{2[A]^2} = \frac{2k + [A]_0^{-2}}{2}$$

$$2[A]^2 = \frac{2[A]_0^2}{2k + [A]_0^{-2}} \Rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{\sqrt{2k + [A]_0^{-2}}}$$

Half life period:- ($t_{1/2}$) SI unit:- ~~Be~~ ~~quired~~

It is defined as, the time required for disintegration of half of the original amount of the radioactive substance.

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

Decay constant (λ): [units s^{-1} or a^{-1}]

The number of particles that decay in a given time is proportional to the total number of particles in a radioactive sample,

$$\Delta N = -\lambda N \Delta t$$

Half life period:-

Half life period of first order kinetics:

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad kt = \frac{2.303}{t} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

Take,

$$[A] = \frac{[A]_0}{2} \quad \text{It represents, the}$$

concentration is half of the initial

concentration.

$$t = t_{1/2}$$

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{[A]_0}{[A]_0/2}$$

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

$$k = \frac{2.303}{t_{1/2}} (0.3010)$$

$$\log 2 = 0.3010$$

$$k = \frac{0.6932}{t_{1/2}}$$

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

This is the half life of first order reaction.

Half life period of Second order kinetic

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

In this case, half life of reaction is not defined,

Half life with respect to A, $t = t_{1/2} \Rightarrow [A] = \frac{a}{2}$

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

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \Rightarrow kt_{1/2} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(\frac{a}{2})b}{(b-\frac{a}{2})a}$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b}{2b-a}$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a - \frac{a}{2})b}{(\frac{b-a}{2})a} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{ab/2}{2(b-a)a}$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b}{(2b-a)}$$

Half life with respect B

$$[B] = b ; b/2$$

$$b - x = b/2 \Rightarrow x = b/2$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a - b/2)}{a(b - \frac{b}{2})} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(2a-b)}{2a \times \frac{b}{2}}$$

$$kt_{1/2} = \frac{1}{(a-b)} \ln \left(\frac{2a-b}{a} \right)$$

It is complicated

Derivation of Second order reactions.



a is the initial concentration of the two same reactants at $t=0$

$a(1-x)$ is the concentration of the same reactants at time t .

$$R \propto [A]^2$$

$$R = \frac{dx}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{dx}{dt} = k[a-x]^2$$

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k dt \rightarrow \text{①}$$

on integrating equ ①

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{a-x} \right]_0^x = k [t]_0^t$$

$$\left[\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a-0} \right] = k [t-0]$$

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

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

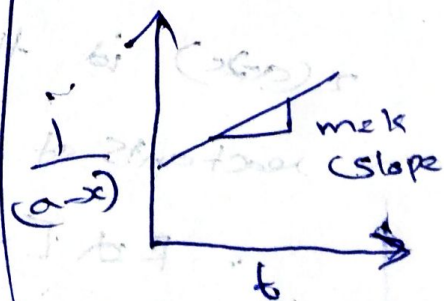
$$\frac{x}{(a-x)a} = k t$$

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

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

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

$$t =$$



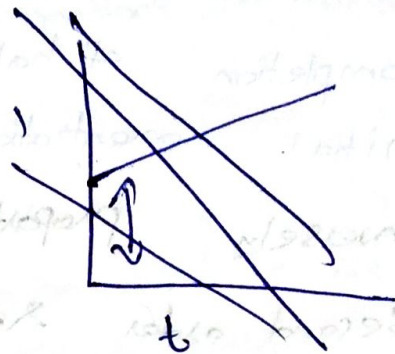
Half life period:

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

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

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

$$k \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$



Derivation of fractional order

reaction:

Characteristics of 1st order reaction:

The rate of reaction is not proportional to the concentration of the reactant.

The rate of reaction is proportional to the square root of the concentration of reactant.

The pace of the reaction is relative to the square of concentration of the reactant.

The rate of reaction is straight forwardly corresponding to concentration of the reactant.

