

## প্রাককথন

নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়ের স্নাতক শ্রেণির জন্য যে পাঠক্রম প্রবর্তিত হয়েছে, তার লক্ষণীয় বৈশিষ্ট্য হল প্রতিটি শিক্ষার্থীকে তাঁর পছন্দমতো কোনো বিষয়ে সাম্মানিক (honours) স্তরে শিক্ষাগ্রহণের সুযোগ করে দেওয়া। এ-ক্ষেত্রে ব্যক্তিগতভাবে তাঁদের গ্রহণ ক্ষমতা আগে থেকেই অনুমান করে না নিয়ে নিয়ত মূল্যায়নের মধ্য দিয়ে সেটা স্থির করাই যুক্তিযুক্ত। সেই অনুযায়ী একাধিক বিষয়ে সাম্মানিক মানের পাঠ-উপকরণ রচিত হয়েছে ও হচ্ছে—যার মূল কাঠামো স্থিরীকৃত হয়েছে একটি সুচিকৃত পাঠক্রমের ভিত্তিতে। কেন্দ্র ও রাজ্যের অগ্রগণ্য বিশ্ববিদ্যালয়সমূহের পাঠক্রম অনুসরণ করে তার আদর্শ উপকরণগুলির সমন্বয়ে রচিত হয়েছে এই পাঠক্রম। সেইসঙ্গে যুক্ত হয়েছে অধ্যেত্ব্য বিষয়ে নতুন তথ্য, মনন ও বিশ্লেষণের সমাবেশ।

দূর-সঞ্চারী শিক্ষাদানের স্বীকৃত পদ্ধতি অনুসরণ করেই এইসব পাঠ-উপকরণ লেখার কাজ চলছে। বিভিন্ন বিষয়ের অভিজ্ঞ পদ্ধিতমগুলীর সাহায্য এ-কাজে অপরিহার্য এবং যাঁদের নিরলস পরিশ্রমে লেখা, সম্পাদনা তথা বিন্যাসকর্ম সুসম্পন্ন হচ্ছে তাঁরা সকলেই ধন্যবাদের পাত্র। আসলে, এঁরা সকলেই অলক্ষ্য থেকে দূর-সঞ্চারী শিক্ষাদানের কার্যক্রমে অংশ নিচ্ছেন; যখনই কোনো শিক্ষার্থী এই পাঠ্যবস্তুনিচয়ের সাহায্য নেবেন, তখনই তিনি কার্যত একাধিক শিক্ষকমণ্ডলীর পরোক্ষ অধ্যাপনার তাবৎ সুবিধা পেয়ে যাচ্ছেন।

এইসব পাঠ-উপকরণের চর্চা ও অনুশীলনে যতটা মনোনিবেশ করবেন কোনো শিক্ষার্থী, বিষয়ের গভীরে যাওয়া তাঁর পক্ষে ততই সহজ হবে। বিষয়বস্তু যাতে নিজের চেষ্টায় অধিগত হয়, পাঠ-উপকরণের ভাষা ও উপস্থাপনা তার উপযোগী করার দিকে সর্বস্তরে নজর রাখা হয়েছে। এর পর যেখানে যতটুকু অস্পষ্টতা দেখা দেবে, বিশ্ববিদ্যালয়ের বিভিন্ন পাঠকেন্দ্রে নিযুক্ত শিক্ষা-সহায়কগণের পরামর্শে তার নিরসন অবশ্যই হতে পারবে। তার ওপর প্রতি পর্যায়ের শেষে প্রদত্ত অনুশীলনী ও অতিরিক্ত জ্ঞান অর্জনের জন্য গ্রন্থ-নির্দেশ শিক্ষার্থীর গ্রহণ ক্ষমতা ও চিন্তাশীলতা বৃদ্ধির সহায়ক হবে।

এই অভিনব আয়োজনের বেশ কিছু প্রয়াসই এখনও পরীক্ষামূলক—অনেক ক্ষেত্রে একেবারে প্রথম পদক্ষেপ। স্বত্বাবতই ত্রুটি-বিচুতি কিছু কিছু থাকতে পারে, যা অবশ্যই সংশোধন ও পরিমার্জনার অপেক্ষা রাখে। সাধারণভাবে আশা করা যায়, ব্যাপকতর ব্যবহারের মধ্য দিয়ে পাঠ-উপকরণগুলি সর্বত্র সমাদৃত হবে।

অধ্যাপক (ড.) শুভ শঙ্কর সরকার  
উপাচার্য

ত্রিতীয় পুনর্মুদ্রণ : এপ্রিল, 2016

---

বিশ্ববিদ্যালয় মঞ্চের কমিশনের দূরশিক্ষা ব্যৱোৱ বিধি অনুযায়ী ও অর্থানুকূল্যে মুদ্রিত।

Printed in accordance with the regulations and financial assistance of the  
Distance Education Bureau of the University Grants Commission.

## পরিচিতি

বিষয় : রসায়ন

সাম্মানিক স্তর

### পাঠক্রম : পর্যায় : ECH 07 : 01

	রচনা	সম্পাদনা
একক 1 দ্রবণ - I	ড. স্বপন ভট্টাচার্য	ড. ব্রজেশ চন্দ্র সেন
একক 2 দ্রবণ - II	ঐ	ঐ
একক 3 দ্রবণের কলিগোটিভ ধর্মসমূহ	ঐ	ঐ
একক 4 দশাসাম্য - I	ঐ	ঐ
একক 5 দশাসাম্য - II	ঐ	ঐ

### পাঠক্রম : পর্যায় : ECH 07 : 02

	রচনা	সম্পাদনা
একক 6	অধ্যাপক বিজয়কুমাৰ রায়	ড. পার্থ সেন
একক 7	ঐ	ঐ
একক 8	অধ্যাপক রাণী সেন	ঐ
একক 9	ঐ	ঐ
একক 10	অধ্যাপক বিজয়কুমাৰ রায়	ঐ

## প্রত্নালিপি

এই পাঠ-সংকলনের সমুদয় স্বত্ত্ব নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়ের দ্বারা সংরক্ষিত।  
বিশ্ববিদ্যালয় কর্তৃপক্ষের লিখিত অনুমতি ছাড়া এর কোনও অংশের পুনর্মুদ্রণ বা কোনওভাবে  
উন্মুক্তি সম্পূর্ণ নিষিদ্ধ।

ড. অসিত বরণ আইচ  
কার্যনির্বাহী নিবন্ধক





## নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়

ই. সি. এইচ — ০৭

ভৌত রসায়ন-II

### পর্যায়

1

#### দ্রবণসমূহ ও দশা-নিয়ম

একক 1	দ্রবণ - I	1-48
একক 2	দ্রবণ - II	49-75
একক 3	দ্রবণের কলিগেটিভ ধর্মসমূহ	76-115
একক 4	দশাসাম্য - I	116-153
একক 5	দশাসাম্য - II	154-189

### পর্যায়

2

#### বিক্রিয়া সাম্য

একক 6	রাসায়নিক সাম্য	190-218
একক 7	রাসায়নিক সাম্যাবস্থার বাহ্যিক শর্তের প্রভাব	219-234
একক 8	আয়নীয় সাম্য	235-266
একক 9	উভনিরোধক ও প্রশমন	267-305
একক 10	জারণ বিজারণ নির্দেশক, অধিশোষণ নির্দেশক	306-322



---

## একক - ১ □ দ্রবণ I

---

গঠন

- 1.1 প্রভাবনা
  - উদ্দেশ্য
- 1.2 দ্রবণের প্রকারভেদ
- 1.3 দ্রবণের গাঢ় প্রকাশের বিভিন্ন উপায় ও একক
- 1.4 গাঢ়জ্ঞের এক একক থেকে অন্য এককে পরিবর্তন
- 1.5 কঠিন দ্বারের তরলে দ্রবণ
  - 1.5.1 কঠিন দ্বারের আদর্শ দ্বাব্যাত্ত গণনা
- 1.6 তরলে গ্যাসের দ্রবণ
  - 1.6.1 গ্যাসের দ্বাব্যাত্তার উপর চাপের প্রভাব : হেনরীর সূত্র
  - 1.6.2 হেনরী সূত্রের অপগতিক উপপাদন ও সূত্রটির প্রয়োগ
  - 1.6.3 গ্যাসের দ্বাব্যাত্তার ওপর উচ্কভার প্রভাব
  - 1.6.4 মাব গ্যাস ও দ্বাবক তরলের প্রকৃতির ওপরে দ্বাব্যাত্তার নির্ভরতা
- 1.7 তরলে তরলের দ্রবণ
  - 1.7.1. রাউল্ট সূত্র ও সূত্রের অপগতিক উপপাদন
  - 1.7.2. রাউল্ট সূত্রের লেখ
  - 1.7.3. জুহেয়-মাইগিউলস সমীকরণ
- 1.8 আদর্শ দ্রবণ, প্রকৃত দ্রবণ ও অধিবেশনীয়তা
- 1.9 তরল, বাষ্প ও সমষ্টি সংযুক্তির সাথে সমষ্টি বাষ্পচাপের পরিবর্তন
- 1.10 স্কুটনাকে - সংযুক্তি লেখচিত্র
- 1.11 সংক্ষিপ্তসার
- 1.12 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী
- 1.13 উত্তরমালা

## 1.1 প্রস্তাবনা

দুই বা ততোধিক পদার্থের নির্দিষ্ট সংযুক্তি (definite composition)র সমস্ত (homogeneous) মিশ্রণকে দ্রবণ (solution) বলে। এর সংযুক্তি পরিবর্তীয় এবং পরিবর্তিত হলে নতুন সংযুক্তির দ্রবণ পাওয়া যায়। এতে কমপক্ষে দুটি সংঘটক (component) ধাকে-দ্রাব (solute) ও দ্রাবক (solvent)। সাধারণত যে পদার্থ দ্রবণে অপেক্ষাকৃত বেশী পরিমাণে থাকে, তাকে দ্রাবক এবং যে পদার্থ দ্রবণে অপেক্ষাকৃত কম পরিমাণে থাকে তাকে দ্রাব বলে। উপাদানের সংখ্যার ওপর নির্ভর করে একটি দ্রবণকে বাইনারি (বিসংঘটক), টার্নারী (ত্রিসংঘটক) অথবা কোয়ার্টেরনারী (quaternary) (চতুরসংঘটক) বলা চলে। দ্রাব ও দ্রাবকের বিভিন্ন বাহ্যিক অবস্থা (Physical state)-র দরুণ নানা ধরনের দ্রবণ সম্ভব। দ্রবণের সংযুক্তি সাধারণত দ্রাবের গাঢ়ত্ব (concentration) এর দ্বারা প্রকাশ করা হয়। গাঢ়ত্ব বিভিন্ন রাশির দ্বারা প্রকাশিত হয়। যেমন মোলারিটি, মোলারিটি, মোল ভগ্নাংশ ইত্যাদি। তরলে কঠিন পদার্থের দ্রাব্যতা সাধারণত উচ্চতা বাড়ার সাথে বাড়ে। সংযুক্ত দ্রবণ হলে তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা হেনরী সূত্র মেনে চলে, তাদের আদর্শ (ideal) দ্রবণ বলে। যারা মানে না তাদের আদর্শহীন বা অনাদর্শ (non ideal) দ্রবণ বলে। তাপগতিত্ব (thermodynamics) এর সাহায্যে আদর্শ ও অনাদর্শ (non ideal) দ্রবণের সীমাবেধ নির্ণয় করা যায় এবং বোকা যায় কেন কিছু তরল অন্য তরলে মেশে - অথচ সবাই মেশে না। এই এককটিতে আমরা উপরোক্ত বিষয় সমূহ ও তরলের আংশিক পাতন (fractional distillation) পড়বো।

### উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করলে আপনি —

- দ্রবণের সংজ্ঞা দিতে ও দ্রবণের প্রকারভেদ জানতে পারবেন।
- দ্রবণের গাঢ়ত্ব প্রকাশ করার বিভিন্ন পদ্ধতি জানতে পারবেন।
- দ্রাব্যতার সংজ্ঞা দিতে, দ্রাব্যতা লেখ বাখ্য করতে এবং কঠিন দ্রাবের আদর্শ দ্রাব্যতা গণনা করতে পারবেন।
- হেনরী সূত্র ও রাউল্ট সূত্র বাখ্য করতে পারবেন।
- আদর্শ ও অনাদর্শ দ্রবণকে চিহ্নিত করতে এবং রাউল্ট সূত্রের লেখ বাখ্য করতে পারবেন।
- জুহু মারগিউলস সমীকরণ উপপাদন করতে ও তার অর্থ বুঝতে পারবেন।
- কোনোও রাশিকের নির্যাত উপপাদন করতে ও তার অর্থ বুঝতে পারবেন।
- আংশিক পাতনের নীতি বাখ্য করতে এবং আজিওটোপিক মিশ্রণের (azeotropic mixture) এর সংজ্ঞা দিতে পারবেন।

## 1.2 দ্রবণের প্রকারভেদ (Different Types of Solutions)

জলে পদার্থের দ্রবণকে জলীয় দ্রবণ (aqueous solution) এবং অন্যান্য দ্রাবকে পদার্থের দ্রবণকে সাধারণত অ-জলীয় দ্রবণ (nonaqueous solution) বলে। পারদ ও ধাতুর দ্রবণকে পারদ মিশ্রণ বা আয়মালগাম (amalgam) বলে। যেমন জিঙ্ক, আয়মালগাম, পটাশিয়াম আয়মালগাম ইত্যাদি। পারদমিশ্রণের (amalgamation) ফলে ধাতুর ধর্ম-সং্যত (modify) হয়। যেমন ধাতব সোডিয়াম একটি শক্তিশালী বিজ্ঞারক কিন্তু সোডিয়াম আয়মালগাম একটি ঝঙ্গফুমভাব বিজ্ঞারক।

একটি দ্রবণ কঠিন, তরল বা গ্যাসীয় হ'তে পারে। দ্রাবকের ভৌত অবস্থার উপর নির্ভর করে নানা প্রকার বিভিন্ন রকমের দ্রবণ পাওয়া যায়। এদের সারণী 1.1 দেখান হচ্ছে।

সারণী 1.1 দ্রবণের প্রকারভেদ

প্রকার	দ্রাবের প্রকৃতি	দ্রাবকের প্রকৃতি	উদাহরণ
1.	গ্যাস	গ্যাস	গ্যাস মিশ্রণ, যেমন বায়ু
2.	গ্যাস	তরল	কার্বনেটেড পানীয় বা বায়ুপূর্ণ জল (aerated water) বা আসলে উচ্চচাপে $\text{CO}_2$ এর জলীয় দ্রবণ; যেমন সোডা, লেমনেড, ইত্যাদি।
3.	গ্যাস	কঠিন	ধাতু বা খনিজ পদার্থ দ্বারা গ্যাসের দ্রবণ বা বহিধৃতি (adsorption); যেমন Pd তে $\text{H}_2$
4.	তরল	গ্যাস	
5.	তরল	তরল	জলে ইথাইল আলকোহল, ডেলে-বেলিন
6.	তরল	কঠিন	দ্রাব পারদ (জিঙ্ক আয়মালগাম)
7.	কঠিন	গ্যাস	
8.	কঠিন	তরল	জলে নুন, শরবৎ (জলে চিনির দ্রবণ)
9.	কঠিন	কঠিন	সূক্ষ্ম ধাতু যেমন ত্রাস (পিতল), কাঁপা

সাধারণভাবে গ্যাসের ঘণ্টো তরলের (৪নংস্থ উদাহরণ) ও কঠিনের (৭নংস্থ উদাহরণ) মিশ্রণকে ঠিক প্রকৃত দ্রবণ ধরা হয় না। আবার অনেকসময় গ্যাসের বা তরলের ঘণ্টো তরলের বা কঠিনের অবস্থাকে প্রকৃত দ্রবণ বলে ভুল হয়। যেমন ধোঁয়া (smoke), তৃষ্ণার ইত্যাদি। ধোঁয়া হল বাতাসে অতিক্রম কঠিন বর্থা কার্বন কণার অবস্থার মিশ্রণ বা বিকীর্ণ (dispersion)। আবার তৃষ্ণার ইল বাতাসে অতিক্রম জলকণার অবস্থার বিকীর্ণ (dispersion) একইরকমভাবে দুধ ইল জলে বিভিন্ন তরল ফ্যাট বা ডেলের বিকীর্ণ - যাকে ইমলসন (emulsion) বলা হয়।

এই একটিতে আমরা কল্প-তরল, গ্যাস-তরল এবং তরল-তরল দ্রবণের বিষয়ে আলোচনা করব।

ଆମ୍ବାଦୀକାର ପ୍ରତ୍ୟେ

1. নিম্নলিখিত সংমিশ্রণগুলিতে কোন প্রকারের দ্রবণ বর্তমান বলুন

  - i) সোডা জল
  - ii) কয়েন (Coin)
  - iii) অ্যাসিটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণ
  - iv) পটাসিয়াম অ্যামালগাম

১.৩ দ্রবণের গাত্তি প্রকাশের বিভিন্ন একক ও মাপ (Different units & measures of expressing concentration of solution)

দ্রবণে দ্রাব ও দ্রাবকের আশেপাশে পরিমাণকে দ্রবণে দ্রাবের গাঢ়ত্বের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়। গাঢ়ত্ব প্রকাশের ক্ষতক্ষলি একক (unit) ও মাপ (measure) নীচে সেওয়া হলো।

### 1. મોલારિટી (Molarity) (M)

মুবশের মোলারিটি (M) বলতে প্রাবের যত সংখ্যক মোল  $\text{Idm}^3$  হ্রাসে (অর্থাৎ প্রতি লিটার হ্রাসে) প্রবীজ্ঞত থাকে, তাকে বোকায়। প্রাবের x মোল  $\text{Idm}^3$  হ্রাসে প্রবীজ্ঞত হলে প্রবশের মোলার বা x(M) বা  $x \text{ mol dm}^{-3}$

## ২. মোলালিটি (molality) (m)

### 3. नर्मालिटी (Normality) (N)

ପ୍ରସାରେ ନର୍ମାଣିଟି (N) ବଳତେ ପ୍ରାକ୍ରିଯାତ୍ମକ ଶତ ଶାଖୀକ ଶାଖ ଫୁଲ୍‌ଯାକ (gram equivalent)  $\text{Idm}^3$  ପ୍ରସାରେ ପ୍ରସାରେ ହେଉଥିବା ଆଜେ, ତାକେ ବୋଲାଇ । ପ୍ରାକ୍ରିଯାତ୍ମକ  $\text{Idm}^3$  ପ୍ରସାରେ ପ୍ରସାରେ ହେଉଥିବା ଏବେ x ନର୍ମାଣି ବା x (N) ବା x gm-equiv  $\text{dm}^{-3}$  ଅର୍ଥାତ୍ ।

**झड़ौवा :**  $1 \text{dm}^3 = 1 (\text{decimeter})^3 = (10 \text{ centimeter})^3 = 10^3 \text{ cm}^3 \approx 1 \text{ लिटर}$

$$\text{নর্মালিটি (N)} = \frac{\text{দ্বারের শাখা ডল্যাংকের সংখ্যা}}{\text{dm}^3 \text{ এককে দ্ববর্ণের আয়তন}} \dots\dots\dots (3)$$

লক্ষণীয় যে মোলারিট ও নর্মালিটির সংজ্ঞায় দ্রাবের দ্রবীভূত হওয়ার কথা বলা হয়েছে  $1\text{dm}^3$  দ্রবণে। কিন্তু মোলালিটির সংজ্ঞায় দ্রাবের দ্রবীভূত হওয়ার কথা বলা হয়েছে  $1\text{Kg}$ . দ্রাবকে।

#### 4. মোল ভগ্নাংশ (Mole fraction, x)

দ্রবণে দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ ( $x_2$ ) বলতে দ্রাবের মোল সংখ্যার সাথে দ্রাব ও দ্রাবকের মিলিত মোলসংখ্যার অনুপাতকে বোঝায় যদি  $n_2$  মোল দ্রাব  $n_1$  মোল দ্রাবকে দ্রবীভূত হয়, তবে দ্রবণে দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ  $x = n_2/(n_1+n_2)$ .....4

ପ୍ରବଳେ ଦୁଇ ବା ତାର ବେଶୀ ଉପାଦାନ ଥାକଲେ ସାଧାରଣଭାବେ i ଉପାଦାନେର ମୋଳ ଡଗ୍ରାମ୍,  $x = n / \sum n$  ..... (7)

যেখানে  $n = j$  উপাদানের মোল সংখ্যা এবং

$\sum n_i =$  প্রবলে সমন্বয় উপাদানের যোগ সংখ্যার যোগফল।

**দ্রষ্টব্য :-** মোল ভয়াংশে কিংবা মোলালিটিতে প্রকাশিত গাঢ়ত তাঙ্গমাছার সাথে পরিবর্তিত হয় না। কিন্তু মোলারিটি ও নর্মালিটি তাঙ্গমাছার সাথে কিছীটা পরিবর্তিত হয় না।

### 5. शतांश (Percentage %)

দ্বারের যত ভর বা আয়তন দ্রবণের 100ভর বা 100আয়তনাখে দ্রবীভূত থাকে, তাকে ঐ দ্রবণে দ্বারের শতাংশ(%) বলে। এই শাপ চার উক্তাম প্রকাশ করা যায়।