Derivation of zeroth order reaction:-



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

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad (1)$$

Sign (-) indicates decreases in reaction concentration

$$-dA = k dt \rightarrow (1)$$

Integration of Equ (1)

$$-\int_{[A_0]}^{[A]} d[A] = k \int_0^t dt$$

$$-[A] + [A_0] = k[t - 0]$$

$$-[A] + [A_0] = kt$$

$$[A_0] - [A] = kt$$

$$k = \frac{[A_0] - [A]}{t}$$

For graph

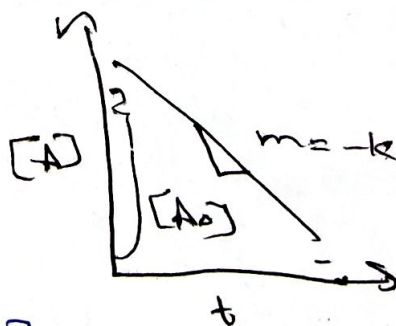
$$[A_0] - [A] = kt$$

$$-[A_0] + [A] = -kt$$

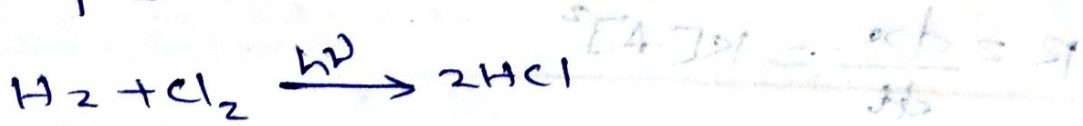
$$[A] = -kt + [A_0]$$

$$y = mx + c$$

$$y = [A] = m = -k, x = t, c = [A_0]$$



e.g.: photochemical reaction



Half life period

$$t = t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A_0] - [A_0]/2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A_0]/2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{[R_0]}{2k}$$

$t_{1/2}$ is directly proportional to the initial concentration of the reactants and inversely proportional to the rate constant.

Determination of order of Reaction

1) Initial Rate method:

In this method initial rate of reaction is determined by varying the concentration of one of the reactants while others are kept constant.

$$R = k[A]^x[B]^y[C]^z$$

if $[B] \neq [C] = \text{constant}$

then for two different

initial concentrations of A we have

$$R_{0,1} = k[A_0]_1^n \rightarrow \textcircled{1}$$

and

$$R_{0,2} = k[A_0]_2^n \rightarrow \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1} \cdot \textcircled{2}$$

$$\Rightarrow \frac{R_{0,1}}{R_{0,2}} = \left[\frac{[A_0]_1}{[A_0]_2} \right]^n$$

2.) Graphical method:-

This method can be used when there is only one reactant.

If the plot of $\log[A]$ vs t' is a straight line, the reaction follows first-order.

If the plot of $1/[A]$ vs t' is a straight line, the reaction follows third order.

Generally, for a reaction of n th order, a graph of $1/[A]^{n-1}$ vs t must be a straight line.

Here $[A]$ is the concentration of reaction at any given time of the reaction (other $t=0$). $[A] = (a-x)$ where a is the initial concentration and x is the extent of reaction at time t .

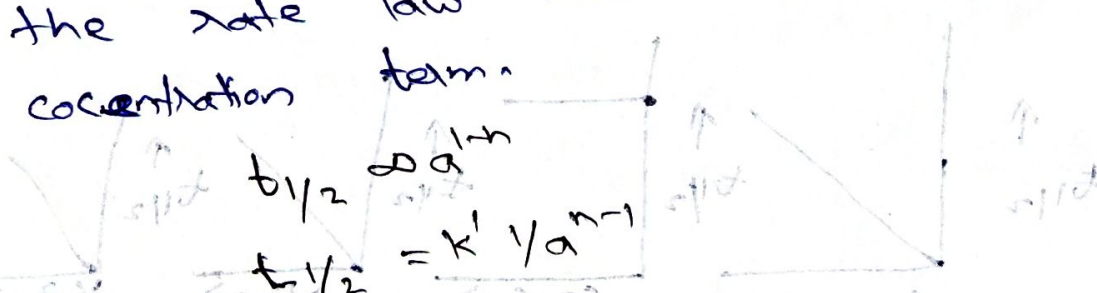
3.) Half life method:-

This method is used only when the rate law involved by only one concentration term.