ମୁଖ୍ୟମନ୍ତ୍ରୀ

- i)  $x \text{ ml ইথানল } 100 \text{ ml জ্বরে উপস্থিত} = x \% \text{ (V/V)}$
  - ii)  $x \text{ gm চিনি } 100 \text{ ml জ্বরে উপস্থিত} = x \% \text{ (W/V)}$
  - iii)  $x \text{ ml ইথানল } 100 \text{ gm জ্বরে উপস্থিত} = x \% \text{ (V/W)}$
  - iv)  $x \text{ gm চিনি } 100 \text{ gm জ্বরে উপস্থিত} = x \% \text{ (W/W)}$

बले देओया मा धार्कले x% भारा वलते x% (weight/weight) अर्थात् x% (जल/जल) भाराटे बोनावे।

#### 6. अणिज्ञात्म (Parts per million, ppm)

যখন কোন মাছ কোন একটি প্রবলে শুধুই অজ পরিমাণে থাকে, তখন তাৰ গাঢ়ত সাধাৱণত মিলিয়াগ্রেণ্স বা ppm এ প্ৰকাশ কৰা হয়। যেমন  $10^6$  kg সমূহ জলে 5.8 kg অস্তিত্বে থাকলে তাৰ অৰ্থ 5.8 ppm অস্তিত্বে এক মিলিয়ন বা  $10^6$  অংশ সমূহ জলে আছে। সূতৰাঙ সমূহ জলে অস্তিত্বের গাঢ়ত 5.8 ppm। বায়ুমণ্ডলকে যেসব গ্যাস দৃষ্টিত র যেমন  $\text{SO}_2$ , Co ইত্যাদি কিৰো পানীয় জলকে যারা দূৰিত কৰে যথা As, Pb ইত্যাদি ঊদেৱ গাঢ়তও সাধাৱণত ppm প্ৰকাশ কৰা হয়।

$$1 \text{ ppm} = \frac{\text{দ্রাবের ভর (kg)}}{\text{দ্রবণের মোট ভর (kg)}} \times 10^6 \quad (8)$$

7. একইভাবে বিলিয়ান্শ (Parts per billion, ppb) এর সংজ্ঞা দেওয়া যায় এইভাবে :

$$1 \text{ ppb} = \frac{\text{দ্রাবের ভর (kg)}}{\text{দ্রবণের মোট ভর (kg)}} \times 10^9 \quad (9)$$

#### 1.4 গাঢ়ত্বের এক একক থেকে অন্য এককে পরিবর্তন :

যেহেতু বিজ্ঞান, প্রযুক্তি ও দৈনন্দিন বিভিন্ন কাজে এবং ভৌতিকসায়নের বিভিন্ন বিভাগের পড়াশুনায় গাঢ়ত্বের বিভিন্ন একক ব্যবহার করা হয়, সুতরাং তাদের একটির থেকে অপরটিতে পরিবর্তনের নিয়মটি জানা খুব জরুরী। দুই উপাদান বিশিষ্ট দ্রবণে গাঢ়ত্বের এককগুলির মধ্যেকার এই নিয়ম বা সম্পর্কগুলি খুব সহজেই বার করা যায়।

যদি  $V \text{ dm}^3$  আয়তনের কোন দ্রবণে  $n_1 \text{ mol}$  উপাদান 1 এর সাথে  $n_2 \text{ mol}$  উপাদান 2 মিশে থাকে এবং তাদের মোলার বা আণবিক ভর যথাক্রমে  $M_1$  ও  $M_2 \text{ Kg mol}^{-1}$  হয় এবং দ্রবণে দ্রাব বা উপাদান 2 এর মোলারিটি  $C_2$  এবং মোলারিটি  $m_2$  হলে  $1 \text{ kg}$  দ্রাবকে দ্রাবক বা উপাদান-1 এর মোলসংখ্যা  $= 1/M_1$ ,

$$\therefore \text{দ্রাবের মোল ভর্যাণ্শ}, x_2 = \frac{\text{দ্রাবের মোল সংখ্যা}}{\text{দ্রাবের মোল সংখ্যা} + \text{দ্রাবকের মোলসংখ্যা}}$$

$$\text{অর্থাৎ } x_2 = \frac{m_2}{m_2 + (I/M_1)} = \frac{m_2 M_1}{I + m_2 M_1} \quad (10)$$

আবার দ্রবণের ঘনত্ব  $e \text{ kg dm}^{-3}$  হলে দ্রাবের মোলারিটি  $C_2$  কে ব্যবহার করে পাই,

$$I \text{ dm}^3 \text{ দ্রবণে দ্রাবকের ভর} = (I \cdot e - C_2 M_2) \text{ kg}$$

$$\therefore I \text{ dm}^3 \text{ দ্রবণে দ্রাবকের মোলসংখ্যা} = \frac{I \cdot e - C_2 M_2}{M_1} \text{ mol}$$

$$\therefore \text{দ্রাবের মোল ভর্যাণ্শ}, x_2 = \frac{\text{দ্রাবের মোল সংখ্যা}}{\text{দ্রাবের মোল সংখ্যা} + \text{দ্রাবকের মোলসংখ্যা}}$$

$$\text{অর্থাৎ } x_2 = \frac{C_2}{C_2 + (e - C_2 M_2)/M_1} = \frac{C_2 M_1}{C_2 M_1 + C_2 M_2 + e} \quad (11)$$

10 ও 11 সমীকরণ দুটি দ্রাবের মোল ভর্যাণ্শ, মোলারিটি ও মোলারিটির মধ্যে সম্পর্ক নির্ধারণ করে।

এখন দ্রবণটি অসীম - লবু (infinitely dilute) হলে  $m_2$  বা  $C_2$  থার শূন্যের কাছাকাছি। এখন রাশির মাথায় 0 চিহ্ন অসীম - লবু অবস্থাকে এবং = চিহ্ন 'প্রায় সমান' কথাটি বোঝাতে ব্যবহৃত হচ্ছে, অসীম - লবু অবস্থার  $10$  সমীকরণের ডান অংশের হর (denominator)  $I + m_2^0 M_1 \approx 1$  আবার (11) সমীকরণের ডান অংশের হর  $C_2^0 M_1 + C_2^0 M_2 + P \approx P$  কাজেই (10) ও (11) সমীকরণসমূহ থেকে পাই।

এখানে  $P=P^{\circ}$  যেখানে  $P^{\circ}$ মানে অঙ্গীকৃত অবস্থার প্রাবণ্যের অর্ধাং দিশক প্রাবণ্যের ঘনত্ব।

সঙ্গীকরণ (12) দেখাই যে অঙ্গীক লব্ধ বা খুব লব্ধ প্রবলে মোল ভয়াংশ, মোলারিটি ও মোলারিটি প্রস্তুতির সহানগাড়ি।

**উদাহরণ ১ :** একটি গাঢ় সালফিউরিক আসিডে প্রবলে তর হিসাবে 98% (W/W) আসিড আছে। প্রবলের ঘনত্ব  $1.85 \times 10^3 \text{Kg m}^{-3}$  হলে প্রবলে সালফিউরিক আসিডের মাঝা মোলারিটি ও মোল ভগ্নাবলে প্রকাশ করুন।  
জলকে ছাবক হিসাবে ধরে সালফিউরিক আসিডের মাঝা মোলারিটিতেও বার করুন। একেরে  
মোলারিটি এত বেশি কেন ?

সংক্ষিপ্ত

- $1\text{ m}^3$  भूवले नाशकिउरिक आगिज्जर मोलसंख्या

I m<sup>3</sup> প্রতি সালফিউরিক আসিডের ভর  
সালফিউরিক আসিডের মোলার ভর

$$\equiv \frac{(98/100) \times 1.85 \times 10^3 \text{ Kg}}{= 1.85 \times 10^4 \text{ mol}}$$

$$\therefore 1 \text{ dm}^3 \text{ দ্বারা } 0.098 \text{ Kg-mole}^{-1} \text{ শান্খিড়োক আগনিতের মোলসংখ্যা } = \frac{1.85 \times 10^4}{10^3} \text{ mol}$$

$$\therefore \text{সালফিউরিক আসিডের মোলারিটি} = 18.5 \text{ mol dm}^{-3} = 18.5 \text{ M}$$

- इसमें आलक्षित अभियानों के लिए भवार

## ନିମିଷି ପରିମାଣ ମ୍ୟାଳେ ସାମ୍ବକିଡ଼ିଆରିକ ଆୟାସିଡେର ଥୋଲ ସଂଖ୍ୟା

= 100 kg इवले जालकिट्टिक आगिरेव योग उरथा + 100 kg इवले जालव योग उरथा

$$= \frac{98 \text{ kg}/0.098 \text{ kg mol}^{-1}}{(98 \text{ kg}/0.098 \text{ kg mol}^{-1}) + (2 \text{ kg}/0.018016 \text{ kg mol}^{-1})} = \frac{1000}{1000+111.01} = 0.900$$

कार्बन डाइऑक्साईडी 100 kg मध्ये 98 kg  $H_2SO_4$  व 2 kg जल आहे।

- মুসলমান সামাজিক আন্দোলনের যৌগিকতা

মিনিট পরিমাণ দ্রব্যে সালিক্টেরিক আগ্রাইজের মোল সংস্থা

ଏ ନିମିଟ ପରିମାଣ ହୁଏ 1kg ଏବଂକେ ଜୀବକେର ଭର

$$= \frac{98 \text{ kg}/0.098 \text{ kg mol}^{-1}}{2 \text{ kg}} = 500 \text{ mol Kg}^{-1} = 500 \text{ m}$$

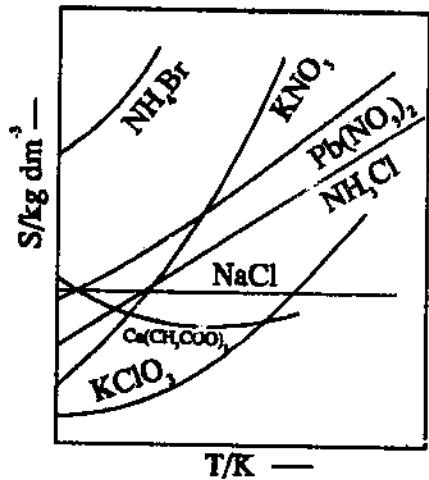
গাঢ় সালফিউরিক আসিডে জলের পরিমাণ অত্যন্ত কম থাকায় এবং তাকেই দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করায় একেজে সালফিউরিক আসিডের মোল্যালিটি এত বেশি হয়েছে।

### আপমানিকার প্রথা

2.  $0.100 \text{ kg}$  জলে  $0.010 \text{ kg}$  ইথানল যিশিয়ে একটি দ্রবণ তৈরী করা হয়েছে। জলে ইথানলের মোলারিটি ও উভয় সংঘটকের মোল ভগ্নাংশ বার করুন।
3.  $0.03\% (\text{W/V})$  মাত্রার ক্রিস্টাল ভায়োলেটের (crystal violet) এর একটি জলীয় দ্রবণ থেকে  $0.002 \text{ dm}^3$  নিয়ে জল দিয়ে তার আয়তন  $0.1 \text{ dm}^3$  করা হল। শেরোড এই দ্রবণে ক্রিস্টাল ভায়োলেটের মাত্রা মোলারিটি, মোল্যালিটি ও মোল ভগ্নাংশে বার করুন। ধরে নিন জলের দ্রবণটি খুব লভু এবং জলের ঘনত্ব =  $1 \text{ Kg dm}^{-3}$  এবং ক্রিস্টাল ভায়োলেটের মোলার ভর =  $0.40799 \text{ Kg mol}^{-1}$

## 1.5 কঠিন দ্রাবের তরলে দ্রবণ : (Solutions of solid-solute in liquids)

নিমিট উক্তার বখন কোন কঠিন দ্রাব কোন তরল দ্রাবকে দ্রবীভূত করার জন্য কঠিনটিকে ধারাবাহিকভাবে একটু একটু করে তরলে স্ফুর করা হয়, তখন কঠিন দ্রাবটি দ্রবীভূত হওয়ে হওয়ে অবশ্যে এমন একটি অবস্থা আসে, যখন আর কোন দ্রাব তরলে দ্রবীভূত হয় না এবং কিছু অতিরিক্ত কঠিন দ্রাব তরলে অদ্রবীভূত অবস্থায় থেকে যায়। নিমিট তাপমাত্রার এই অবস্থায় সর্বোচ্চ পরিমাণ দ্রাব তরল দ্রাবকে উপস্থিত ধাকে। কঠিন দ্রাবের এই অবস্থার দ্রবণটিকে ঐ নিমিট তাপমাত্রার সংগৃহ (saturated) দ্রবণ বলে। নিমিট তাপমাত্রায় যত ভরের দ্রাব প্রতি  $0.100 \text{ kg}$  দ্রাবকে উপস্থিত থেকে সংগৃহ দ্রবণ তৈরী করে, তাকে ঐ নিমিট তাপমাত্রার ঐ দ্রাবকে দ্রাবের দ্রাব্যতা (solubility) বলে। এই দ্রাব্যতা প্রধানতঃ নির্ভর করে তরলের প্রকৃতি ও উক্তজার উপর। সাধারণত দুটি পদার্থের রাসায়নিক চারিত্ব বা ধরণ এবং সংরচনা (Structure) একজাতীয় (alike) হলে তারা পরস্পরের মধ্যে সহজে দ্রবণীয় হয়। যেমন জৈব কঠিনগুলি তরল জৈব দ্রাবক বিধা বেজিন, স্ট্রুইন, অ্যালকোহলে সহজে দ্রবণীয় হয় - কিন্তু জলে সহজে দ্রবণীয় হয় না। আবার অজৈব পদার্থগুলি ও জৈব হাইড্রজিন সকল জলে কম বেশি দ্রবণীয়। বজিকম হল ভারী ধাতব হাইড্রজাইড গুলো, এগুলি জলে অস্বাভ্য। তাপমাত্রার সহিত দ্রাব্যতার পরিবর্তন - তরল দ্রাবকে কঠিন দ্রাবের দ্রাব্যতা উক্তজার উপর নির্ভরশীল। দ্রাব্যতা ( $S$ ) বনাম উক্তজা ( $T$ ) র লেখাখাকে দ্রাব্যতা-লেখ (solubility curve) বলে। চিত্র (1) এ কিছু বিশেষ পদার্থের দ্রাব্যতা-লেখ দেখান হয়েছে। বেশীর ভাগ কঠিনের দ্রাব্যতা উক্তজা বাড়ার সাথে বাড়ে। যেমন  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ইত্যাদি। এইসব দ্রাব দ্রবীভূত হলে সিন্টেমে তাপ শোরিত হয় অর্থাৎ দ্রবীভূত হওয়ার প্রক্রিয়াটি তাপগ্রাহী (endothermic)। আবার ক্যালসিয়াম আসিটেট ও অন্যান্য জৈব আসিডের ক্যালসিয়াম লবণের দ্রাব্যতা উক্তজা বাড়ার সাথে কমে। এইসব লবণের দ্রবণে তাপ বার হয় অর্থাৎ এইসব লবণের দ্রবীভূত হওয়ার প্রক্রিয়াটি তাপ উৎপাদী (exothermic) উক্তজা বাড়ার সাথে কোনো লবণের দ্রাব্যতা বাড়বে না কমবে তা বুঝাতে গোলে নিমিট উক্তজার সংগৃহ দ্রবণে বিশালমান পৌত্র-সাম্যবন্ধ (Physical equilibrium) টিকে বোঝা প্রয়োজন। এই সাম্যবন্ধটিকে নিম্নলিখিত খ্রিত বিক্রিয়া ধারা প্রকাশ করা যায়।



### চিত্র : 1.1

S ମାନେ ଦ୍ରାବିତା T ମାନେ ଉକ୍ତତା

$i$  (দ্রাব) +  $\ell$  (দ্রবক)  $\rightleftharpoons i(s)$  (দ্রবণ) ..... (13) এখন ল্য-শ্যাটেলীয়ারের নীতি (Le Chatelier's principle) হতে আমরা জানি যদি কঠিন দ্রাবের সংস্পর্শে থাকা কোন সংপৃক্ষ দ্রবণের উচ্চতা বাড়ান হয়, তবে ওই সিস্টেমে (13) নম্বর সাম্যবস্থাটি এমনভাবে পরিবর্তিত হবে যাতে তাপ শোষিত হতে পারে। সুজুরাং এটা সহজেই বোধ যায় যে তাপ উচ্চারী প্রক্রিয়ায় সিস্টেমে তাপ দিলে (13) নম্বর ভৌত-সাম্যবস্থাটি পশ্চাত-দিকে (backward direction) ধাবিত হবে অর্থাৎ দ্রাবের দ্রাব্যতা কমবে। আবার তাপশাহী প্রক্রিয়ায় সিস্টেমে উচ্চতা বৃদ্ধি করলে (13) নম্বর ভৌত প্রক্রিয়াটি সামনের দিকে (forward direction) ধাবিত হবে অর্থাৎ দ্রাবের দ্রাব্যতা বাড়ব।

এখন সাম্য ধৰণকের(equilibrium constant) তাপগতিক রূপ থেকে আমার জানি যদি কঠিন দ্বাৰা ও তৰল দ্বাৰকের সঞ্চয় ভৱ (যথোক্তমে  $a_1$  ও  $a_2$ ) এবং মৰণে অ-আয়নিত দ্বাৰের সঞ্চয় ভৱ শুণাক  $f(s)$  ধৰা হলে (13) বিজ্ঞিয়ানির

[কারণ দ্রবণে দ্রাবের সংক্রিয় ভর  $a_i(s) =$  প্রায়তা বা  $i$ -এর গাঢ় - $S_i$ ,  $X$  সংক্রিয় ভর গুণাংক,  $f_i(s)$  এবং  $a_i = a_i = 1$  ও সম্মত দ্রবণে  $f_i(s) \approx 1$ .] সূতরাং সাম্যাবস্থার তাপগতিক শর্তানুসারে, প্রতি ঘোল দ্রাবের জন্য দ্রবণে শিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,  $\Delta G_{\text{Sol}}^{\text{in}} = -RT\ln k = -RT\ln S$  .....(15)

তাপগতিক ত্বরণসূচারে সমরূপ (corresponding) মোলার এনটাপির পরিবর্তন  $\Delta S_{\text{sol}}^{\circ} = \left[ \frac{\delta (\Delta G_{\text{sol}}^{\circ})}{\delta T} \right] P$  অথবা

$$\Delta S_{\text{sol}} = \frac{\delta}{\delta T} [\ln S_{i(s)}]_p = R \ln S_{i(s)} + RT \left[ \frac{\delta \ln S_{i(s)}}{\delta T} \right]_p \quad (16)$$

সূতরাং বিভিন্ন উক্ততায় অবিয়োজিত বা অ-আয়নিত দ্বারের স্বাবাত্ত মাপলে তার থেকে প্রবীভৃত হওয়ার ফলে বিভিন্ন তাপগতিক রাশির মাপ (measures of parameters) পাওয়া যাবে। 17 নম্বর সমীকরণ থেকে উক্ততা বাড়ার সাথে কোন দ্বারের স্বাবাত্ত বাড়লে না কমবে এবং বাড়লে বা কমলে কভিটা বাড়বে বা কমবে - এই উভয় তথ্যই জানতে পারা যায়। তাপগতিক নিরয়নসূচৰে তাপউৎপাদী প্রক্রিয়ার  $\Delta H$  ধনাঘাতক। সূতরাং 17 সমীকরণ থেকে দেখা যায়  $InS_{(i)}$  বনাম  $T$  সেখের নতি সেক্ষেত্রে হবে অগ্রাঞ্চক অর্থাৎ  $T$  বাড়লে  $S_{(i,n)}$  কমবে। একইভাবে বলা যায় তাপমাত্রার প্রক্রিয়ায় যেহেতু  $\Delta H$  ধনাঘাতক, তাপমাত্রা বাড়লে, সেক্ষেত্রে  $S_{(i,s)}$  বাড়বে। স্বাবাত্ত কভিটা পরিমাণে বাড়বে বা কমবে তা বুঝতে গেলে 17 সমীকরণটিকে সমাকলিত (integration) করা প্রয়োজন। খুব অক্ষ তাপমাত্রার পরিবর্তনে  $\Delta H_{soln}$  এর বিশেষ পরিবর্তন হয় না। কাজে কাজেই  $\int dInS_{(i,s)} = \int \frac{\Delta H_{soln}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_{soln}}{R} \int \frac{dT}{T^2}$

$$\text{অফিস } \ln S_{i(z)} = -\frac{\Delta H_{\text{volm}}}{RT} + z \quad (18) \text{ যেখানে একটি সমাকলন ফর্মুলা।$$

আবার দুটি বিভিন্ন উচ্চতা  $T_1$  ও  $T_2$  তে i দ্রাঘির দ্রাঘি যথাক্রমে  $S_{i(s, T_1)}$  ও  $S_{i(s, T_2)}$  হলে 1.18 থেকে পাই

$$\ln \left[ Si_{(t, T_1)} / Si_{(t, T_2)} \right] = \frac{\Delta H_{\text{soln}}}{R} \left[ \frac{T_1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (19)$$