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

$$t_{1/2} = k' / a^{n-1}$$

$$\log t_{1/2} = \log k' + (1-n) \log a$$



Graph of $\log t_{1/2}$ vs $\log a$ - gives a straight line with slope $(1-n)$, where n is the order of the reaction.

Determining the slope, we can find the order.

If half life at different concentration is given then -

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a_1^{n-1}} \rightarrow \textcircled{1}$$

and

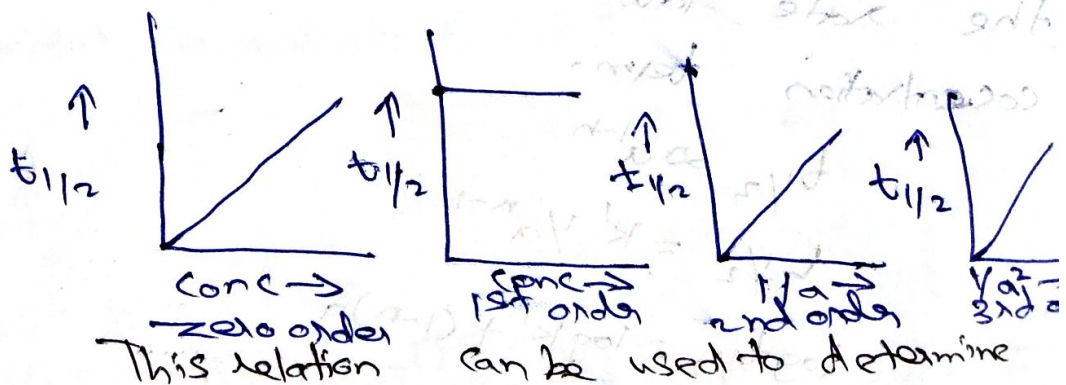
$$t_{1/2} \propto \frac{1}{a_2^{n-1}} \rightarrow \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1}/\textcircled{2} \Rightarrow \frac{t_{1/2}}{t_{1/2}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

Taking logarithm and rearranging

$$n = 1 + \frac{\log(t_{1/2}) - \log(t_{1/2})}{\log a_2 - \log a_1}$$

plots of half-lives concentration ($t_{1/2}$ vs Conc)



Van't Hoff Differential method:-

As we know that, the rate of a reaction varies as the n th power of the concentration of the reactant where ' n ' is the order of the reaction.

Thus, for two different initial concentrations C_1 and C_2 , equations can be written in the form

$$\log\left(\frac{dc_1}{dt}\right) = \log k + n \log C_1 \rightarrow \textcircled{1}$$

and

$$\log\left(\frac{dc_2}{dt}\right) = \log k + n \log C_2 \rightarrow \textcircled{2}$$

Taking log,

Subtracting Eq (ii) from (i)

$$\log\left(\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(\frac{dc_2}{dt}\right) = n(\log C_1 - \log C_2)$$

(or)

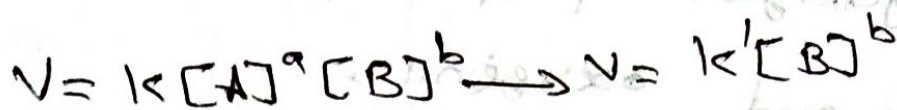
$$n = \left[\log\left(-\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(-\frac{dc_2}{dt}\right) \right] \div$$

$$\left[\log C_1 - \log C_2 \right] \rightarrow \textcircled{3}$$

$-\frac{dc_1}{dt}$ and $-\frac{dc_2}{dt}$ are determined from concentration vs. time graphs and the value of ' n ' can be determined.

Isolation methods

In this method all the reactants are taken in very large excess except one and the order of reaction is determined by first method. The concentrations of the substances taken in excess are considered to be constant.



method of initial rates (often used in

conjunction with the isolation method)?

$$V = k[A]^a$$

at the beginning of reaction.

$$V_0 = k[A_0]^a$$

Taking log gives

$$\log V_0 = \log k + a \log [A_0]$$

Therefore log of initial rates vs

log of initial concentration of A
should be straight

line with the slope a [the order of a reaction],

Experimental methods for measuring Reaction rates:-

(a)
Experimental Techniques involved in the following kinetics of Reaction [including Typical Examples for each of the Technique],

1.) Volumetry:-

principle: In this technique, the change in volume of the reactant or the products is determined.