সূত্রাংশে কোন একটি উক্তভায় দ্বাব্যতা জানা থাকলে (19) সমীকরণ ব্যবহার করে অন্য উক্তভায় দ্বাব্যটির দ্বাব্যতা জিনিশ থাবে, যদি স্বাবটির দ্রবণে মৌলার এনথ্যালপির পরিবর্তন  $\Delta H_{\text{Soln}}^{\text{SoIn}}$  জানা থাকে। আবার বিভিন্ন উক্তভায় দ্বাবটির দ্বাব্যতা মেঘে  $\ln S_{K_1}$  কাছে  $T^{-1}$  লেখ আঁকলে (18) সমীকরণ অনুযায়ী সেই লেখ হবে একটি সরলরেখা যার নড়ি হবে  $-\Delta H_{\text{Soln}}^{\text{SoIn}}/R$  এর সঙ্গে সমান। সূত্রাং (18) সমীকরণ ব্যবহার করে  $\Delta H_{\text{Soln}}^{\text{SoIn}}$  এর মান জানা যাব। অবশ্যই একথা মনে রাখা দরকার যে(18) ও (19) সমীকরণভয় পুরোপুরি সঠিক নয়। কারণ উক্তভায় সাথে  $\Delta H_{\text{Soln}}^{\text{SoIn}}$  এর মানেরও পরিবর্তন হয় [ তাপগতিজ্ঞায় কিরচফ (Kirchhoff's) সমীকরণ দেখুন ] এবং তাই সেক্ষেত্রে (17) এর সমাকলনে  $\Delta H_{\text{Soln}}^{\text{SoIn}}$  কে সমাকলন টিহেস্ব বাইরে আনা ঠিক নয়। তবে দুটি উক্তভা খুব কাছাকাছি হ'লে  $\Delta H_{\text{Soln}}^{\text{SoIn}}$  এর মানকে প্রমুক ও তাপমাত্রা নিরপেক্ষ ধরা যেতে পারে। সেক্ষেত্রে (18) ও (19) সমীকরণভয় ব্যবহারযোগ্য হবে।

১.৫.১. কোন কঠিন দ্রাবের আদর্শ দ্রাব্যতা গণনা : (Estimate ideal solubility of solid solute)

বখন অনেকটা কঠিন ম্বাব (i) কোণ ম্বাবকে ( $\ell$ ) বোগ করা হয়, তখন ঐ কঠিনটি ম্বাবকে সংপৃষ্ট না হওয়া পর্যন্ত দ্রুত হয়। অবস্থায়ে সংপৃষ্ট দ্রুত তৈরী হলে ম্ববলে 1.13 এর মতো সাধ্যবদ্ধ বজায় থাকে। [i(ম্বাব) +  $\ell$ (ম্বাবক)]

$\Rightarrow i(s)$  (জ্বরণ) ..... (13)

এখন তাপগতিক নিয়মানুসারী সাম্যাবস্থায় বিশেষ কঠিন দ্রাব  $i$  এর রাসায়নিক বিভব (Chemical potential,  $\mu$ ),

সংপৃক্ষ দ্রবণে দ্রাবটির রাসায়নিক বিভবের  $[\mu_{(s)}]$  এর সঙ্গে সমান। অর্থাৎ  $\mu_i = \mu_{(s)}$  ..... (20)

আবার তাপগতির নিয়মানুসারে দ্রাব অণুগুলির মধ্যে পারস্পরিক মিথ্যক্রিয়া না থাকলে,  $\mu_{(s)} = \mu_i + RT \ln x_{(s)}$  ..... (21)

যেখানে  $\mu_i^{\circ}$  হল  $i$  দ্রাবের বিশেষ তরল অবস্থার রাসায়নিক বিভব অর্থাৎ  $x_i = 1$  এবং  $x_i = 0$  যখন যেখানে  $x_i$  ও  $x_j$  যথাক্রমে দ্রবণে  $i$  দ্রাবক ও  $j$  দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ। 20 ও 21 থেকে পাই।

$$\therefore RT \ln x_{(s)} = \mu_i - \mu_i^{\circ} \text{ অথবা } \ln x_{(s)} = [\mu_i - \mu_i^{\circ}] / RT ..... (22)$$

এখন  $T$  উক্তায়  $i$  গ্রাম মোল  $i$  এর গলনের জন্য গিবস মূক্ত শক্তির পরিবর্তন অর্থাৎ  $[\Delta G_{\text{পুনর্গুণ}}]$  বিশেষ তরল ও

কঠিন  $i$  এর রাসায়নিক বিভব পার্থক্যের সঙ্গে সমান। অর্থাৎ  $\Delta G_{\text{পুনর্গুণ}} = \mu_i^{\circ} - \mu_i$  ∴ 22 থেকে পাই,

$$\ln x_{(s)} = - [\Delta G_{\text{পুনর্গুণ}} / RT] ..... (23)$$

এখন সমীকরণ (23) সকল উক্তায় সত্য। সূতরাং এটি নিচ্য কঠিন দ্রাবের গলনাক্রে (melting point) উক্তায়েও

$$(T_m) \text{ সত্য। } \therefore \ln x_{(s)} = - [\Delta G_{\text{পুনর্গুণ}} / RT_m] ..... (24)$$

কিন্তু গলনাক্রে অর্থাৎ  $T_m$  উক্তায় কঠিন ও তরল সাম্যাবস্থায় থাকে। কাজে কাজেই এই উক্তায় গিবস মূক্ত শক্তির

$$\text{পরিবর্তন, } \Delta G_{\text{পুনর্গুণ}} = 0 ..... (25)$$

সূতরাং (24) সমীকরণ থেকে পাই  $T_m$  উক্তায়  $\ln x_i = 0$  ..... (26)

$$(23), (24) \text{ ও } (26) \text{ থেকে পাই } \ln x_{(s)} = - [(\Delta G_{\text{পুনর্গুণ}} / RT) - (\Delta G_{\text{পুনর্গুণ}} / RT_m)] ..... (27)$$

এখন গিবস মূক্ত শক্তির পরিবর্তনকে সমরূপ (Corresponding) এনথ্যালপি (H) ও এন্টাপি (S) এর পরিবর্তন ইসাবে লিখলে, আমরা পাই  $\Delta G_{\text{পুনর্গুণ}} = \Delta H_{\text{পুনর্গুণ}} - T \Delta S_{\text{পুনর্গুণ}}$  এবং  $\Delta G_{\text{পুনর্গুণ}} = \Delta H_{\text{পুনর্গুণ}} - T_m \Delta S_{\text{পুনর্গুণ}}$

$$\therefore \ln x_{(s)} = - [(\Delta H_{\text{পুনর্গুণ}} / RT) - (\Delta H_{\text{পুনর্গুণ}} / RT_m)] + \frac{\Delta S_{\text{পুনর্গুণ}} - \Delta S_{\text{পুনর্গুণ}}}{R} ..... (28)$$

এখন উক্তায় পরিবর্তনের সাথে  $\Delta H$  ও  $\Delta S$  এর খুব বেশি পরিবর্তন না হওয়ায়  $\Delta H_{\text{পুনর্গুণ}} \approx \Delta H_{\text{পুনর্গুণ}}$  এবং  $\Delta S_{\text{পুনর্গুণ}} \approx \Delta S_{\text{পুনর্গুণ}}$  ∴ (28) সমীকরণ থেকে পাই,

$$\ln x_{(s)} = - \frac{\Delta H_{\text{পুনর্গুণ}}}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right] ..... (29)$$

$$= \frac{\Delta H_{\text{পুনর্গুণ}}}{R} \left[ \frac{T_m - T}{T T_m} \right] ..... (30)$$

সূতরাং গলনাক্রে খুব কাছাকাছি কোন উক্তায় ( $T$ ) -য়,  $T \approx T_m$

$$\therefore x_{(s)} = \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{\text{পুনর্গুণ}}}{RT_m^2} (T_m - T) \right\} ..... (31)$$

সূতরাং কোন কঠিন দ্রাবের গলনাক্র (Tm) ও গলনের শীনতাপ  $\Delta H_{\text{পুনর্গুণ}}$  জানা থাকলেই দ্রাবতা  $x_i$  বার' করা যাবে। সমীকরণ (31) দেখায় যে সংপৃক্ষ দ্রবণে  $i$  দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ  $i$  দ্রাবের গলনের এনথ্যালপি পরিবর্তন ও গলনাক্র হতে উক্তায় পার্থক্যের সাথে সূচকীয় সম্পর্কের (exponential relation) ভিত্তিতে দ্রাব পার। অর্থাৎ (31) পরিমাণগতভাবে

(quantitatively) এই সাধারণ জ্ঞানকেও বাধ্য করে যে কোন দ্বাবের গলনাক্ত অথবা গলনের দীন্দাপ বা এন্থ্যালপের পরিবর্তন বেশি হলে দ্বাবের দ্বাবতা করে। সমীকরণ (31) কেবলমাত্র আদর্শ দ্বাবয়তাকেই গণনা করে, যেখানে দ্বাব অগুঙ্গলির নিজেদের মধ্যে বা দ্বাবক অগুঙ্গলির সাথে কোন বিষ্ট্রিয়া (interaction) হয় না। বিষ্ট্রিয়ার দরুণ প্রকৃত দ্বাবতা (31) সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত তাত্ত্বিক দ্বাবয়তা থেকে আলাদা হয়, উপরন্তু (31) সমীকরণে দ্বাবতা দ্বাবকের চরিত্রের ওপর নির্ভর করে না। কিন্তু পরীক্ষার সাহায্যে প্রাপ্ত প্রকৃত দ্বাবয়তা বিজ্ঞ দ্বাবকে বিজ্ঞ হয়।

## ১.৬ তরলে গ্যাসের দ্রবণ : (Solution of gas in liquid)

অধিকাংশ গ্যাসই জল বা অন্য তরলে কম বেশী দ্রবীভূত হয়। প্রকৃতিতে এই দ্রবণ তার বর্তমান রূপ বজায় রাখতে অনেকসময় অবশ্য প্রয়োজনীয়। অনেকসময় এই দ্রবণ মানুষ ও জীবজগতের পক্ষে ক্ষতিকর। তাই এই বিষয়টি সহজে আমদের কিছু ধারণা থাকা প্রয়োজন।

তরলে গ্যাসের দ্রব্যতা (i) চাপ (ii) উক্ততা এবং (iii) গ্যাস ও তরলের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে। সিস্টেমে গ্যাসের আৎপিক চাপ (partial pressure) বৃক্ষি করলে গ্যাসের দ্রব্যতা বাড়ে। কিন্তু উক্ততা বৃক্ষি করলে গ্যাসের দ্রব্যতা কমে। কেন দ্রবণে গ্যাস ও তরলের অণুগুলির পারস্পরিক আকর্ষক বিথিক্ষিয়া (attractive interaction) বেশি হলেও দ্রবণে গ্যাসের দ্রব্যতা বাড়ে।

সারণী 2a : 273.15K এবং 298.15K বিভিন্ন উরতায় বানসেন (Bunsen) বিশেষজ্ঞ ওগন (O) :

মান গ্যাস					
স্থাবক	তাপমাত্রা K	হাইড্রোজেন	নাইট্রোজেন	অর্জিজেন	কার্বন-ডাইঅক্সাইড
জল	273.15	0.0215	0.0232	0.0489	1.713
	293.15	0.0181	0.0150	0.0280	0.880
	298.15	0.0178	0.0147	0.0285	0.759
ইথানল	273.15	—	—	0.2337	4.440
	293.15	0.0810	.1380	—	3.000
	298.15	—	0.1312	0.2171	2.790
বেজিন	293.15	0.060	0.105	0.165	—

সারণী 2b : 293.15K তে জলে কয়েকটি গ্যাসের বিশোষণ গুণাঙ্ক (O<sub>c</sub>) :

দ্রব্য গ্যাসের প্রকৃতি	জলের সাথে রাসায়নিক বিজ্ঞয়া করে না	জলের সাথে রাসায়নিক বিজ্ঞয়া করে
দ্রব্য গ্যাসের চিহ্ন বা সংকেত বিশোষণ গুণাঙ্ক (O <sub>c</sub> ),	He      H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0.009    0.018    0.015    0.028	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S      HCl      NH <sub>3</sub> 0.88      2.68      442      710

### 1.6.1. গ্যাসের দ্রব্যতার ওপরে চাপের প্রভাব - হেনরীর সূত্র : (Henry's Law)

তরলে ফ়টিন পদার্থের দ্রব্যতা চাপের দ্বারা খুব বেশী প্রভাবিত হয় না। কারণ আয়তনের পরিবর্তন সেখানে কম। কিন্তু গ্যাসের দ্রব্যতা চাপের ওপর খুবই নির্ভরশীল। কারণ দ্রব্যতৃত হলে গ্যাসের আয়তন প্রায় তার তরলতৃত অবস্থার আয়তনে পরিবর্তিত হয়। লী শ্যাটেলীয়ারের নীতি (Le Chatelier's principle) অনুযায়ী তাই চাপ বাড়াতে যেমন গ্যাসের তরলতৃত হওয়ার প্রবণতা (অবশ্যই সংকট উৎপন্ন নীচে) বাড়ে, তেমনই চাপ বাড়াতে গ্যাসের দ্রব্যতা বাড়ে।

অন্যভাবে বলা যায় নিম্নিষ্ঠ উৎপন্ন কোন গ্যাসের চাপ বা আংশিক চাপ বাড়নৰ অর্থ হলো সিস্টেমের গ্যাসীয় দশায় অধিক সংখ্যক গ্যাস অণুর প্রবেশ ঘটান, যার অপর মান হলো গ্যাসীয় দশায় গ্যাস-অণুর রাসায়নিক বিভব (chemical potential) বাড়ান। এখন তাপগতিক নিয়মানুযায়ী সংপৃক্ষ দ্রবণের সাম্যাবস্থায় দ্রাব-গ্যাসের রাসায়নিক বিভব গ্যাস ও তরল দশায় একই হবে। এর অর্থ হলো নিম্নিষ্ঠ উৎপন্ন গ্যাসের চাপ বা আংশিক চাপ বাড়ালে তরল দশায় অর্থাৎ দ্রবণ এ গ্যাস-দ্রাবের রাসায়নিক বিভব বাড়বে। এর মানে হলো দ্রবণে গ্যাস-দ্রাবের গাঢ়ত্ব বা দ্রব্যতা বাড়বে।

বিভিন্ন তরলে নানান গ্যাসের দ্রব্যতা অনুসঙ্গে করে 1803 খ্রীষ্টাব্দে ইংরেজ বৈজ্ঞানিক উইলিয়ম হেনরী (William Henry) বলেন : নিম্নিষ্ঠ উৎপন্ন (T) প্রতি একক আয়তনের তরলে যত ভর (m) এর গ্যাস দ্রব্যতৃত হয়, তা গ্যাসের চাপ (p) এর সঙ্গে সমানুপাতিক। অর্থাৎ নিম্নিষ্ঠ T তে  $m \propto p$  ∴  $m/p = K_1$  ..... (33)  
যেখানে  $K_1$  একটি ধ্রুবক। এটিই হেনরির সূত্র নামে পরিচিত। এখন যদি পরীক্ষণের তাপমাত্রা ও চাপে v আয়তনের গ্যাস একক আয়তনের তরলে দ্রব্যতৃত হয়, তবে গ্যাসটি আদর্শ 'সমীকরণ' মেনে চলালে  $v = \left(\frac{m}{M}\right) (RT/P)$  অথবা  $m=MPv/RT$  যেখানে M = গ্যাসের আণবিক ভর বা মৌলার ভর।

$$\therefore k_1 = \frac{MP}{RT} v = Mv / RT \text{ অথবা } v = \frac{RT}{M} k_1 = k_2 \quad \dots \dots \dots \quad (34)$$

যেখানে নিম্নিষ্ঠ উৎপন্ন  $k_2$  একটি নতুন ধ্রুবক।

এই সমীকরণ থেকে হেনরীর সূত্রকে এইভাবেও বলা যায় যে নিম্নিষ্ঠ উৎপন্ন কোন নিম্নিষ্ঠ তরলের প্রতি একক আয়তনে বিভিন্ন গ্যাসের যে বিভিন্ন আয়তন দ্রব্যতৃত হয়, তা চাপ স্থানীয় বা চাপ নিরপেক্ষ। (pressure independent) এবং গ্যাসের আণবিক ভরের ব্যক্তিগতিক। আবার প্রতি একক আয়তনের তরলে দ্রব্যতৃত গ্যাসের ভর (m) দ্রবণে গ্যাসের গাঢ়ত্বের ( $C_2$ ) সমানুপাতিক; অর্থাৎ  $m=k_1 C_2$  এবং গ্যাসের চাপ  $p=C_1 RT$ ,  $C_1$  = গ্যাস অবস্থায় এর গাঢ়ত্ব। অতএব সমীকরণটি (33) লেখা যায়,  $K_1 = \frac{m}{p} = \frac{C_1}{C_1 RT}$  অর্থাৎ নিম্নিষ্ঠ তাপমাত্রায়  $\frac{C_2}{C_1} = K$  (ধ্রুবক) সূত্রাং বলা যায়, “ছির উৎপন্ন গ্যাসের দ্রবণ অবস্থায় এবং গ্যাসীয় অবস্থার গাঢ়ত্বের অনুপাত নিম্নিষ্ঠ।” এটাও হেনরী সূত্রেরই প্রকারান্তর।

এখন মোল ভগ্নাংশ মাপে গ্যাসের তরলে দ্রাবতা  $x_2$  হলে, আমরা জানি  $mOx_2$ । আবার গ্যাসীয় দশায় গ্যাসের আংশিক চাপ  $p_2$  হলে নির্দিষ্ট উক্তায়  $p_2/x_2 = K_H$  ..... (35)

অথবা  $p_2 = x_2 K_H$  ..... (35)

যেখানে  $K_H$  একটি ছবক যাকে হেনরীসূত্রের ছবক বলা হয়।  $x_2$  দুটি মোলের অনুপাত হওয়ায় এককই। তাই খুব স্থানীয়ভাবেই  $K_H$  এর ডাইমেনশন (Dimension) চাপ।

সাধারণ দ্রবণে অনাদর্শের (Non-ideality) কারণে  $K_H$  ছবক নয়। তবে হেনরী সূত্রের তাপগতিক উপপাদন থেকে আমরা দেখবো যে দ্রাব যদি আদর্শ গ্যাস হয় এবং দ্রবণ যদি লঘু হয় অর্থাৎ দ্রাব দ্রবণে যদি স্বল্প দ্রাব হয়, তবেই পুরোপুরি  $K_H$  ছবক হতে পারে। দ্রবণে মাঝের মাঝা খুব কম হলে, দ্রবণে দ্রাব পদার্থের নিজেদের মধ্যে মিথক্ষিয়ান্ত (interaction) খুব কম হয় এবং দ্রবণটি আদর্শ লঘু দ্রবণের (ideal dilute solution) মত আচরণ করে। তখন  $p_2/x_2$  অনুপাত একটি ছবকের মত কাজ করে। এবং হেনরী ছবকের সঙ্গে সমান হয়। সূতরাং হেনরী ছবকের সংজ্ঞা আকিকভাবে বলা যেতে

$$\text{পারে } K_H = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left( \frac{p_2}{x_2} \right) ..... (36)$$

এইভন্য  $x_2 = 0$  বিন্দুতে পরীক্ষালক P<sub>2</sub> যন্মাম x<sub>2</sub> লেখের নতি (tangent) থেকে  $K_H$  এর মান নির্ণয় করা হয়। সারণী 3 তে কিছু গ্যাসের হেনরী সূত্রের ছবকের মান দেওয়া হয়েছে।

সারণী 3 : 298.15K উক্তায় বিভিন্ন গ্যাসের হেনরী সূত্রের ছবক ( $K_H$ )

গ্যাস	$K_H / 10^9 \text{Pa}$	বেঞ্জিনে
He	14.48	4.03
An	1.34	0.11
H <sub>2</sub>	7.12	0.37
N <sub>2</sub>	8.68	0.24
O <sub>2</sub>	4.40	—
CO <sub>2</sub>	0.17	0.01

### 1.6.2. হেনরীর সূত্রের তাপগতিক উপপাদন (Thermodynamic derivation of Henry's law) ও সূত্রটির প্রয়োগ :

মনে করলে একটি দ্রবণে x<sub>i</sub> মোল ভগ্নাংশের গ্যাসীয় দ্রাব। আছে, f<sub>i</sub> ও P<sub>i</sub> হলো যথাক্রমে ঐ দ্রবণের সাথে সাম্যবস্থায় থাকা। গ্যাস মাঝের ফুগসিটি ও আংশিক বাস্পচাপ। দ্রবণ ও বাস্প সাম্যবস্থায় থাকায় আমরা বলতে পারি, দ্রবণে দ্রাবের রাসায়নিক বিভব  $\mu_i$  বাস্পাবস্থায় দ্রাবের রাসায়নিক বিভব  $\mu'_i$  এর সাথে সমান। অর্থাৎ

$$\mu_i(T, P, a) = \mu'_i(T, P) ..... (37)$$

যেখানে বজ্জলী ( ) এর মধ্যে রাসায়নিক বিভবজ্ঞয়ের মান নির্ধারক চলরাশিগুলিকে লেখা হয়েছে। T, P ও a এখানে যথাক্রমে তাপমাত্রা চাপ ও গ্যাসের দ্রবণে সজ্জিয় ভর। এখন তাপগতিক জ্ঞাননুসারে (37) থেকে পাই,  $\mu_i^\circ(T, P) +$

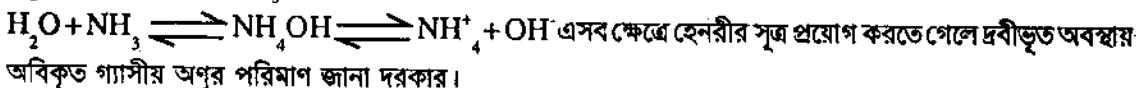
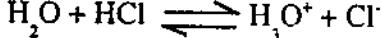
$$RTIna_i = \mu_i^{\circ,u} + RTInf_i ; \text{ এস } i \text{ দ্রাবের বাস্প আদর্শ গ্যাসের মত ব্যবহার করলে f_i=p_i$$

$$\therefore RTIn \frac{p_i}{a_i} = \mu_{i(T,p)}^{\circ} - \mu_i^{\circ,u} \text{ এখন দ্রবণটি আদর্শ লঘু(ideally dilute) হলে। অণুগুলি পরস্পরের থেকে যথেষ্ট দূরে থাকে। ফলে তাদের মিথক্রিয়া জমিত সক্রিয়তা গুণাক হ'ব এক (1)। সূত্রঃ a_i=x_i$$

$$\therefore \frac{p_i}{x_i} = e^{\frac{\mu_{i(T,p)}^{\circ} - \mu_i^{\circ,u}}{RT}} = K_H \text{ (ধৰক)} \quad (38)$$

সমীকরণ (38) থেকে আমরা দেখতে পাচ্ছি  $K_H$  তাপমাত্রা (T) ও i দ্রাবের দ্রবণ ও গ্যাসীয় অবস্থার প্রমাণ রাসায়নিক বিভবের ওপর নির্ভর করে।

তাপগতিক উপাপাদনের ওপর হেনরী সূত্রের প্রয়োগক্ষেত্র নিয়ে আলোচনা করা যাক। হেনরীর সূত্র প্রয়োগ করতে গেলে এটা মনে রাখা দরকার যে • দ্রাবের আণবিক সংযুক্তি গ্যাস ও দ্রবণে একই থাকা প্রয়োজন। দ্রবণে দ্রাবের সংগুণ বা বিয়োজন হলে সেখানে হেনরীর সূত্র সরাসরি প্রয়োগ করা যায় না। • হেনরী সূত্র প্রয়োগ করা যায় যেখানে (i) দ্রাব গ্যাস আদর্শ অর্থাৎ প্রকৃত গ্যাসের চাপ খুব কম (ii) দ্রবণ আদর্শ লঘু দ্রবণ অর্থাৎ দ্রাব গ্যাসের দ্রাব্যতা খুব কম (iii) দ্রাব গ্যাস দ্রাবকের সাথে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে না। (iv) দ্রাবের দ্রবণে কোন সংগুণ বা বিয়োজন হয় না। সূত্রঃ HCl ও NH<sub>3</sub> এর দ্রাব্যতা হেনরী সূত্র মনে হয় না কারণ HCl ও NH<sub>3</sub> জলের সাথে বিক্রিয়া করে



### 1.6.3. গ্যাসের দ্রাব্যতার উপর উক্তার প্রভাব :

দ্বীভূত হলে গ্যাস প্রায় তার তরলীভূত অবস্থার আয়তন প্রাপ্ত হয়। এখন গ্যাসের তরলীভূতন (condensation) একটি বিপুল তাপ উৎসারী (exothermic) প্রক্রিয়া (process)। ফলে এই প্রক্রিয়ায় এনধ্যালপির পরিবর্তন  $\Delta H$  হয় খুবই অগুর্ভাবক। এখন দ্রবণে দ্বীভূত হয়ে গ্যাস অণু তরল দ্রাবক অণুর সাথে মিথক্রিয়া করলে তাহা হয় আকর্ষক (attractive) নয় বিকর্ষক(repulsive) মিথক্রিয়া হ'বে। আকর্ষক মিথক্রিয়ায় বিভবশক্তি করে। অর্থাৎ  $\Delta H =$  অগুর্ভাবক রাশি। এর অর্থ হ'ল এর ফলে সিস্টেম হ'তে তাপ উৎপন্ন হ'বে অণুগুলির মধ্যে বিকর্ষক মিথক্রিয়া হলে তরলীভূতনের জন্য উৎপন্ন তাপের কিছুটা বা পরিপূর্ণ থেকে তাপ শোষিত হ'বে। কিন্তু দ্রাব ও দ্রাবক অণুর মধ্যে আকর্ষক বা বিকর্ষক যে মিথক্রিয়াই হোক না কেন, তার ফলে যে এনধ্যালপির পরিবর্তন হয়, তা গ্যাসকে তরলীভূত করার জন্য যে এনধ্যালপির পরিবর্তন হয়, তার তুলনায় সামগ্রিকভাবে গ্যাসের তরলে দ্বীভূত হওয়ার প্রক্রিয়া একটি তাপ উৎসারী প্রক্রিয়া। সূত্রঃ Le Chatelier's Principle) অনুযায়ী উক্তা বাড়ালে তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা কমবে। উক্তা বাড়ালে গ্যাসের দ্রাব্যতা ঠিক কতটা কমবে তা 1.05 অনুচ্ছেদের (19) সমীকরণ দ্বারা বোঝা যায়। তবে এখানে 1.19 সমীকরণের। হ'লো গ্যাসীয় দ্রাব 1.5 অনুচ্ছেদের মতো কঠিন দ্রাব নয়।

### 1.6.4. দ্রাব গ্যাস ও দ্রাবক তরলের প্রকৃতির ওপরে দ্রাব্যতার নির্ভরতা:

- (a) গ্যাস যদি এমন হয় যে তার তরলীভূত প্রক্রিয়ার এনধ্যালপি পরিবর্তন  $\Delta H$  খুবই অধিক পরিমাণে অগুর্ভাবক অর্থাৎ গ্যাসের তরলীভূত হওয়ার প্রক্রিয়া খুব বেশী তাপ উৎসারী, তবে গ্যাসটি সহজেই তরলীভূত হ'বে। যেমন CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> প্রভৃতি গ্যাস সেক্ষেত্রে দ্রাবক তরলে গ্যাস দ্রাবের দ্রাব্যতা বাড়বে।

- (b) গ্যাসটি তরলের সঙ্গে রাসায়নিক বিজ্ঞয়া ঘটাতে পারলে তরলে তার দ্রাব্যতা বাড়ে। যেমন HCl গ্যাস জলে বেঁজিনের তুলনায় অনেক বেশী দ্রাব্য কারণ HCl জলের সাথে রাসায়নিক বিজ্ঞয়ায় অংশগ্রহণ করে কিন্তু বেঁজিনের সাথে করে না।
- (c) দ্রাব গ্যাস ও দ্রাবক তরলের মধ্যে আকর্ষক মিথস্ট্রিয়া(attractive interaction)হলেও তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা বা হেনরী সূত্রের ধ্রুবক  $K_H$  এর মান বাড়বে।

উদাহরণ 1 : 298.15K উক্ততায় জলে কার্বন-ডাইঅক্সাইডের বিশোষণ গুণাঙ্ক 0.759। ঐ উক্ততায় CO<sub>2</sub> এর 7.091x10<sup>5</sup> Pa চাপে জলে কত ভরের কার্বন-ডাই অক্সাইড আছে ?

সমাধান : যদি NTP তে  $1\text{dm}^3$  তরলে দ্রবীভূত CO<sub>2</sub> এর ভর ও আয়তন যথাক্রমে mKg এবং  $\text{vdm}^3$  হয়, তবে বিশোষণ গুণাঙ্কের সংজ্ঞা অনুযায়ী  $\alpha=V$  আবার দ্রবীভূত গ্যাসটি আদর্শ গ্যাসের মত আচরণ করলে

$$V = \frac{m}{M_{CO_2}} (RT / P) \quad \text{যেখানে } M_{CO_2} = CO_2 \text{ এর আণবিক ভর} = 44 \times 10^{-3} \text{ Kgmol}^{-1}$$

$$R = \text{আদর্শ গ্যাস ধ্রুবক} = 8.309 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ pa deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = \text{উক্ততা} = 273.15 \text{ K} \text{ এবং } P = \text{চাপ} = 1.0133 \times 10^5 \text{ pa.}$$

$$\begin{aligned} \therefore m &= V M_{CO_2} (\frac{P}{RT}) = \alpha M_{CO_2} (\frac{P}{RT}) \\ &= \frac{0.759 \cancel{dm}^3 \times 44 \times 10^{-3} \cancel{Kg} \cancel{mol}^{-1} \times 1.0133 \times 10^5 \cancel{pa}}{8.309 \times 10^3 \cancel{dm}^3 \cancel{pa} \cancel{K} \cancel{deg}^{-1} \times 273.15 K} \\ &= 1.491 \times 10^{-3} \text{ Kg.} \end{aligned}$$

সূত্রাং 298.15 K উক্ততায় এবং 1.0133x10<sup>5</sup> Pa চাপে  $1\text{dm}^3$

জলে দ্রবীভূত CO<sub>2</sub> এর পরিমাণ =  $1.49 \times 10^{-3}$  Kg.

এখন হেনরীসূত্র অনুসারে  $m_1/m_2 = p_1/p_2$  হওয়ায়

$7.091 \times 10^5$  Pa চাপে দ্রবীভূত CO<sub>2</sub> এর পরিমাণ ( $m_2$ ) হবে

$$\begin{aligned} m_2 &= m_1 (p_2/p_1) = 1.49 \times 10^{-3} \text{ Kg.} (7.091 \times 10^5 \text{ Pa} / 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}) \\ &= 10.434 \times 10^{-3} \text{ Kg} \end{aligned}$$

উদাহরণ 2 : 293.15K উক্ততায় অঞ্জিজেনের হেনরী সূত্রের ধ্রুবক,  $K_H = 3.933 \times 10^6 \text{ KPa}$ । ঐ তাপমাত্রায় । অ্যাটোমাসক্ষেয়ার চাপের বায়ুর সঙ্গে সাম্যাবস্থায় থাকা জলে দ্রবীভূত অঞ্জিজেনের দ্রাব্যতা মোলারিটি ও মোলালিটিতে বার করুন। দেওয়া আছে বায়ুতে অঞ্জিজেনের আয়তন মোট বায়ুর আয়তনের 20% এবং জলীয় দ্রবণের ঘনত্ব প্রায় 1Kg  $\text{dm}^{-3}$ ।

সমাধান : সংজ্ঞা অনুযায়ী হেনরী সূত্রের ফর্মুলা  $K_H = \frac{\text{গ্যাসীয় দশায় অক্সিজেনের আংশিক চাপ}}{\text{দ্রবণে অক্সিজেনের মোল ভগ্নাংশ}}$

$$\text{অথবা } K_H = \frac{0.20 \times 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}}{x_{O_2}} = 3.933 \times 10^9 \text{ Pa}$$

$$\therefore x_{O_2} = \frac{0.20 \times 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}}{3.933 \times 10^9 \text{ Pa}} = 5.1528 \times 10^{-6}$$

$$\text{এখন দ্রবণে অক্সিজেনের মোল ভগ্নাংশ, } \therefore x_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + \frac{1}{0.018016}} = \frac{m_{O_2}}{m_{O_2} + 55.506} \\ \approx \frac{m_{O_2}}{55.506}$$

যেখানে  $m_{O_2}$  = দ্রবণে অক্সিজেনের মোলালিটি এবং  $m_{O_2}$  খুব কম হওয়ায়  $m_{O_2} + 55.506 \approx 55.506$

$$\therefore m_{O_2} = 5.1528 \times 10^{-6} \times 55.506 = 2.860 \times 10^{-4}$$

জলের ঘনত্ব  $1 \text{ Kg dm}^{-3}$  হওয়ায় জলে অক্সিজেনের দ্রব্যতা  $2.860 \times 10^{-4} \text{ mol Kg}$  ও  $2.860 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  - দৃটিই বলা যেতে পারে।

#### আন্তর্সমীক্ষার প্রশ্ন

- 4) গরম জলে মাছ বাঁচে না কেন ?
- 5)  $298.15 \text{ K}$  তাপমাত্রায় এবং  $0.50 \times 10^5 \text{ Pascal}$  আংশিক চাপ জলে অক্সিজেনের দ্রব্যতা মোলারিটি ও মোলালিটিতে প্রকাশ করুন। দেওয়া আছে ঐ তাপমাত্রায় অক্সিজেনের হেনরী সূত্রের ফর্মুলা  $4.40 \times 10^6 \text{ K Pa}$  এবং জলের ঘনত্ব  $0.99707 \text{ Kg dm}^{-3}$

### 1.7 তরলে তরলের দ্রবণ :

তরলে তরলের দ্রবণ বলতে আমরা এখানে শুধু শুধু তরলের বা তরল জোড়ের বা দ্বিতরল দ্রবণের (binary solution of two liquids) কথা বুঝবো। যখন দুটি তরল A ও B কে মেশান হয়, তিনি রকমের সম্ভাবনার সৃষ্টি হয়।

- i) A ও B সমস্ত অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য। যেমন, জল-ইথানল, বেঞ্জিন-ট্লুইন, বেঞ্জিন-ইথার, ইথাইল-আয়োডাইড-ইথানল ব্রোমাইড, ফ্রোরো বেঞ্জিন- ব্রোমো বেঞ্জিন ইত্যাদি।
- ii) A ও B কেবলমাত্র আংশিক অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য। যেমন জল-ফেনল, জল-ডাই ইথাইল আরিন, জল-বিটা পিকোলিন, মিথানল-কার্বন ডাই সালফাইড, আ্যানিলিন-হেক্সেন ইত্যাদি।
- iii) A ও B সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য। যেমন জল- কার্বনটেটোক্লোরাইড, জল-বেঞ্জিন, জল-কার্বন ডাইসালফাইড ইত্যাদি।

আমরা এখানে কেবলমাত্র সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়ের কথা আলোচনা করব; অন্য দুটি ধরনের তরল-জুটির আলোচনা একক 2 তে বিশদভাবে করা হবে।

### সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য A ও B এর তরলজোড়

ধরা যাক সকল অনুপাতে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য দুটি তরল B ও A এর একটি দ্রবণ আছে। এই ধরনের দ্রবণগুলির ক্ষেত্রে A ও B কে তাদের অনুপাত অনুষ্ঠানী একবার দ্রাব এবং অন্যবার দ্রাবক বলা যেতে পারে।

1880 খ্রিষ্টাব্দে ফরাসী বৈজ্ঞানিক রাউল্ট(Raoult) দেখালেন নিম্নিষ্ঠ তাপমাত্রায় যখন কোন অনুষ্ঠানী দ্রাব(B) (non-volatile solute) কোন দ্রাবকে (A) দ্রবীভূত হয়, তখন দ্রবণের বাষ্পচাপ (vapour pressure,  $p_A$ ) দ্রাবকের বাষ্পচাপ( $p_A^0$ ) এর চেয়ে কম হয় — প্রকৃতপক্ষে দ্রবণের বাষ্পচাপ দ্রাবকের বাষ্পচাপের এবং দ্রবণে দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশের ( $x_A$ ) গুণফলের সঙ্গে সমান হয়। অর্থাৎ  $p_A = x_A p_A^0$  ..... (39)  
এখন  $x_A = 1 - x_B$ , যেখানে  $x_B$  দ্রবণে অনুষ্ঠানী দ্রাব B এর মোল ভগ্নাংশ। সূত্রাং  $p_A = (1 - x_B) p_A^0$  অথবা  $\frac{P_A - P_A^0}{p_A^0} = x_B$  ..... (40)

অর্থাৎ অনুষ্ঠানী দ্রাব B যুক্ত হওয়ার ফলে দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাস দ্রবণে দ্রাবের মোল ভগ্নাংশের সমান।

যদি দ্রাব ও দ্রাবক উভয়ই উষ্ঠানী হয়, তখন দ্রবণে উভয়ের বাষ্পচাপই ঐ উষ্ঠতায় তাদের বিশুদ্ধ অবস্থার নিম্নিষ্ঠ বাষ্পচাপের থেকে কম হয়। এইসব পর্যবেক্ষণ থেকে বিজ্ঞানী রাউল্ট নিম্নলিখিত যে সাধারণ সূত্র দিলেন, তাহাই রাউল্ট সূত্র (Raoult's Law) নামে পরিচিত।

### 1.7.1. রাউল্ট সূত্র (Raoult's Law) ও সূত্রের তাপগতিক উপপাদনঃ

রাউল্ট সূত্র নিম্নিষ্ঠ উষ্ঠতায় দ্রবণে কোন উষ্ঠানী উপাদানের (component) আংশিক বাষ্পচাপ ( $p_i$ ) ঐ উপাদান (i) এর বিশুদ্ধ অবস্থার বাষ্পচাপ( $P_i^0$ ) ও দ্রবণে ঐ উপাদানের মোল ভগ্নাংশের( $x_i$ ) গুণফলের সমান। অর্থাৎ সাধারণভাবে  $p_i = x_i p_i^0$  ..... (41)

এবং সিস্টেমে মোট বাষ্পচাপ  $P = \sum p_i = \sum x_i p_i^0$  ..... (42)

দ্রবণে দুটি উষ্ঠানী উপাদান A এবং B থাকলে — যেমন ঘটে তরল-জোড়ের ক্ষেত্রে  $p_A = x_A p_A^0$  ..... (43)

এবং  $p_B = x_B p_B^0$  ..... (44)

সূত্রাং মোট বাষ্পচাপ  $P_A = p_A^0 + p_B^0 = x_A p_A^0 + x_B p_B^0$  ..... (45)

অথবা  $P = x_A p_A^0 + (1 - x_A) p_B^0$  অথবা  $P = p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0) x_A$  ..... (46)

একইভাবে 45 থেকে পাওয়া যায়,  $P = p_A^0 + (p_B^0 + p_A^0) x_B$  ..... (47)

## ରାଉଲ୍‌ଟୁସ୍‌ବ୍ରେର ତାପଗତିକ ଉପପାଦନ

মনে করা যাক একটি আবদ্ধ পাত্রে নিদিষ্ট উচ্চতা T-তে কয়েকটি তরলের মিশ্রণ তাদের নিজ নিজ বাস্পের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় আছে। তরল ও বাস্পীয় দশায় যে কোন একটি (i-তম) উপাদানের ক্ষেত্রে এই সাম্যাবস্থাকে  $1.48$  এর সাহায্যে প্রকাশ করা যায় :

$$i(\ell) \xrightarrow{\text{all}} i(v) \dots \quad (48)$$

এখন তাপগতিক নির্যামনসূর্যে i-উপাদানের রাসায়নিক বিভব (বাষ্পীয় দশায়) (ii)-

$$\mu_{i(v)} = \mu_{i(v)}^0 + RTmf_i \quad (49)$$

$$\text{এবং তরল বা দ্রবণের দশায় } \mu_{(0)} = \mu^*_{(0)} + RT \ln a_1 \quad \dots \quad (50)$$

যেখানে  $f$  ও  $a_i$  উপাদানের যথাক্রমে বাস্পীয় দশায় ফুগাসিটি (fugacity) এবং তরল দশায় সক্রিয়তা (activity)কে  
বুঝায় এবং  $\mu_{(v)}$  ও  $\mu^{\circ}_{(l)}$  যথাক্রমে উপরোক্ত দৃটি দশায় T উক্তায় i উপাদানের প্রমাণ অবস্থা (standard state)র  
রাসায়নিক বিভব।

$$\text{সাম্যাবস্থায় } \mu_{(1)} = \mu_{(2)} \dots \quad (51)$$

সূত্রাঃ 49 ও 50 হতে পাই,

$$\mu_{(0)}^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_{(y)}^{\circ} + RT \ln f_i$$

অধিবা  $RT \ln \frac{a_i}{f_i} = \mu^{\circ}_{i(v)} - \mu^{\circ}_{i(l)}$  ধূমক নির্দিষ্ট উচ্চতায় প্রমাণ অবস্থার রাসায়নিক বিভবগুলি ধূমক হয়। কাজেই

$$\frac{a_i}{f_i} = \text{झवक} = Z \text{ (মনে করা যাক)} \quad \dots \quad (52)$$

এখন সিস্টেমে শুধুমাত্র  $i$  এর তরল ও বাষ্প ধাকলে অর্থাৎ  $i$  এর বিশুদ্ধ অবস্থায়  $f_i = \text{বিশুদ্ধ}$  ; বাষ্পের ফগাসিটি  $= 0$