Experiment:-

Decomposition of H_2O_2 [Hydrogen peroxide] :-



Hydrogen peroxide decomposes into water and oxygen.

Progress of this reaction is determined by titrating the remaining hydrogen peroxide (H_2O_2) against the solution of acidified potassium permanganate ($KMnO_4$),

Volume of $KMnO_4$ used initially α initial concentration of H_2O_2 (V_0) α (a_0)

Volume of $KMnO_4$ used after time t (V_t) α Remaining solution of H_2O_2

Vidya

According to first order kinetics,

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

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0}{V_t}$$

The value of k is found to be a constant showing that the decomposition of H_2O_2 follows first order kinetics.

Manometry:-

Principle:-

It suggests that the difference in pressure at two different elevation is directly proportional to the difference in elevations.

Experiment:-

Decomposition of nitrogen pentoxide:-



It is a stoichiometric equation

Nitrogen pentoxide is decomposed into nitrogen tetroxide and oxygen, under heating.

During the forward reaction, there is increase in number of molecules, so there will be increase in pressure

of gas, volume is kept constant.

∴ The reaction can be studied by noting the pressure of the gas mixture at various intervals of time.

When the experiment values are substituted in first order rate equation k is found to be constant. This shows that the reaction is 1st order.

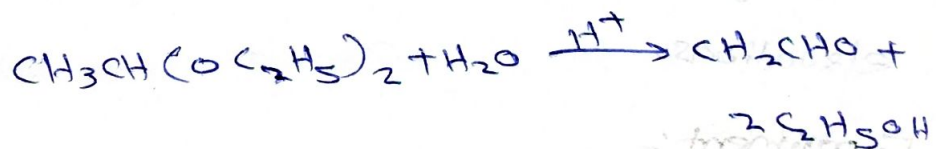
Dilatometry

Principle:-

In dilatometry small increase in the volume of liquids are measured and kinetics studied.

Experiment:-

Hydrolysis of acetal:-



Here, Rate of reaction \propto concentration of acetal, when water is present in large excess.

Catalyst - Acid $[\text{H}^+]$

In this reaction the products occupy a larger volume than the reactants. Hence, the change in volume is a measure of extent of reaction.

The dilatometer consists of,

B - Bulb [capacity about 2 cm³]

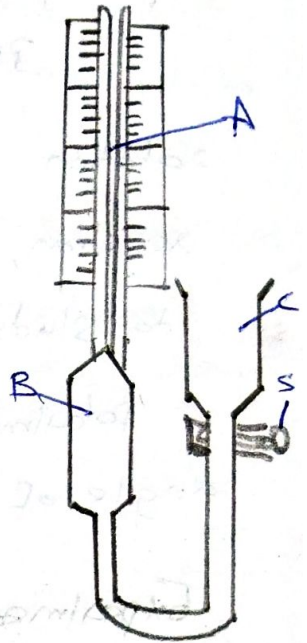
A - capillary stem.

C - funnel.

S - stopcock.

The solutions namely acid and acetal are placed in a thermostat.

Some acid and so acetal solutions are mixed and taken in dilatometer.



The liquid level in the scale at various intervals of time are found. A reading is taken after 90 minutes.

Calculation:-

The initial reading - V_0

Reading at time t - V_t

Reading after 90 minutes - V_0

Initial concentration = $a - V_0 - V_0$

Concentration at time t , (a-x) = $a - V_0 - V_t$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{(a-x)} \Rightarrow \frac{2.303}{t} \log \frac{V_0 - V_0}{V_0 - V_t}$$

The value of k is found to be constant showing that the reaction is of 1st order.

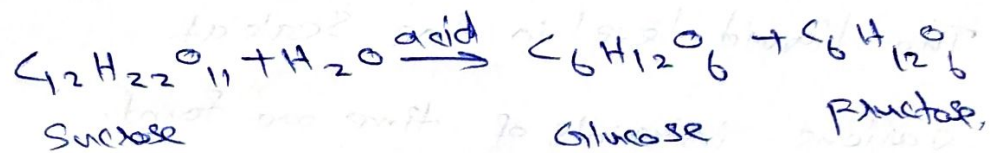
Polarimetry:-

Principle:-

If there is a change in the optical rotation during the course of a chemical reaction, this technique may be employed to study the order of the reaction. A

Polarimeter is used for measuring the angle of rotation of the reaction mixture.