এবং  $a_1 =$  বিশুদ্ধ ; তরলের সত্ত্বিকতা  $= 1$  (তাপগতিক নিয়মানুসারী)  $\therefore$  বিশুদ্ধ ; এর ক্ষেত্রে  $\frac{l}{f^{\circ}} = z = \underline{\hspace{2cm}}$  (53)

$$\text{সূত্রাঃ } 52 \text{ ও } 53 \text{ সমীকরণদ্বয় থেকে পাই \frac{a_i}{f_i} = z = \frac{l}{f_i^{\circ}} \text{ অথবা } ai = \frac{f_i}{f_i^{\circ}} - (54)$$

i) এর বাপ্প আদর্শ আচরণ করলে ফুগাসিটি ( $f$ ) আংশিক চাপ ( $p_i$ ) এর সমান হয়।  
 অর্থাৎ  $f = p_i$  এবং  $f^{\circ} = p_i^{\circ}$  (55)

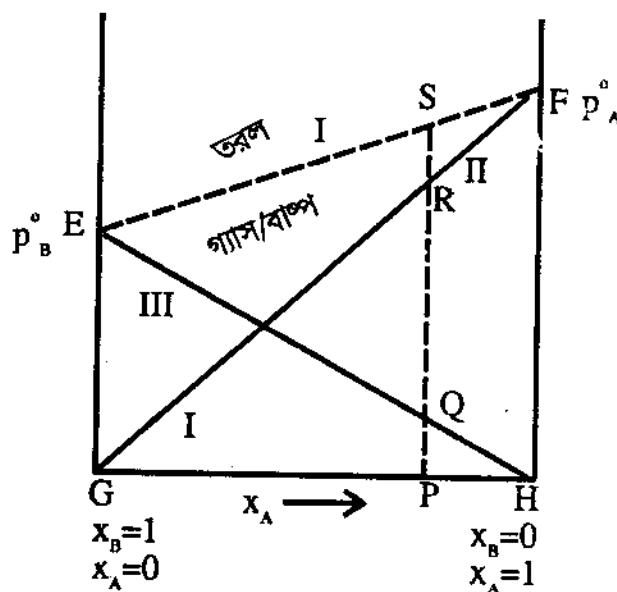
যেখানে  $p$  = ইল T উক্তায়। উপাদানের বিশুদ্ধ অবস্থার বাস্পচাপ। আবারঁ তরল আদর্শ আচরণ করলে অপগতিক নিয়মানুসারে দেখান যায় সক্রিয়তা (ou) ঘোল-ভগ্নাংশের (xi) সঙ্গে সমান। অর্থাৎ আদর্শ দ্রবণে,  $a = x$  ..... (56)

অতএব 54 এর সাথে 55 ও 56 কে যন্ত্র করে আমরা বাইট সত্ত্ব পাই :

এই উপাদান থেকে বোঝা যায় (i) বাস্প ও তরল আদর্শ হলোই তবে রাউল্ট সূত্র প্রযোজ্য হবে। (ii) যে কোন উদ্ঘায়ী উপাদান হওয়ায় (41) সমীকরণটি মিশ্রণের যে কোন উদ্ঘায়ী উপাদানের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য।

### 1.7.2. ରାଉଲ୍ଟ ସ୍ତରେର ଲେଖ

একটি সুনির্দিষ্ট উষ্ণতায় দুটি তরলের A ও B মিশ্রণে উৎপন্ন দ্রবণে তরল দূটির এবং তরল দূটির সমগ্র বাস্পচাপ (P) তরঙ্গদ্বয়ের আপেক্ষিক মোলার সংযুক্তির সাথে যেভাবে পরিবর্তিত হয়, তার লেখগুলিকে বাস্পচাপ লেখ (vapour pressure diagram) বলে। এই লেখগুলি রাউল্ট সূত্র মেনে সরলরৈখিক হ'লে তাদের রাউল্ট সূত্রের লেখ বলে। 43 হইতে 47 পর্যন্ত সমীকরণগুলি অনুধাবন করলে এটা সহজেই বোঝা যায় যে যদি আংশিক বাস্পচাপ  $p_A$ ,  $p_B$  এবং সর্বমোট বাস্পচাপ  $P_C$ কে  $x_A$  বা  $x_B$  অর্থাৎ যে কোন একটি মোল-গ্রামের বিপরীতে স্থাপন করে লেখ তৈরী করা যায় তবে তারা চিত্র 1.2 এর মত সরলরৈখিক হ'বে। সুতরাং (1.2) চিত্রাঙ্ক লেখটি রাউল্ট সূত্রের লেখের উদাহরণ। এই লেখ আসলে আদর্শ দ্রবণের বাস্পচাপ লেখ।



চিত্র 1.2 : আদর্শ দ্রবণের বাস্পচাপ ( $T = 298\text{K}$ )

## লেখ I : দ্রবণের মোট বাস্পচাপ

$$P = P_B^o + (P_A^o - P_B^o)x_A$$

লেখ II: A এর আংশিক বাস্পচাপ  $P = P^{\circ} \times$

লেখ III : B এর আংশিক বাস্পচাপ  $P = P^o x = P^o (1-x)$

(1.2) চিত্রে ভগ্নরেখা EF (I), A এর মোল ভগ্নাংশের পরিবর্তনের সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে। অপরপক্ষে অভগ্নরেখা GF (II) এবং HE (III) মিশ্রিত তরলে A এর মোল ভগ্নাংশ পরিবর্তনের সাথে যথাক্রমে A ও B তরলের আংশিক বাষ্পচাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে। E ও F বিন্দুস্থ যথাক্রমে B ও A এর বিশুদ্ধ অবস্থার বাষ্পচাপ  $P_A^o$  ও  $P_B^o$  কে সূচিত করে। যখন A অনুপস্থিত,  $x_A=0$ ; সূতরাং  $P=P_B^o$  আবার ঐ সমীকরণে যখন B অনুপস্থিত তখন  $x_B=0$  অর্থাৎ  $x_A=1$  সূতরাং  $P=P_A^o$  চিত্র (1.2) তে দেখান যায় আদর্শ দ্রবণটির P সংযুক্তিতে মোট বাষ্পচাপ ঐ সংযুক্তিতে A ও B এর আংশিক বাষ্পচাপ দ্বয়ের যোগফলের সমান। অর্থাৎ  $PS = PR + PQ$ । এটা লক্ষণীয় যে A ও B এর আংশিক বাষ্পচাপের লেখাচিহ্নয় অর্থাৎ II ও III যথাক্রমে তাদের নির্দিষ্ট মূলবিন্দু (origin) দিয়ে যায়। যেখানে ঐ বিশেষ সংঘটকের মোল ভগ্নাংশ ও তার আংশিক বাষ্পচাপ শূন্য। এটাই স্বাভাবিক ব্যাপার। কারণ রাউল্ট সূত্রানুসারে,  $P = x_A P_A^o$  এবং  $P_B = x_B P_B^o$  এবং এই সমীকরণদ্বয় সরলরেখার সমীকরণের মতো।

(1.2) চিত্রে EF লেখাটি একটি দশাচিত্রও বটে। কোন সিস্টেমে যদি গ্যাস, একাধিক তরল ও কঠিন একত্রে থাকে তবে গ্যাস, তরল ইত্যাদির প্রত্যেকটি সমসংজ্ঞ অংশকে এক একটি দশা (phase) বলে। যে লেখের সাহায্যে সাম্যাবস্থায় একাধিক দশার সহাবস্থানকে বোঝান যায় বা যে লেখের সাহায্যে কোন একটি দশার স্থায়ীত্ব সীমাবেধকে বোঝান যায়, তাকে দশা লেখাচিত্র (phase diagram) বলে। এখানে খুব সাধারণভাবে বিষয়টি বলা হ'লো। এই বিষয়ে একক 4এ আমরা গভীরভাবে পড়বো। এখন EF রেখাটি একটি দশাচিত্র কারণ এই রেখার যে কোন বিন্দু নির্দিষ্ট উক্ততায় A ও B তরলদ্বয়ের মিশ্রণে তৈরী একটি তরলদশা ও একটি বাষ্পদশার সহাবস্থানকে নির্দেশ করে। EF এর ওপরের যে কোন বিন্দুতে সিস্টেমটিতে শুধু তরলদশা থাকে। আবার EF এর নীচের যে কোন বিন্দুতে সিস্টেমটিতে শুধু গ্যাসীয় দশা থাকে অর্থাৎ EF গ্যাস এবং তরলের স্থায়ীত্ব সীমাবেধক বটে। সেইজন্য 1.2 নম্বর চিত্রে EF এর ওপরে তরল ও নীচে গ্যাস/বাষ্প কথা কয়টি লেখা হয়েছে।

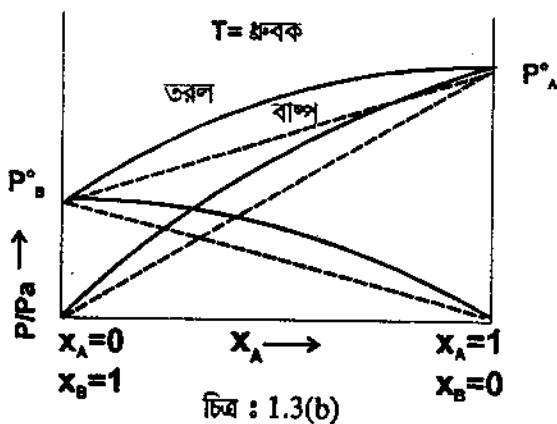
ধনাত্মক বিচ্ছিন্ন নির্দেশক বাষ্পচাপ লেখ : (Vapour Pressure curves showing positive deviation)

যদি A ও B এর আণবিক মিথস্ক্রিয়া (molecular interaction) A-A অথবা B-B এর মিথস্ক্রিয়ার থেকে কম হয়, তবে A ও B এর অণুগুলির দ্রবণ থেকে মুক্ত হওয়ার প্রবণতা (escaping tendency) যথাক্রমে তাদের বিশুদ্ধ অবস্থার তরল হতে মুক্ত হওয়ার প্রবণতার থেকে বেশি হ'বে। ফলে যে কোন বিশেষ সংযুক্তিতে দ্রবণের বাষ্পচাপ আদর্শ দ্রবণের বাষ্পচাপের তুলনায় বেশি হবে। সূতরাং এই ধরনের দ্রবণ রাউল্ট সূত্রের ধনাত্মক বিচ্ছিন্ন দেখাবে। আঙ্কিকভাবে

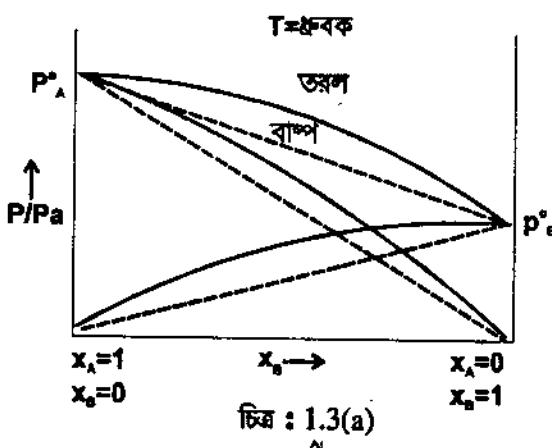
ধনাত্মক বিচ্ছিন্ন অর্থ  $P_A > P_A^o x_A$

ও  $P_B > P_B^o x_B$

এবং  $P > P_A^o x_A + P_B^o x_B$



চিত্র : 1.3(b)



চিত্র : 1.3(a)

চিত্র 1.3 : রাউন্ট সূত্রের ধনাত্মক বিচুতি-প্রদর্শনকারী বাষ্পচাপ-সংযুক্তি লেখ : (a) A-এর মোল ভগ্নাংশের P সাথে (b) B এর মোল ভগ্নাংশের সাথে সমষ্টি বাষ্পচাপসমূহের পরিবর্তন

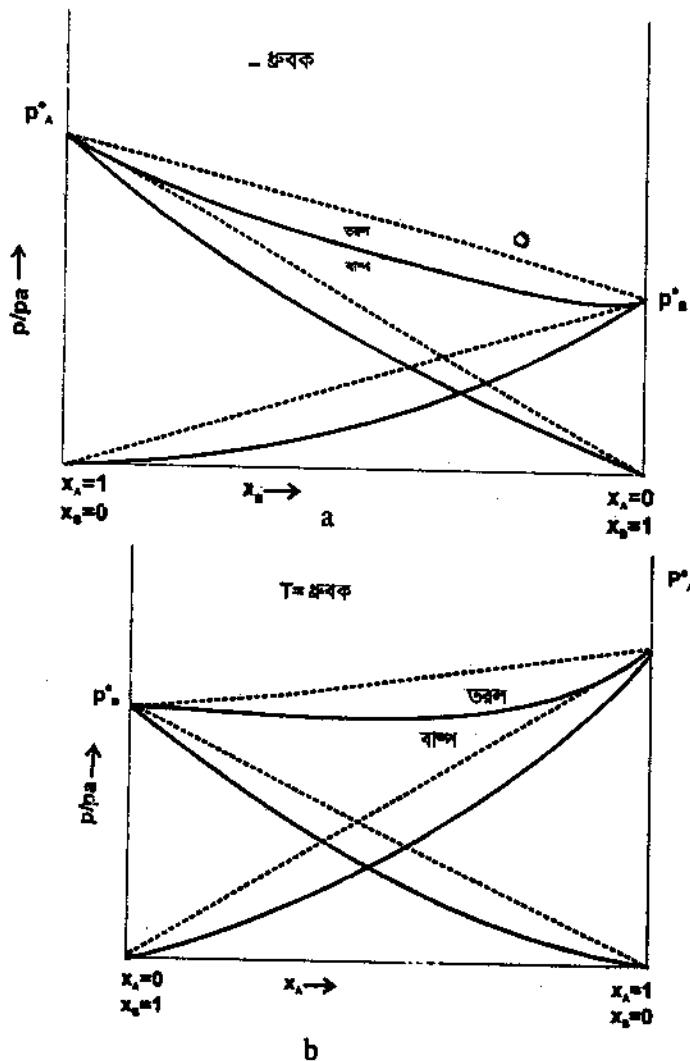
1.3 নম্বর চিত্রে ভগ্নাংশের আদর্শ ব্যবহারের তাত্ত্বিক লেখ এবং অভগ্নি রেখায় ধনাত্মকবিচুতিসম্পর্ক পরিবর্তন করা দেখান হচ্ছে। এক্ষেপ সিস্টেমের উদাহরণ জল-মিথানল, ইথানল-সাইক্লোহেজেন ইত্যাদি। জলে বা ইথানলে প্রচুর আস্তঃ আণবিক হাইড্রোজেন যোজক (Hydrogen bond) থাকে। তাদের সঙ্গে যখন যথাক্রমে মিথানল ও সাইক্লোহেজেন যুক্ত করা হয়, তখন তাদের অণুগুলি যথাক্রমে জল ও ইথানল অনুগুলির মাঝে চলে আসে। এতে জল-মিথানল এবং ইথানল-সাইক্লোহেজেন প্রিণ্টে থিথ্রিট্রিয়ার হ্রাস হয়। এই ধরনের দ্রুবণ তৈরীর সময় সাধারণতঃ তাপ শোষিত হয় ও আয়তন বৃদ্ধি পায়। কোন কোন ক্ষেত্রে, বেমন জল-ইথানল, বেজিন-সাইক্লোহেজেন ইত্যাদি, এই ধরণের লেখে একটি সর্বোচ্চ বিস্তু গাওয়া যায়। এই বিস্তুত সমষ্টি বাষ্পচাপ বিশেষ উপাদানসমূহের বে কোনটির বাষ্পচাপ অপেক্ষা বেশি হয়।

ঝণাত্মক বিচুতি নির্দেশক বাষ্পচাপ সেখ : (Vapour pressure showing negative deviation)

যদি A ও B এর মিথস্ট্রিয়া A-A ও B-B এর মিথস্ট্রিয়ার তুলনায় বেশি হয়, A ও B এর মিশ্রণে উৎপন্ন দ্রবণ রাউল্ট সূত্রের ঝণাত্মক বিচুতি প্রদর্শন করে। অধিকতর A-B মিথস্ট্রিয়ার ফলে দ্রবণ থেকে A ও B এর মুক্ত হওয়ার প্রবণতা বিশুদ্ধ A ও B তরলস্বর থেকে তাদের মুক্ত হওয়ার প্রবণতা থেকে কম হয়। ফলে এরকম দ্রবণের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ আদর্শ দ্রবণের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম হবে। আকিকভাবে ঝণাত্মক বিচুতির অর্গ  $P_A < P_A^0 x_A$

$$\text{ও } \quad P_B < P_B^0 x_B$$

এবং  $P < P_{BA}^0 x_A + P_{BA}^0 x_B$



চিত্র 1.4 : রাউল্ট সূত্রের ঝণাত্মক বিচুতি প্রদর্শনকারী বাষ্পচাপ-সংযুক্তি সেখ : (a) A-এর মোল ভগ্নাংশের সাথে (b) B এর মোল ভগ্নাংশের সাথে বাষ্পচাপসমূহের পরিবর্তন

কলাত্তক বিচুতি সম্পর্ক বাস্পচাপ লেখ চির 1.4 তে দেখান হয়েছে। আগের মতনই এই চিরে ডগ্রেথাগুলি রাউল্ট সূত্রান্যারী আদর্শ ব্যবহার প্রদর্শন করে। অপরপক্ষে অডগ্রেথাগুলি খণ্ডক বিচুতি সম্বলিত পরিক্ষালক্ষ ফল দেখায়।

যখন অ্যাসিটোন ও ক্লোরোফর্ম মেশান হয়, তারা পরস্পরের সহিত হাইড্রোজেন যোজক তৈরী করে। ফলে দ্রবণে আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বা মিথ্রিয়া বাড়ে। দ্রবণ থেকে অণুগুলির মুক্ত হওয়ার প্রবণতা কমে যায়। তাই বাস্পচাপের ত্রাস হয়। এই ধরনের দ্রবণ তৈরীর সময় তাপ বার হয় এবং আয়তনের ত্রাস হয়। কোন কোন ক্ষেত্রে, যেমন টেলাইন-অ্যাসিটিক অ্যাসিড, এই ধরনের সেখে একটি সক্রিয় বিন্দু পাওয়া যায়। এই বিন্দুতে সমগ্র বাস্পচাপ বিশুদ্ধ উপাদান ঘূরের যে কোনটির বাস্পচাপ অপেক্ষা কম হয়। প্রায় আদর্শ দ্রবণ এবং ধনাত্ত্বক ও খণ্ডক বিচুতি প্রদর্শনকারী অনাদর্শ দ্রবণের উদাহরণ সারণী 4-এ দেখান হয়েছে।

সারণী 4 : রাউল্ট সূত্র মান্যকারী ও অমান্যকারী কলকগুলি তরলজোড়

রাউল্ট সূত্র মান্যকারী	রাউল্ট সূত্র অমান্যকারী	
	ধনাত্ত্বক বিচুতি প্রদর্শনকারী	ধনাত্ত্বক বিচুতি প্রদর্শনকারী
$C_6H_6 + C_7H_8$	$H_2O + C_2H_5OH$	$H_2O + HNO_3$
$C_2H_5Br + C_2H_5I$	$CH_3COCH_3 + CS_2$	$H_2O + HCl$
$C_6H_6 + C_2H_5-O-C_2H_5$	$C_2H_5OH + C_6H_{12}$	$H_2O + H_2SO_4$
$C_6H_5Cl + C_6H_5Br$	$CH_3COCH_3 + C_2H_5OH$	$CH_3COCH_3 + CHCl_3$

এখন রাউল্ট সূত্রের ব্যবহারকে বাধ্য করে, এমন একটি অক্ষের সমাধান করা যাক।

উদাহরণ-3 ধরলন A ও B তরল দুটি একটি আদর্শ দ্রবণ তৈরী করে। 323Kতে 1 mol A ও 2 mol B এর মিশ্রণের সমগ্র বাস্পচাপ হয়  $3.3331 \times 10^4$  Pa। দ্রবণটিতে 1 mol A ঘোগ করলে এর বাস্পচাপ বেড়ে হয়  $3.9997 \times 10^4$  Pa। বিশুদ্ধ তরল দুটির বাস্পচাপ  $P_A^o$  ও  $P_B^o$  বার করুন।

সমাধান : প্রথম ক্ষেত্রে মিশ্রণ A ও B এর মোল ভগ্নাংশ যথাক্রমে  $\frac{1}{3}$  ও  $\frac{2}{3}$  সূত্রাং সমগ্র বাস্পচাপ  $3333.1\text{Pa} = \frac{1}{3}P_A^o + \frac{2}{3}P_B^o$  ..... (i)

দ্বিতীয় ক্ষেত্রে মিশ্রণ A ও B উভয়েরই মোল ভগ্নাংশ হল  $\frac{1}{4}$  বা  $\frac{1}{2}$  সূত্রাং এক্ষেত্রে সমগ্র বাস্পচাপ,  $39997\text{Pa} = \frac{1}{2}P_A^o + \frac{1}{2}P_B^o$  ..... (ii)  
 $\therefore 3 \times (\text{i}) - 2 \times (\text{ii})$  করে পাই  $(99993.79994)\text{Pa} = 2P_B^o - P_A^o$

অর্থাৎ  $P_B^o = 19999\text{ Pa}$

সূত্রাং  $P_A^o = 2\{39997\text{ Pa} - (19999\text{ Pa}/2)\} = 59995\text{ Pa}$

#### ভাস্পসমীকার প্রশ্ন

(6) ধরলন 298 K তাপমাত্রার 5 mol থেজিন 5 mol টেলাইনের সঙ্গে মিশ্রিত করে একটি আবক্ষ কাচের পাত্রে রাখা

আছে। 298K তাপমাত্রায় বেঞ্জিন ও ট্লুইনের বাষ্পচাপ যথাক্রমে  $1.25 \times 10^4$  Pa ও  $3.70 \times 10^3$  Pa হলে তরলের উপরে বেঞ্জিনের ট্লুইনের এবং তাদের মিলিত সমষ্টি বাষ্পচাপ কত? মিশ্রিত বাষ্প ডালটনের অংশপ্রের সূত্র মেনে চললে উক্ত বাষ্পে বেঞ্জিন ও ট্লুইনের মোল ভগ্নাংশ বার করুন। মিশ্রিত তরলেই বা তাদের মোল ভগ্নাংশ কত?

### ১.৭.৩. ডুহেম-মারগিউলস্ সমীকরণ (Duhem-Margules Equation) :

চিত্র : 1.2 তে তরলজোড়ের দৃষ্টি উপাদান A ও B উভয়েই রাউল্ট সূত্র মেনে চলে। 1.3 ও 1.4 চিত্রসম্মতে A ও B উভয়েই যথাক্রমে ধনাত্মক ও অধনাত্মক বিচুতি দেখায়। এর থেকে বোঝা যায় যে রাউল্ট সূত্র মেনে চলা অথবা ধনাত্মক বা অধনাত্মক বিচুতি প্রদর্শন —— যে কোন ঘটনাই A ও B উপাদানসম্বন্ধ একই সঙ্গে করে। একটি একরকম এবং অপরটি অন্যরকম করে না। এই সত্ত্বেও সহজে বোঝা যায় ডুহেম-মারগুল্স সমীকরণ (Duhem-Margules Equation)

ডুর্হেম মারগিউলস সমীক্ষণের উপপাদন

ধৰা যাক A ও B এর মিশ্রণে উৎপন্ন সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ে A ও B এর মোলসংখ্যাদ্বয় ও রাসায়নিক বিভুত হ'ল যথাক্রমে  $n_A$ ,  $n_B$  এবং  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  সূতৰাং গিবস-ডুহেম (Gibbs - Duhem) সমীকরণ অনসারে

$$\text{वा } \frac{n_A}{n_A + n_B} d\mu_A + \frac{n_B}{n_A + n_B} d\mu_B = 0$$

যেখানে  $x_1$  ও  $x_2$  যথোক্তি A ও B এর মৌল ভগ্নাংশ।

এখন তাপগতিক নিয়মানুসারে নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় বাস্পের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় থাকা তরলজোড়ের যে কোণ উপাদান (i) (=A অথবা B) - এ. বৃমায়নিক বিভব তরঙ্গ শু বাস্প উভয়দাত্তে একটি হ'ব। সত্ত্বা:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln f_i \quad \text{যেখানে } f_i = i\text{-উপাদানের ফুগাসিটি অঙ্গৰ বাস্পের আদর্শ আচরণের ক্ষেত্রে তাপগতিক নিয়মানুসারে} \\ \mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p_i \quad \text{যেখানে } p_i = \text{এই নির্দিষ্ট উষ্ণতা (T) মত উপাদানের আংশিক সংপৃক্ত বাস্পচাপ অঙ্গৰ নির্দিষ্ট Tতে } d\mu_i = RT d \ln p_i \quad \dots \dots \dots \quad (59)$$

এখন 1.58 ও 1.59 সংশোধনার প্রেক্ষে প্রাই

$$x_A RT d \ln P_A + x_B RT d \ln P_B = 0$$

$$\text{অথবা } x_1 \frac{d\ln P_1}{A_1} + x_2 \frac{d\ln P_2}{A_2} = 0$$

$$\text{अर्थात् } x_A \frac{d\ln p_A}{dx} + x_B \frac{d\ln p_B}{dx} = 0 \quad \dots \dots \dots \quad (60)$$

अतः  $x_1 + x_2 = 1$  तथा  $dx_1 = -dx_2$

অতএব ৬০ থেকে পাই,

$$x_A \frac{d\ln p_A}{dx_A} + x_B \frac{d\ln p_B}{dx_B} = 0$$

$$\text{অথবা } \frac{d\ln p_A}{(dx_A/x_A)} - \frac{d\ln p_B}{(dx_B/x_B)} = 0$$

এই সমীকরণটিকে ডুহেম-মারগিউল্স্ সমীকরণ বলে। এই সমীকরণ তরলজোড়ের তরলদশার সংযুক্তির সাথে বাস্পদশায় উপাদানসমূহের আংশিক বাস্পচাপের সম্পর্ক নির্দেশ করে।

এখন আদর্শ দ্রবণ বা তরল মিশ্রণ রাউন্টের সূত্র মেনে চলে। সুতরাং নির্দিষ্ট উক্ততায়  $p = x_A P^0$

$$\text{অথবা } \ln p = \ln x + \ln p^{\circ}$$

$$\text{অথবা } \frac{d\ln p_A}{d\ln x_A} = 1$$

$$\text{আবার } \frac{dlnp_A}{dlnx_A} = \frac{dlnp_B}{dlnx_B} \text{ হওয়ায় } \frac{dlnp_B}{dlnx_B} = 1$$

$$\text{অধৰা } \int d\ln P_B = \int d\ln X_B$$

অথবা  $\ln p_n = \ln x_n + Z$  যেখানে  $Z$  একটি সমাকলন ছবক।

বিশুদ্ধ B এর ক্ষেত্রে,  $x_B = 1$  সূতরাং  $\ln p_B^o = Z$   $\therefore Z$  এর মান বসিয়ে পাই,  $\ln p_B = \ln x_B + \ln p_B^o$

অথবা  $p_a = x_a p^o_a$

সুতরাং তরলA আদর্শ আচরণ করলেB তরলেও আদর্শ আচরণ করবে। ঠিক 1.2তে এই আদর্শ লেখ দেখান হয়েছে। কিন্তু এইপ্রকার আদর্শ তরল ঘিন্টনের সংখ্যা খুবই কম। বাস্তব ধ্বনিরে ক্ষেত্রে রাউন্ডের সূজ থেকে ধনাত্মক বা অণাত্মক বিচারি লক্ষ্য করা যায়।

i) ধনাত্মক বিচুতির অর্থ:  $p_A > x^* p^*$

অথবা  $\ln p > \ln x + \ln p^o$

$$\text{অথবা } d\ln p_A > d\ln x_A \text{ অথবা } \frac{d\ln p_A}{d\ln x_A} > 1$$

জ্বর-মারগিউল্স সমীকরণ অনুসারে তাহলে

$$\frac{d\ln p_B}{d\ln x_B} > 1$$

বা  $p_B > x_B p^\circ$  অর্থাৎ ধনাত্মক বিচুতি

কাজেই দেখা যাচ্ছে মিশ্রণের একটি উপাদানের ধনাত্মক বিচুতি হলে, অপর উপাদানও ধনাত্মকভাবে বিচুত হবে। চিত্র 1.3 তে A ও B উপাদানের ধনাত্মক বিচুতি দেখান হয়েছে।

(ii) আবার খণ্টাত্মক বিচুতির অর্থ :  $p_A < x_A p^\circ_A$

$$\text{অর্থাৎ } \frac{d\ln p_A}{d\ln x_A} < 1$$

সূত্রাং ডুহেম-মারগিউলস্ অনুযায়ী

$$\frac{d\ln p_B}{d\ln x_B} < 1$$

অথবা  $p_B < x_B p^\circ_B$  অর্থাৎ খণ্টাত্মক বিচুতি।

সূত্রাং মিশ্রণের একটি উপাদানের খণ্টাত্মক বিচুতি হলে দ্বিতীয়টির ক্ষেত্রেও বিচুতি খণ্টাত্মক হবে। চিত্র 1.04এ A ও B উপাদানের খণ্টাত্মক বিচুতি দেখান হয়েছে।

## 1.8 আদর্শ দ্রবণ - প্রকৃত দ্রবণ ও অমিশ্রনীয়তা : (Ideal Solution true solution & unmixing)

আদর্শ দ্রবণ : যে দ্রবণ সমস্ত সংযুক্তিতে (composition) ও উক্ষতায় রাউল্ট সূত্র মেলে চলে, তাকে আদর্শ দ্রবণ বলে। দুটি সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল A এবং B এর মিশ্রণ আদর্শ দ্রবণ হয় যখন i) উপাদানগুলি অর্থাৎ A ও B হয় পারস্পরিক প্রভাব বর্জিত ii) A ও B অঙ্গুর একইরূপ গঠন (structure) এবং তাতে একই রকম সেক্রেটরিটি (polarity) দেখা যায় iii) A ও A এর মধ্যে আন্তঃআণবিক আকর্ষণ B ও B এবং A ও B অঙ্গুর মধ্যের আকর্ষণের মত হয়। iv) মিশ্রণ-জনিত এন্থালপি ও আয়তনের পরিবর্তন শূন্য অর্থাৎ মিশ্রণ এন্থালপি ও আয়তনের ক্ষেত্রে সংযোজন নিয়ম মেলে চলে অর্থাৎ

$$\Delta H_{\text{মিশ্রণ}} = H_{\text{মিশ্রণ জনিত}} - H_A - H_B = 0$$

$$\text{এবং } \Delta V_{\text{মিশ্রণ}} = V_{\text{মিশ্রণ জনিত}} - V_A - V_B = 0$$

এখন A তরলের  $n_A$  মোল এবং B তরলের  $n_B$  মোল পরম্পর মিশ্রিত হলে গিবস শত্রুর পরিবর্তন  $\Delta G$  হবে

$$\Delta G = n_A \mu_A + n_B \mu_B - n_A \mu_A^\circ - n_B \mu_B^\circ \quad (62)$$

যেখানে  $\mu_A, \mu_B$  এবং  $\mu_A^\circ, \mu_B^\circ$  ব্যাকজমে A ও B তরলের মিশ্রণে রাসায়নিক বিভিন্ন এবং প্রমাণ রাসায়নিক বিভিন্ন

অর্থাৎ বিশুক অবস্থা বা প্রারম্ভিক অবস্থার রাসায়নিক বিতর, এখন  $\mu_i = \mu^o + RTlna_i$  যেখনে  $i = A$  অথবা  $B$   
এই সম্পর্ক ব্যবহার করে সমীকরণ 1.62 থেকে পাই

যেখানে a, i পদার্থের (এখানে তরলের) সঞ্চয়তা এবং T কেলভিন এককে তাপমাত্রা। আদর্শ দ্রবণ বা মিশ্রণের ক্ষেত্রে সঞ্চয়তা a মোল দ্রপ্লাশ্বের সমান হয় (প্রকৃতপক্ষে তাপগতিক নিয়মানুসারে আদর্শ দ্রবণের সংজ্ঞাই এইরূপ) সূতৰাং আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে  $a = x$

গুরুত্বপূর্ণ পিবস হেলমোজ (Gibbs Helmholz) স্থানসম্বন্ধ

$$\Delta S \text{ ମିଳିମ } = - \left[ \frac{\delta(\Delta G \text{ ମିଳିମ})}{\delta T} \right]_P = - R \sum_i n_i \ln x_i$$

$$\text{আবার } \Delta V \text{ মিশ্রণ} = \left[ \frac{\delta(\Delta G \text{ মিশ্রণ})}{\delta T} \right]_P = -0 \left[ \because dG = Vdp - SdT \right. \\ \left. \text{এবং } d(\Delta G) = \Delta VdP - \Delta SdT \right] \dots \dots \dots (66)$$

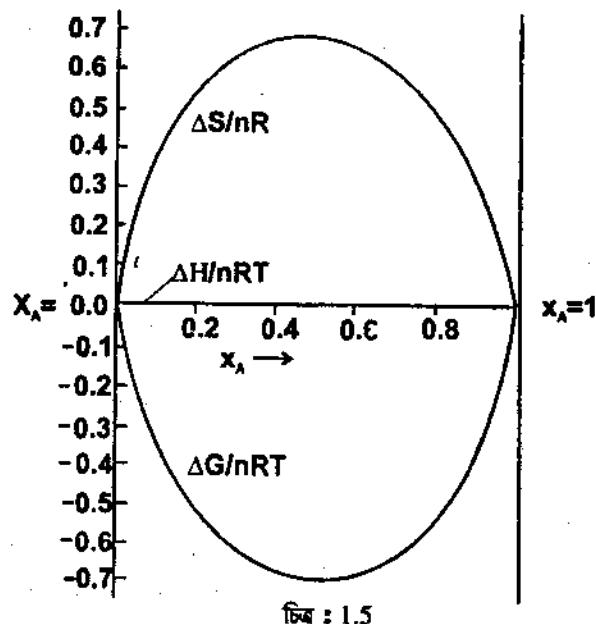
ଆଦର୍ଶ ଦ୍ଵାରେ ଉପରୋକ୍ତ ବୈଶିଷ୍ଟ୍ୟଗୁଣି ସମୀକରଣବଳୀ 63 - 66 ଏ ଲଙ୍ଘ କରା ଯାଏ । ପ୍ରାୟ ଆଦର୍ଶ ଦ୍ଵାରେ ଉଦ୍ଦାହରଣ ହଲ  
1) ବେଜିନ ଓ ଟ୍ରୂଇନ 2) n-ହେସେନ ଓ n-ହେପଟେ �iii)  $\text{CCl}_4$  ଓ  $\text{SiCl}_4$  iv)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  ଓ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  v) n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br ଓ  
n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl ଇତ୍ୟାଦି ।

এখানে লক্ষ্যগীয় দূটি তরলের মিশ্রণে গিবস মুক্ত শক্তির প্রকাশক সমীকরণ (64) টি দূটি আদর্শ গ্যাস মিশ্রণের গিবস মুক্ত শক্তি প্রকাশক সমীকরণের অনুরূপ। এখানে মিশ্রণ জনিত এন্ট্রপি পরিবর্তন ধনাত্মক (positive) ও অর্থ মিশ্রণের পরিচালক বল (Driving force) হিসাবে কাজ করে। তরলসংয়ের অঙ্গুলি ঘোট সম্ভাব্য আয়তনে বিস্তৃত হয়। মিশ্রণজনিত এন্থালপির পরিবর্তন  $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ , নির্দেশ করে যে মিশ্রণে গড় আণবিক মিথস্ট্রিয়া বিশুদ্ধ উপাদানগুলিতে আণবিক মিথস্ট্রিয়ার সমান অর্থাৎ আদর্শ দ্রবণ (ideal solution)-এ আদর্শ গ্যাস (perfect gas) এর সমত মিথস্ট্রিয়ার অভাব নেই। কিন্তু মিশ্রণে A-B মিথস্ট্রিয়ার গড় বিশুদ্ধ তরলসংয়ের অর্থাৎ A-A ও B-B এর মিথস্ট্রিয়াসংয়ের আণবিক আনুপাতিক গড়ের সমান।

কেন কিছু তরল জোড় মেশে — সবাই মেশে না (প্রকৃত দ্রবণ)

A ও B এর প্রকৃত দূরণে A-A, A-B ও B-B মিথস্ট্রিয়াগুলি সব আলাদা। সূতরাং A ও B কে মেশালে মিশ্রণজনিত এনথ্যালগিপির পরিবর্তন সেখানে শূন্য হয় না। A-A ও B-B-এর মিথস্ট্রিয়া A-B-র মিথস্ট্রিয়ার তুলনায় বেশি হলে A-A ও B-B অশুগুলি সমভাবে মিশ্রণে ছড়িয়ে পড়ার পরিবর্তে নিজেদের মধ্যে একত্রে বেশি থাক্করার প্রয়োজন দেখাবে।

এক্সেত্রে  $\Delta H_{\text{পরিবর্তন}} > 0$  অর্থাৎ পরিবর্তনটি হলৈ তাপগ্রাহী (endothermic)। যদি  $\Delta H_{\text{পরিবর্তন}}$  খুব বেশি ধনাত্মক হয় তবে  $\Delta G (= \Delta H - T\Delta S)$  ও ধনাত্মক হ'তে পারে। সেক্ষেত্রে অমিশ্রণযোগ্যতা হল স্বাভাবিক ঘটনা। সুতরাং একাপক্ষেত্রে A ও B অমিশ্রণযোগ্য তরল-জোড়ের সিস্টেম তৈরী করবে। সঞ্চক্ত উচ্চতা (Critical Temperature) র ওপরে উচ্চচাপে কিছু কিছু গ্যাস মিশ্রণেও এইকপ অমিশ্রণযোগ্যতা দেখা যায়। প্রকৃত দ্রবণ সাধারণতঃ অতিরিক্ত অপেক্ষক (excess function)  $G^E$ ,  $S^E$  ইত্যাদি দ্বারা বাধ্য করা হয়। অতিরিক্ত অপেক্ষক হল প্রকৃত দ্রবণে প্রাপ্ত মিশ্রণজনিত তাপগতিক অপেক্ষকের পরিবর্তন ও আদর্শ দ্রবণের মিশ্রণজনিত তাপগতি অপেক্ষকের পরিবর্তনের বিয়োগফল যেমন A ও B এর দ্রবণে অতিরিক্ত এনটিপির ক্ষেত্রে



**ଶ୍ରୀ 1.5 :** ମିଶନ ଜନିତ ଶିବସ ମୁକ୍ତ ଶାନ୍ତି,  
ଏନ୍ଧ୍ୟାଲ୍‌ପି ଓ ଏନ୍ଟାପିର ପରିବର୍ତ୍ତନ

শূন্য থেকে অতিরিক্ত অপেক্ষকের দূরত্ব তাই মিশণের অনাদর্শের পরিমাণ (extent) নির্দেশ করে। একটি ব্যবহারযোগ্য ছাঁচের সিস্টেম (model system) হল নির্যবানুগ বা সূৰ্য বা স্বাভাবিক বা রেগুলার (Regular)দ্রবণ। এখানে  $H^{\ddagger} \neq 0$  কিন্তু  $S^{\ddagger} = 0$  অথবা সূৰ্য বা রেগুলার দ্রবণকে এইভাবে চিহ্নিত করতে পারা যায় যে যেখানে A-A, B-B ও A-B মিথস্ক্রিয়াগুলি বিভিন্ন, তবুও দুটি বিভিন্ন ধরনের অণুগুলি সম্ভাব্য সকলৱক্রমে বিক্ষিক্ষণ বা দলা যায় ব্যপক এলোপাধাড়িভাবে ঘটিত।

1.9 তরল ও বাষ্পের সংযুক্তির সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন :  
 (Variation of total vapour pressure with the variation of  
 composition of liquid and vapour)

ধৰা যাক একটি ছেট আবক্ষ পাতে রাখা মৰশে  $2\text{mol}$  বেজিন ও  $2\text{mol}$  টলুইন আছে। তাহলে দ্বৰণে প্ৰতিটি উপাদানের  
মোল গুগাং হ'ল  $\frac{2}{4} = 0.5$ । এখন তাপমাত্ৰায়  $298$  বেজিন ও টলুইনের বাস্পচাপ হ'ল থথাক্কমে  $1.25 \times 10^4 \text{ Pa}$   
এবং  $3.70 \times 10^3 \text{ Pa}$ । সুজোং রাউল্টের সূত্রানুধাৰী মিশনে বেজিনের আৰ্থিক বাস্পচাপ  
 $P_{C_6H_6} = P^\circ C_{6H_6} x_{C_6H_6}$

$$= (1.25 \times 10^4 \text{ Pa}) \times 0.5 = 6.25 \times 10^3 \text{ Pa.}$$

আবার মিশ্রণে টলুইনের আংশিক বাস্পচাপ,  $P_{C_{H_2}} = P^{\circ}_{C_{H_2}} \cdot x_{C_{H_2}}$

$$= (3.70 \times 10^3 \text{ Pa}) \times 0.5 = 1.85 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$\text{মিশ্রণের সমগ্র বাষ্পচাপ, } P = P_{C_6H_6} + P_{C_7H_8} = 6.25 \times 10^3 \text{ Pa} + 1.85 \times 10^3 \text{ Pa} = (8.10 \times 10^3 \text{ Pa})$$

এখন বাষ্প আদর্শ ব্যবহার করলে ডালটনের সূচানুযায়ী বাষ্পদশায় (vapour phase) বেজিনের মোল ভগ্নাংশ  $\frac{5 \cdot 25 \times 10^3 Pa}{8 \cdot 10 \times 10^3 Pa} = 0 \cdot 77$  একইভাবে বাষ্পদশায় টলুইনের মোল ভগ্নাংশ  $\frac{1 \cdot 85 \times 10^3 Pa}{8 \cdot 10 \times 10^3 Pa} = 0 \cdot 23$  এখন এটা লক্ষণীয় যে বাষ্পদশায় বেজিনের মোল ভগ্নাংশ (0.77) টলুইনের বাষ্পদশায় মোল ভগ্নাংশ (0.23) এর চেয়ে বেশী যদিও তরল দশায় উভয়েরই মোল ভগ্নাংশ (0.5) এর সমান।