Experiment:-



When cane sugar (sucrose) is reacted with acids or certain enzymes, it is converted into glucose and fructose.

The reaction is bimolecular.

The experimental results have indicated that the reaction is of the 1st order.

If we consider a dilute solution, the quantity of water is comparatively high. Therefore the change in the concentration of water is very little. In other words the concentration of water is almost a constant so, the rate of reaction depends upon the concentration of sugar only.

Such reactions are called pseudo unimolecular reactions,

A solution of cane sugar in water is prepared, acidified and taken in a polarimeter tube

The angle of rotation is noted initially and time 't'

A final reading is taken after 24 hours,

Calculation;

Initial rotation = λ_0

Rotation at time 't' = λ_1

Rotation after 24 hours = λ_∞

Initial concentration of cane sugar $\propto \lambda_0 - \lambda_\infty$

concentration at time 't' is $(a-x) \propto \lambda_1 - \lambda_\infty$

Now the velocity constant,

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

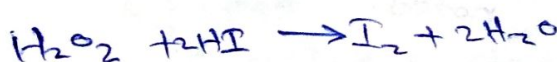
$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{\lambda_0 - \lambda_\infty}{\lambda_1 - \lambda_\infty}$$

Colorimetry:

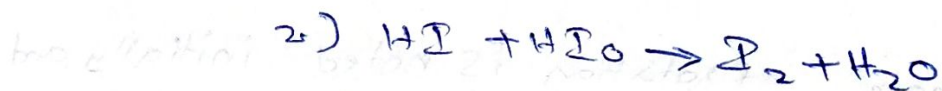
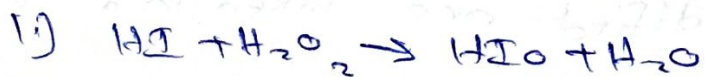
principle:

Taking the colour change as the basis of the experiment, the kinetics of certain reactions are studied. The appearance or disappearance of colours may be studied.

Experiment:- Kinetics of reaction between H_2O_2 and HI



The reaction is believed to proceed in two stages:-



If the condition of experiment is so adjusted that HI is always in excess, the reaction follows first order kinetics.

2g of KI is dissolved in 500ml of water, 25 ml of dil. H_2SO_4 and 10ml of Starch solution are taken in a flask 'A'.

A is kept in a thermostat.

During this time a 'two volume' solution of hydrogen peroxide is prepared and standardised by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

25ml of H_2O_2 is pipetted out into the flask 'A' and stop watch is started immediately. A blue colour will be formed.

Immediately 0.3ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ is added so that the blue colour is discharged. The solution is observed closely. The time at which blue colour reappears is noted.

Now 0.2 ml of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ is added to flask.

Again the time at which blue colour reappears noted. The experiment is repeated in this manner until the reaction has reached about half its theoretical value. \Leftrightarrow
~~The~~ (The theoretical value is obtained by direct titration mentioned earlier).

These results are substituted in 1st order rate equation. It is found that this reaction follows first order kinetics.

Characteristics of 2nd order reaction:

- 1.) unit of k is $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$.
- 2.) cannot complete.
- 3.) Half life $t_{1/2} \propto \frac{1}{c_0}$
Increasing the initial concentration of the reactant will shorten the reaction time.
- 4.) $1/c$ is in linear proportion to t .

Characteristics of 1st order reaction:

- 1.) unit of k is s^{-1} .
- 2.) $\ln[c]$ is in linear proportion to t .
- 3.) cannot complete.
- 4.) Half-life does not depend on c_0 .

Characteristics of zeroth order reaction.

- 1.) ~~Its~~ rate is independent of concentration of reactants.

Characteristics of zeroth order reaction?

The rate constant, k has units of $[c][t]^{-1}$

A graph of ' c ' against ' t ' is a straight line.

The half-life of a zero-order reaction is $t_{1/2} = 0.5C_0/k$.