অন্যভাবে বলা যায় দ্রবণে বেঞ্জিনের মোল ভগ্নাংশ তার বাস্পদশায় মোল-ভগ্নাংশ থেকে কষ। আবার মিশ্রণে টলুইনের মোল ভগ্নাংশ তার বাস্প দর্শার মোল ভগ্নাংশ থেকে বেশি। বেঞ্জিন যেহেতু টলুইনের থেকে বেশি উদ্ধারী এবং এই ধরনের ঘটনা প্রায় আদর্শ সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য অন্যান্য তরলজোড়ের ক্ষেত্রেও দেখা যায়, তাই এই পর্যবেক্ষণ থেকে আমরা নিম্নলিখিত সিদ্ধান্তে উপনীত হতে পারি।

দুটি তরলের আদর্শ দ্রবণের বেশি উদ্ধায়ী উপাদানটির মোল ভগ্নাংশ তরল দশা অপেক্ষা বাঢ়ি দশায় বেশি হবে। এটাই কোনোওয়ালফ (konowaleff) স্থিতি একটি রূপ।

বেঞ্জিন : টেলাইনের সুনির্দিষ্ট উদাহরণ না নিয়ে কোনোও যালফ সূত্রটিকে আরেকটু সাধারণভাবে (more generalized way) বাখা করা যাক।

মনে করা যাক নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় A ও B এর আংশিক বাস্প চাপদ্বয় যথাক্রমে  $P_A$  ও  $P_B$ । বাস্প আদর্শ গ্যাসের মত বাবহার করলে A ও B এর মোল ভগ্নাংশ অর্থাৎ  $Y_A$  ও  $Y_B$  যথাক্রমে  $P_A$  ও  $P_B$  এর সাথে ডালটনের সূত্র (Dalton's Law) দ্বারা সম্পর্কিত।

কিন্তু রাউন্ট সূত্রানুযায়ী  $P_A$  ও  $P_B$  যথাক্রমে আবার A ও B এর তরলে মোল ভগ্নাংশ  $X_A$  ও  $X_B$  এর সঙ্গে সম্পর্কযুক্ত।  
 43 সমীকরণ থেকে পাই  $P_A = X_A P_A^0$ । এবং 46 থেকে পাই মিশ্রণের মোট বাষ্পচাপ  $P = P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0)X_A$ .....(46)

$$\text{সূত্রাঃ } YA = \frac{x_A p_A^{\circ}}{p_B^{\circ} + (P_A^{\circ} - P_B^{\circ})x_A}$$

এই দুটি সমীকরণ 70 ও 71 সামাবস্থায় দুটি তরলের বাস্প সংযুক্তি ( $Y_A, Y_B$ ) র সাথে তরল সংযুক্তি ( $X_A, X_B$ ) -র সম্পর্ক নির্দেশ করে। এই সমীকরণগুলোই অর্থাৎ এবং দেখায় যে বাস্পে অধিক উদ্বায়ী সংঘটকের আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকে। উদাহরণস্বরূপ মিশ্রণে একই পরিমাণ A ও B থাকলে  $X_A = X_B = \frac{1}{2}$  তাহলে 70 ও 71 সমীকরণগুলো থেকে পাই,  $Y_A = P^0 / (P^0 + P^0)$  ..... (72)

এই সমীকরণসম্ম থেকে বোঝা যায়,  $P_A^0 > P_B^0$  হলে  $Y_A > Y_B$  অর্থাৎ দুটি তরলের একই তরল সংযুক্তির জন্য অধিক উদ্বায়ী তরলের মোল ভগ্নাংশ বাস্পচাপের বেশি থাকে।

### কোনোওয়াল সূত্রের আংশিক প্রমাণ

তরল সংযুক্তির পরিবর্তন কিভাবে সমগ্র বাস্পচাপের পরিবর্তন ঘটি তাই এই সূত্রের প্রতিপাদ্য বিষয়। উপরোক্ত A ও B তরলসম্মের সিস্টেমে সমগ্র বাস্পচাপ  $P = P_A + P_B$

$$\text{সূত্রাঃ } \frac{dp}{dx_A} = \frac{dp_A}{dx_A} + \frac{dp_B}{dx_A} = \frac{dp_A}{dx_A} - \frac{dp_B}{dx_B} [\because x_A + x_B = 1 \therefore dx_A = -dx_B]$$

$$\text{আবার ডুহেম মারগিউলস সমীকরণ অনুসারে } \frac{d\ln p_A}{d\ln x_A} = \frac{d\ln p_B}{d\ln x_B}$$

$$\text{অথবা } \frac{x_A dp_A}{p_A dx_A} = \frac{x_B dp_B}{p_B dx_B} \text{ অথবা } \frac{dp_A}{dx_A} = \frac{p_A x_B dp_B}{p_B x_A dx_B}$$

$$\therefore \frac{dp}{dx_A} = \frac{p_A x_B dp_B}{p_B x_A dx_B} - \frac{dp_B}{dx_B} = \left( \frac{p_A x_B}{p_B x_A} - 1 \right) \frac{dp_B}{dx_B} \quad (74)$$

এখন বাস্পের আচরণ আদর্শ হলে ডালটনের আংশিক চাপের সূত্রানুযায়ী আংশিক বাস্পচাপ ( $P$ ) গ্যাসীয় দশায় তার মোল ভগ্নাংশ ( $Y$ ) এর সমানুপাতিক। কাজেই  $\frac{p_A}{p_B} = \frac{y_A}{y_B} \therefore \frac{dp_B}{dx_B} = \left( \frac{x_B y_A}{x_A y_B} - 1 \right) \frac{dp_B}{dx_B}$  (75)

এখন তরলে বে কোন উপাদানের মোল ভগ্নাংশ বাড়লে, সেই উপাদানের বাস্পচাপও বাড়ে।

সূত্রাঃ  $\frac{dp_B}{dx_B}$  সর্বদা ধনাত্মক। সূত্রাঃ  $\frac{dp}{dx_A}$  এর চিহ্ন নির্ভর করে বক্সীয় মধ্যের রাশিটির চিহ্নের ওপর।

যখন  $\frac{x_B y_A}{x_A y_B} > 1$  অর্থাৎ  $\frac{y_A}{y_B} > \frac{x_A}{x_B}$  তখন  $\frac{dp}{dx_A}$  ধনাত্মক। অর্থাৎ যে উপাদান অধিকতর উদ্বায়ী (এখানে ধরন A) সেই উপাদানের মোল ভগ্নাংশ তরলদশায় বাড়িয়ে দিলে সমগ্র বাস্পচাপ বাড়বে। (সিদ্ধান্ত 1) বিপরীতক্রমে যখন

$\frac{x_B y_A}{x_A y_B} < 1$  অর্থাৎ  $\frac{y_A}{y_B} < \frac{x_A}{x_B}$  তখন  $\frac{dp}{dx_A}$  ঋণাত্মক হবে অর্থাৎ বাস্পদশায় যে উপাদান তুলনামূলকভাবে কম আছে অর্থাৎ যে উপাদান কম উদ্বায়ী (ধরন A) তার মোল ভগ্নাংশ তরলদশায় বাড়িয়ে দিলে সমগ্র বাস্পচাপ কমবে। (সিদ্ধান্ত 2) তাপগতিক উপায়ে নির্ণীত উপরোক্ত সিদ্ধান্ত দুটি কোনোওয়ালফ সূত্র হিসাবে পরিচিত। তিনি পরীক্ষামূলক ভাবে প্রাপ্ত ডাটাকে (উপাস্তসমূহকে) বিশ্লেষণ করে উপরোক্ত সিদ্ধান্ত দুটিতে উপনীত হন। সেইজন্য এই সিদ্ধান্তসম্মতকে কোনোওয়ালফের নিয়ম বলে।

এখন সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের রাউলট সূত্রের বিচুতির দরক্ষ যেসব ক্ষেত্রে একটি সর্বোচ্চ বা সর্বনিম্ন বিচু পাওয়া যায়, সেখানে  $\frac{dp}{dx_A} = 0$  হবে। সূত্রাঃ 75 নম্বর সমীকরণ অনুযায়ী

$$\frac{x_B y_A}{x_A y_B} - 1 = 0$$

$$\text{অথবা } \frac{x_B y_A}{x_A y_B} = 1 \text{ অথবা } \frac{y_A}{y_B} = \frac{x_A}{x_B} \quad (76)$$

অর্থাৎ সর্বোচ্চ বা সর্বনিম্ন বিন্দুতে তরল ও বাষ্পদশার সংযুক্তি একই হ'বে। তরল ও বাষ্পদশার একটি নিদিষ্ট সংযুক্তির তরলমিশ্রণকে পার্য্যত করলে বাষ্পদশায় উপাদানদুটির সংযুক্তি হ'বে একই। ফলে পাতনের জন্য তরল মিশ্রণের পরিমাণ কমলেও তার সংযুক্তির কোন পরিবর্তন হয় না। নিদিষ্ট সংযুক্তিবিশিষ্ট একটি তরলমিশ্রণকে অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ (azeotropic mixture) বা সংক্ষেপে অ্যাজিওট্রোপ (azeotrope) বলে। এই নামটি গৌরীক শব্দ থেকে এসেছে যার অর্থ হলো পরিবর্তিত না হয়ে স্ফুটনযোগ্য (boiling without changing)

#### বাষ্প সংযুক্তির সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন

সমীকরণ 46 ও 47 এবং চিত্র 1.6a দেখায় কিভাবে তরল মিশ্রণের সংযুক্তির ওপর A ও B দুটি তরলের সমগ্র বাষ্পচাপ নির্ভর করে। তরলস্থানের বাষ্প সংযুক্তির ওপর কিভাবে সমগ্র বাষ্পচাপ নির্ভর করে, তা (70) সমীকরণের  $x_A$  কে এর দ্বারা প্রতিস্থাপিত করে সহজেই বার করা যায়।

$$\therefore P = P_A / Y_A = x_A P_A^0 / y_A$$

$$\text{অথবা } x_A = \frac{y_A P}{P_A^0} = \frac{y_A \{ p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0)x_A \}}{P_A^0}$$

$$\text{অথবা } x_A p_A^0 = y_A p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0)x_A y_A$$

$$\text{অথবা } x_A (p_A^0 - p_A^0 y_A + p_B^0 y_A) = p_B^0 y_A$$

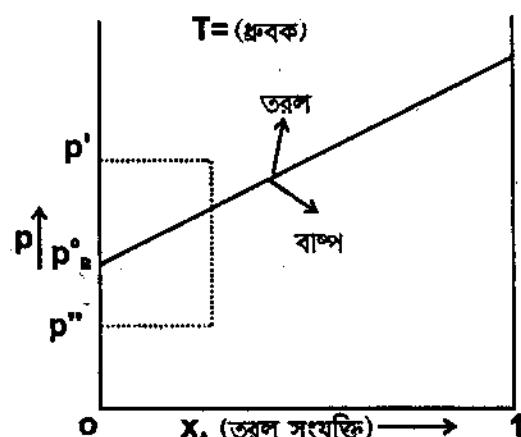
$$\text{অথবা } x_A = \frac{p_B^0 y_A}{p_A^0 - (p_A^0 - p_B^0)y_A} \quad (77)$$

$$\therefore P = \frac{p_A^0}{y_A} x_A = \frac{p_A^0 p_B^0}{p_A^0 - (p_A^0 - p_B^0)y_A} \quad (78)$$

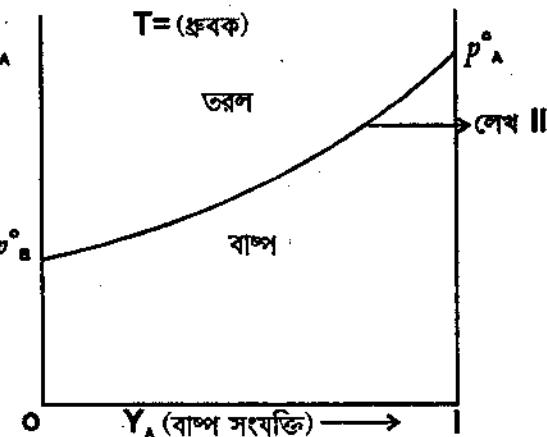
সমীকরণ (78) দেখায় যে P বনাম  $y_A$  লেখ কখনই 46 সমীকরণ অনুযায়ী P বনাম  $x_A$  লেখের মতন সরলরেখা হ'বে না। চিত্র 6 (b) এ P বনাম  $y_A$  অর্থাৎ মিশ্রণের সমগ্র বাষ্পচাপের সহিত বাষ্পসংযুক্তির লেখ আঁকা হয়েছে। এই চিত্রে একটি দশাত্তি কারণ 1.5 এর মতন 1.6 চিত্রও গ্যাস ও তরল এই দুটি দশার স্থিত বা স্থায়ী (stable) ক্ষেত্রের সীমারেখা নির্দেশ করে।

### সিস্টেমের সমগ্র সংযুক্তির সাথে সমগ্র বাস্পচাপের পরিবর্তন

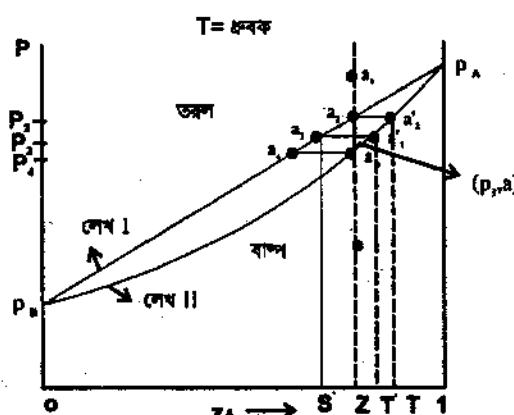
যেহেতু  $y_A$  ও  $y_B$  সুনির্দিষ্টভাবে যথাক্রমে  $x_A$  ও  $x_B$  এর ওপর নির্ভরশীল, সমগ্র বাস্পচাপকে চল সংযুক্তি জোড়ের যে কোন একটির বিপরীতে স্থাপন করে লেখ আকা যেতে পারে। আমরা যদি তরলে বেশি মনোযোগী হই, আমরা  $x_A$  বা  $x_B$  কে সংযুক্তি হিসাবে পছন্দ করতে পারি। আবার আমরা যদি বাস্পে বেশি মনোযোগী হই, আমরা  $y_A$  বা  $y_B$  কে সংযুক্তি হিসাবে পছন্দ করতে পারি। পাইনের ক্ষেত্রে গ্যাস ও তরল উভয় সংযুক্তি খুব দরকারী, তখন দুটি দশা ছিল (1.6a ও 1.6b) কেই একটি চিত্রে আনা দরকার। এটা ছিল 1.7a ও 1.7b তে করা হয়েছে, যেখানে  $x$  অক্ষে বা সংযুক্তি অক্ষে



চিত্র 1.6a : আর্দশে প্রবলে তরল সংযুক্তির  
সাথে সমগ্র বাস্পচাপের পরিবর্তন (লেখ I)



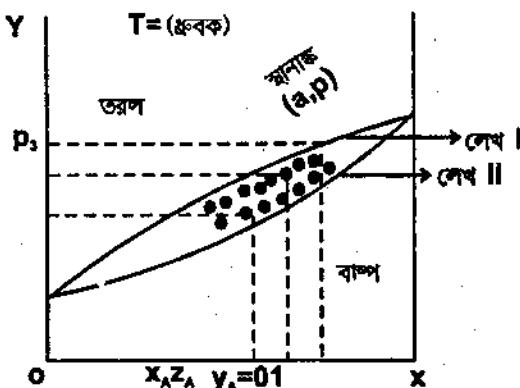
চিত্র 1.6b : আর্দশে বাস্প সংযুক্তির সাথে  
সমগ্র বাস্পচাপের পরিবর্তন (লেখ II)



$$z_A = \text{সমগ্র সংযুক্তি}, a_1 = OT, a_2 = OS, a_3 = YA = OT$$

তিনি : 1.7a (লেখ I + লেখ II)

চিত্র 1.7 : আর্দশে প্রবলে সমগ্র বাস্পচাপ বনাম  
সমগ্র সংযুক্তির (3A) লেখ (লেখ I + লেখ II)



$$\text{চিত্র 1.7b: } z_A - x_A = 1$$

$$y_A - z_A = 1$$

সিস্টেমের সমগ্র সংযুক্তি ( $Z$ ) পরিপ্রেক্ষিতে A এর মোল ভগ্নাংশ  $Z_A$  বসান হয়েছে। লেখ I সমগ্র বাষ্পচাপ বনাম তরল  
সংযুক্তির ( $X$  এর) লেখ। এখানে  $X_A$  প্রায়  $Z_A$  এর সমান। আবার লেখ II সমগ্র বাষ্পচাপ বনাম বাষ্প সংযুক্তি ( $y_A$ )  
র লেখ। লেখ II এ আবার বাষ্প সংযুক্তি প্রায় সমগ্র সংযুক্তির সমান। চিহ্নে  $a_1, a_2, a_3$  'ইত্যাদি রেখাগুলি  $X$  বা সংযুক্তি  
অক্ষের সমান্তরাল। এদের টাই রেখা (tie line) বলে।  $a_2 a_2'$  রেখার  $a_2$  ও  $a_2'$  বিন্দুস্থ সমগ্র বাষ্পচাপ  $p_2$  তে সাম্যবস্থায়  
যথাক্রমে তরল ও বাষ্পদশায় দ্রবণটির সংযুক্তি  $a_2 = OZ \approx a$  এবং  $a_2' = OT$  কে নির্দেশ করে। এটা লক্ষণীয় যে  
তরলদশার লেখ I বাষ্পদশার লেখ II থেকে সর্বদা উপরে থাকে। এর কারণ বাষ্প দশায় বেশি উদ্বায়ী তরল উপাদানটির  
মোল ভগ্নাংশ তার তরল দশার থেকে বেশি হয়।

1.7 চিকিৎসার রেখাটি অর্থাৎ I এর উপরে শুধু তরল উপচিতি থাকে। কারণ সেখানকার যে কোন বিন্দু দশ্মাচিত্রের তরলক্ষেত্রের মধ্যেই পড়ে। তরল সংযুক্তিই তখন সমষ্টি সংযুক্তি। একইভাবে ত্লার রেখা অর্থাৎ II এর নীচে সিস্টেমটি পুরোপুরিভাবে গ্যাসীয় এবং বাষ্প সংযুক্তিই তখন সমষ্টি সংযুক্তি। কিন্তু দুটি রেখার মাঝখানের পরিস্কার সামা অংশের যে কোন বিন্দুতে তরল ও বাষ্প যুগ্মভাবে সহাবস্থান করে। বিন্দুটির অবস্থান তরল ও বাষ্পের সংযুক্তি এবং তাদের আপেক্ষিক পরিমাণকে সুনির্দিষ্ট মানগতভাবে(quantitatively) নির্দেশ করে। তরল ও বাষ্প এই দুই দশার আপেক্ষিক পরিমাণ পাওয়া যায় লিভার নিয়ম (Liver rule) থেকে।

মনে করল্ল চিত্র 1.7b অনুযায়ী কোন একটি দ্রবণের সমগ্র সংযুক্তি  $a$  এবং চাপ  $P_3$  যেহেতু বিন্দু  $(a, P_3)$  দুটি রেখার মধ্যেকার ফাঁকা সাদা অংশে পড়ে, সুতরাং আমরা বলতে পারি তরল ও বাষ্প দুটি দশাই এই বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় আছে। দুটি দশার আপেক্ষিক পরিমাণ নির্ণয় করতে টাই-রেখা (tie line) ব্যবহার  $\ell$  ও  $\ell'$  দুরুত্ব দুটি মাপা হয়। লিভার নিয়মানুযায়ী তরলের মোল সংখ্যা  $n(L)$  এবং বাষ্পের মোল সংখ্যা  $n(G)$  এর অনপাত্ত

বর্তমান উদাহরণে যেহেতু  $j' = \frac{21}{3}$  ত্রিলোকের পরিমাণ প্রায় বাস্পের পরিমাণের  $2/3$ ।

লিভার নিয়ম (Liver rule) নির্দিষ্টভাবে উপর্যুক্ত করা যাই পারে।

ମନେ କରା ଯାକ ତରଳ ଓ ବାଷ୍ପେର ସହାବଦ୍ୟାନେର କୋଣ ବିନ୍ଦୁତେ ତରଳ ଓ ବାଷ୍ପେର ମୋଲସଂଖ୍ୟା ଯଥାକ୍ରମେ  $n(L)$  ଓ  $n(G)$  ଏବଂ ସମ୍ପଦ ମୋଲସଂଖ୍ୟା  $n=n(L) + n(G)$  ..... (୧୦)

এখন এই বিন্দুতে সময় সংযুক্তি অর্থাৎ মোল ভগ্নাংশ  $Z$ , ইল পিস্টেমে A-এর মোট মোল সংখ্যা  $nZ$ , আবার A-এর মোলসংখ্যা তরল ও বাষ্প দুটি দশায় A-এর মোলসংখ্যা যোগ করেও পাওয়া যায়। অর্থাৎ A-এর মোট মোলসংখ্যা  $= n(L) x + n(G) y$  ..... (81)

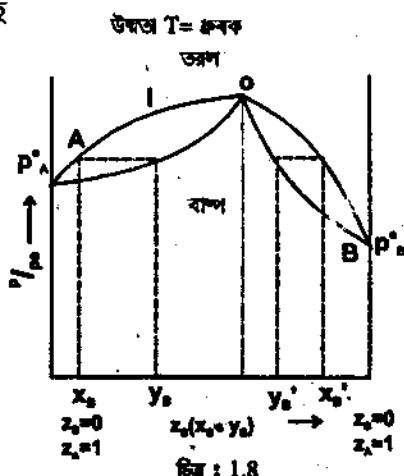
যেখানে  $x_A$  ও  $y_A$  যথার্থে মিশ্রণে উপাদানের তরল ও বাস্পদশার মোল ভগ্নাংশ। সূজুরাগ 1.71 সমীকরণ থেকে আবরা  
পাই,  $[n(L) + n(G)] z_A = n(L) x_A + n(G) y_A$  অথবা  $n(L)(Z_A - X_A) = n(G)(Y_A - Z_A)$  অথবা  
 $n(L)/n(G) = (Y_A - Z_A)/(Z_A - X_A)$  এখন 10.7 টি অনুযায়ী  $y_A - z_A = l'$  এবং  $Z_A - X_A = \ln(l)/n(G) = l'/l$  প্রমাণিত  
(79)

কেমনভাবে এই নিয়মটি ব্যবহৃত হয়, তা গভীরভাবে বুকতে চির 1./ অনুযায়ী  $a'$  সংযুক্তির কোন মিশ্রণের উপর জম্ভব চাপ কমান হল। মিশ্রণটি পুরোপুরি তরল থাকবে যদিকে না চাপ  $P_2$ তে কমান হয়।  $(a_2, p_2)$  বিস্তৃত তরল ও বাষ্প উভয়েই সহাবস্থান করে। এইসময় তরলের সংযুক্তি হয়  $a_2$ , এবং সংলগ্ন বাষ্পের সংযুক্তি হয়  $a_2'$ । কিন্তু  $(a_2, p_2)$  বিস্তৃতে

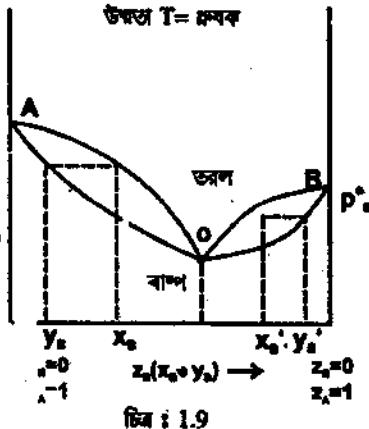
टाइरेखा वरावर  $C'/C = \infty$  (असीम)। सूत्रां ( $a_2, p_2$ ) ते अंतिश्य अर्ल (trace) परिमाणे बास्प उपस्थित थाके। यथन चापके आरो कमिये  $P_3$  ते निये आसा हय तरल ओ बास्पेर संयुक्ति परिवर्तित हये हवे वथाकमे  $a_3$  ओ  $p_3$  'किसु समष्ट संयुक्ति आगेर मठइत्तेथे काकवे। एधन तरल ओ बास्पेर आपेक्षिक परिमाण पाओया घावे  $P_3$ , टाइरेखा वरावर  $C'/C$ मापनेर द्वारा। येद्यन एधाने 1.7 चित्रानुवारी देखा याच्छे तरलेर परिमाण बास्पेर  $^2/3$ , अग। एधाने एटाओ लक्षणीय ये मिश्यले बेशी उदायारी पदार्थ A एर आपेक्षिक परिमाण बास्प संयुक्ति  $a_3'$  ए तरल हय, संयुक्ति  $a_3$ , एर तूलनाय वेश। यथन चाप आरो कमिये  $P_4$  ए निये आसा हय, तरन चित्रानुवारी मिश्यगति सम्पूर्णभावे ग्यासीय हये वाय। बास्प संयुक्ति  $p_4$  'हय एवं  $a_4$  संयुक्ति खूब अल्प परिमाण तरल मिश्यले उपस्थित थाके। कारण एधाने अर्थां ( $a_4', p_4$ ) विस्तृते  $C'/C = 0$  एहे भऱ्य परिमाण तरले (संयुक्ति  $a_4$ ) आवार B एर आपेक्षिक परिमाण साम्यावस्थाय थाका बास्पे B एर आपेक्षिक परिमाणेर तूलनाय वेश। एरपर ( $a_4', p_4$ ) विस्तृते कुद्यातिक्षम परिमाणे चाप कमालेहि मुश्लाटि सम्पूर्णभावे  $a_4$  संयुक्ति ग्यासीय मुले परिणत हय।

### राउट्ट सूत्र अमान्यकारी द्वयगेर केत्रे समष्ट बास्प चाप बनाम तरल ओ बास्प संयुक्ति लेख

1.7 नम्हर चित्रावरे लेख I एवं II राउट्ट सूत्र अमान्यकारी द्वयगेर केत्रे प्रयोज्य। धनात्मक ओ धगात्मक विचूति सम्पूर्ण द्वयगेर केत्रे समष्ट बास्पचाप बनाम तरल ओ बास्प दशार संयुक्ति लेख वथाकमे एटा लक्षणीय चित्र 1.8 ओ 1.9 ए देखान हयेहे। ये चित्र 1.8 ए एकटि सर्वोच्च (maximum) विस्तृ एवं चित्र 1.9 ते एकटि सर्वनिम्न (minimum) विस्तृ पाओया वाय, येद्याने तरल ओ बास्पचापेर संयुक्ति एकहि (O-विस्तृ) 1.8 चित्रे A एवं B विस्तृ वावेर वे कोन तरल संयुक्ति र वेत्रे बास्पचापेर तूलनाय B वेश आहे अर्थां एधाने तरल संयुक्ति  $x_B$  अधिक घानेर बास्प संयुक्ति  $y_B$  एर साथे साम्यावस्थाय आहे। किसु O ओ B एर घावेर ये कोन तरल संयुक्तिते बास्पे तरलेर तूलाव कम B आहे एवं वेश A आहे। सूत्रां एधाने अधिकतर तरल संयुक्ति  $x_B'$  बास्प संयुक्ति  $y_B'$  एर साथे साम्यावस्थाय आहे।



एहे चित्रावरे  
लेखाती आदर्श  
समीकरणवय  
यथा (46) ओ  
(78) मेने  
हयनि



चित्र 1.8 : राउट्ट सूत्रेर धनात्मक विचूति प्रदर्शनकारी द्वयगेर समष्ट बास्पचाप बनाम समष्ट संयुक्ति ( $z_B$ ) तथा तरल ओ बास्प संयुक्ति लेख

एधाने AO ते  $x_B > y_B$

एवं OB ते  $x'_B > y'_B$

एधाने बास्पचापेर एकटि सर्वोच्च विस्तृ (O) पाओया वाय  
येद्याने तरल ओ बास्पेर संयुक्ति एकहि।

चित्र 1.9 : राउट्ट सूत्रेर धगात्मक विचूति प्रदर्शनकारी द्वयगेर समष्ट बास्पचाप बनाम समष्ट संयुक्ति ( $z_B$ ) तथा तरल ओ बास्प संयुक्ति लेख

एधाने AO ते  $x_B > y_B$

एवं OB ते  $x'_B > y'_B$

एधाने बास्पचापेर एकटि सर्वनिम्न विस्तृ (O) पाओया वाय येद्याने तरल ओ बास्पेर संयुक्ति एकहि।

ঠিক বিপরীত রকম পর্যবেক্ষণ পাওয়া যায় সেইসব দ্রবণগুলিতে যেখানে রাউন্ট সূত্রের ঝণাঝক বিচুতি দেখা যায়। 1.9 চিত্রে A এবং O এর মধ্যের বিভিন্ন তরল সংযুক্তির দ্রবণের বাস্পে B এর আপেক্ষিক পরিমাণ দ্রবণের বা তরলের B এর থেকে কম হয়: আবার O ও B এর মধ্যেকার দ্রবণগুলির ক্ষেত্রে বাস্পে B এর আপেক্ষিক পরিমাণ দ্রবণের থেকে বেশি হবে। সূতরাং বাস্প সংযুক্তি  $y_B$  তরল সংযুক্তি  $x_B$  এর সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে।

আবাসনীকার প্রশ্ন :

7. রাউন্ট সূত্র মাল্যকারী কোন দ্রবণে তরল ও বাস্পের সংযুক্তি কি এক হ'তে পারে ?

এককণ পর্যন্ত আমরা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের সিস্টেমে বাস্পচাপের ওপর সংযুক্তির প্রভাব পড়ানাম। পরবর্তী অংশে পড়া হ'বে দ্রবণের স্কুটনাক্ষের শুরু সংযুক্তির প্রভাব। এর থেকে বোঝা যাবে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের সিস্টেম থেকে কিভাবে এবং কত অংশ বিশুদ্ধ অবস্থায় বিভিন্ন উপাদানকে আলাদা করা যায়। এখানে আমরা দেখবো আংশিক পাতন (fractional distillation) ও হিসেব স্কুটনাক্ষ মিশ্রণের (constant boiling mixture) পাতনের ধরণ।

## 1.10 স্কুটনাক্ষ - সংযুক্তি লেখচিত্র : (Boiling point diagram)

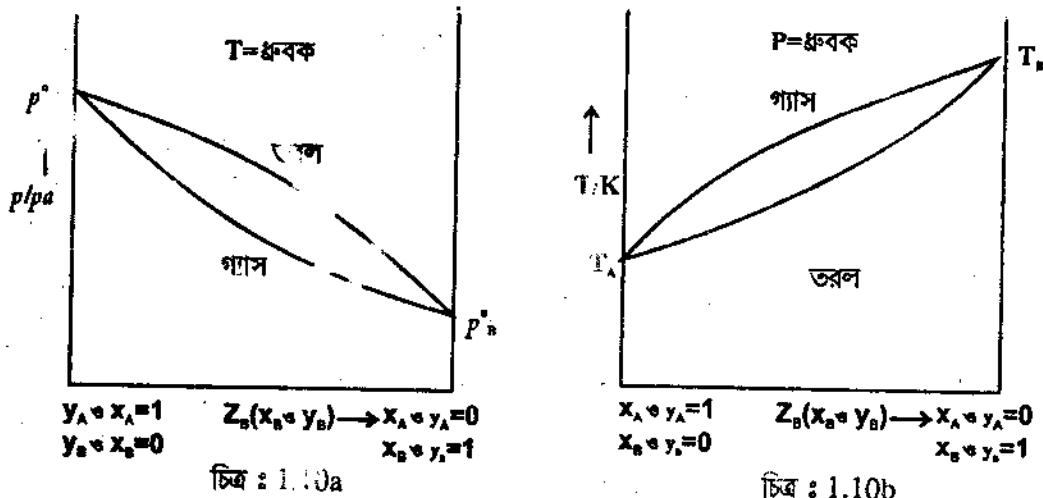
একটি তরল বা দ্রবণের স্কুটন হয়ে যখন তার বাস্পচাপ I আটমোস্কেয়ার (=1 atm) বা  $1.0133 \times 10^5$  প্যাস্কাল (Pa) চাপের সমান হয়। মনে করা যাক দুটি সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল A ও B এর মিশ্রণে একটি নিদিষ্ট সংযুক্তির দ্রবণ তৈরী হয়েছে। এই সংযুক্তিতে A ও B এর আংশিক বাস্পচাপ বর্ধাইয়ে  $P_A$  এবং  $P_B$ । এখানে তরলের সংযুক্তি নিদিষ্ট হলেও  $P_A$  ও  $P_B$  এর মান কিন্তু নিদিষ্ট নয়, উক্ততা বৃক্ষির সাথে বর্ধনশীল। কাজেই দ্রবণটির স্কুটনের শর্ত হ'লো সেই উক্তায় পৌছানো যেখানে দ্রবণের সমষ্টি বাস্পচাপ  $P = P_A + P_B = 1 \text{ atm}$ । আবার আমরা জানি নিদিষ্ট উক্তায় দ্রবণের বিভিন্ন সংযুক্তিতে উপাদানগুলির আংশিক বাস্পচাপ এবং তার ফলস্বরূপ দ্রবণের সমষ্টি বাস্পচাপও আলাদা হয় (চিত্র 1.07 থেকে 1.09) সূতরাং বিভিন্ন সংযুক্তির দ্রবণকে উক্তপ্রক্রিয়া করলে তাদের সমষ্টি বাস্পচাপ বিভিন্ন উক্তায় 1 atm চাপের সমান হ'য়। তাই বিভিন্ন সংযুক্তির দ্রবণের স্কুটনাক্ষ হয় বিভিন্ন। সাধারণভাবে নিদিষ্ট উক্তায় যে দ্রবণের সমষ্টি বাস্পচাপ কম, উক্তপ্রক্রিয়া করলে অপেক্ষাকৃত বেশী উক্তায় সেই দ্রবণের বাস্পচাপ 1 atm চাপের সমান হ'বে। এর অর্থে নিদিষ্ট উক্তায় যে দ্রবণের বাস্পচাপ কম তার স্কুটনাক্ষ (boiling point) বেশি আর যে দ্রবণের বাস্পচাপ বেশি তার স্কুটনাক্ষ কম। যেহেতু উপাদানের বিভিন্ন সংযুক্তিতে দ্রবণের মোট বাস্পচাপ বিভিন্ন, সূতরাং একটি স্কুটনাক্ষ- সংযুক্তি লেখচিত্র আঁকা সম্ভব, যা থেকে দ্রবণের উপাদানের বিভিন্ন সংযুক্তিতে কিভাবে দ্রবণের স্কুটনাক্ষের পরিবর্তন হয়, তা বোঝা যাবে।

এই স্কুটনাক্ষ-সংযুক্তি লেখচিত্র তিনি ধরনের হ'তে পারে। আমরা প্রথমে একটি আদর্শ বা একটি প্রায় আদর্শ দ্রবণের লেখচিত্র আলোচনা করবো।

### ধরন I : আদর্শ দ্রবণের পাতন (Distillation of an ideal solution)

ধরা যাক বিশুক্ত A এর বাস্পচাপ বিশুক্ত B এর তুলনায় বেশি (চিত্র 1.10a) সূতরাং নিদিষ্ট চাপে A এর স্কুটনাক্ষ ( $T_A$ ) B এর স্কুটনাক্ষ  $T_B$  এর তুলনার কম হ'বে। আমরা কোনো ওয়ালক নিয়মের সাহায্যে বাস্পদাশা এবং A ও B এর আপেক্ষিক সংযুক্তি সম্বন্ধে ধারণা করতে পারি। বদিও আমরা উপরোক্ত নিয়মটির কয়েকটি বিচুতি পড়েছি, এই নিয়মটিকে এভাবেও বলা যাব যে, দুটি তরলজোড়ের সিস্টেমে যে সংযোগ তরল বোগ করলে সিস্টেমের সমষ্টি বাস্পচাপ বাড়ে,

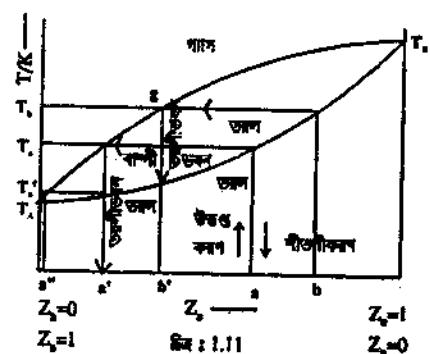
তরলজোড়ের পাতনের বাস্পে সেই সংঘটকের আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকে, অপরকথায় তরলজোড়ের সংযুক্তির তুলনায় বাস্পের সংযুক্তিতে বেশি উদ্ধারী উপাদানটির আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকে। আমরা এখানে যে তরলমিশ্রণ নিয়েছি সেখানে A,B এর তুলনায় বেশি উদ্ধারী। সূত্রাং যে কোন তাপমাত্রায় বাস্পসংযুক্তি তরলসংযুক্তির তুলনায় বিশুদ্ধ A এর বেশি কাছে থাকবে। অপরকথায় সংযুক্তি বনাম তাপমাত্রা লেখে বাস্প সংযুক্তির লেখ সর্বদা তরল সংযুক্তির লেখের ওপরে থাকবে —— যেমন দেখান হয়েছে চিত্র 1.10-bতে। এখানে সক্ষালীয় হল যে চিত্র 1.10a ও 1.10bতে অর্থাৎ বাস্পচাপ সংযুক্তি ও তাপমাত্রা সংযুক্তির লেখদুটিতে তরল ও বাস্পের আপেক্ষিক অবস্থান বিপরীত।



চিত্র 1.10a : নিম্ন উক্তায় সংযুক্তি একটি প্রায় আদর্শ দ্রবণের সমগ্র বাস্পচাপ বনাম সমগ্র সংযুক্তি ( $Z_B$ )  
তথা তরল ও বাস্পের সংযুক্তির লেখ b) নিম্ন চাপে একই রকমের আদর্শ দ্রবণের স্ফুটনাক বনাম সমগ্র  
তথা তরল ও বাস্পের সংযুক্তির লেখ।

এখন চিত্র 1.11 কে ব্যবহার করে আদর্শ দ্রবণের বিভিন্ন ধাপের পাতনের আলোচনা করা যাক।

প্রথমে A সংযুক্তি সম্পর্ক A ও B তরলসময়ের একটি দ্রবণ দিয়ে শুরু করা যাক। যদি দ্রবণটিকে উত্তপ্ত করা হয়,  $T_1$  তাপমাত্রায় তাহার I আটমোস্কেপার চাপের সমান বাস্পচাপ হ'বে অর্থাৎ  $T_1$  তরল মিশ্রণটি ফুটবে। মনে করা যাক, এই অবস্থায় তরল ও বাস্পের সংযুক্তি যথাক্রমে a ও a'। যেহেতু A,B এর চেয়ে বেশি উদ্ধারী a' সংযুক্তিতে A এর আপেক্ষিক পরিমাণ a' সংযুক্তির তুলনায় বেশি হবে। সূত্রাং এখন তরল থেকে আসা এই বাস্পকে সংগ্রহ করে ঠাণ্ডা করলে বে তরল পাওয়া যাবে, তার সংযুক্তি ও হ'বে a'। এই সংযুক্তির বাস্প দ্রবণ থেকে সরিয়ে নেওয়ার ফলে অবশিষ্ট তরলের সংযুক্তি a' থেকে



চিত্র 1.11 হিসেবে আদর্শ বা প্রায় আদর্শ  
দ্রবণ থেকে সংঘটকসময়ের প্রথকীকরণ

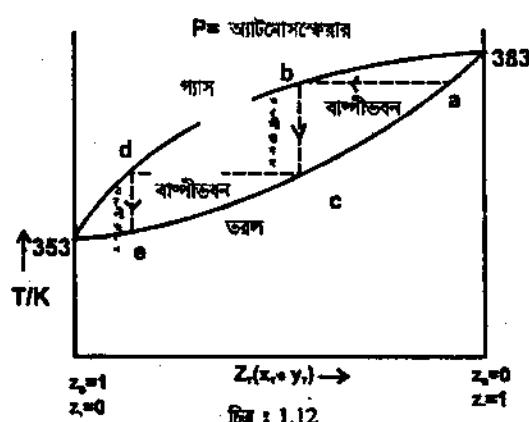
পরিষিদ্ধ হয়ে হবে। লক্ষণীয় যে b তে a এর তুলনার A এর আপেক্ষিক পরিমাণ কম এবং B এর আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি। অর্থাৎ অবশিষ্ট তরল মিশ্রণের সংযুক্তি জনশ্ব বিশুদ্ধ B এর দিকে এগোচ্ছে। বিশুদ্ধ B এর শূটনাংক যেহেতু বিশুদ্ধ A এর তুলনায় বেশি, b সংযুক্তিতে অবশিষ্ট তরল-মিশ্রণের শূটনাংক ( $T_b$ ) সংযুক্তিতে প্রারম্ভিক তরল মিশ্রণের শূটনাংক ( $T_a$ ) এর তুলনায় বেশি। এখন চিত্র 1.11 থেকে দেখা যাচ্ছে  $T_b$  তাপমাত্রায় b সংযুক্তির তরল থেকে উৎপন্ন বাষ্প বা পাতিত তরলে সংযুক্তি হবে।' এই b' এর সংযুক্তিতেও B এর তুলনায় বেশী উদ্বায়ী A এর আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকবে। সুতরাং এইভাবে পাতন পদ্ধতি চালিতে গোলে অবশিষ্ট তরলে জনশ্ব কম উদ্বায়ী B এর আপেক্ষিক পরিমাণ জনশ্ব বাড়বে। এবং সেই পরিপেক্ষিতেই তরল মিশ্রণের শূটনাংক ও জনশ্ব বাড়বে। অবশেষে অবশিষ্ট তরলে শুধু বিশুদ্ধ B পাওয়া যাবে, যখন তরলের শূটনাংক হবে  $T_b$ ।

এখন আসুন  $T_a$  তাপমাত্রায় পাতিত a' সংযুক্তি সংপৰ্ন তরল মিশ্রণের পুনঃপাতন সম্বন্ধে আলোচনা করা যাক। যদি a' সংযুক্তি সম্পৰ্ন এই তরলকে পুনরায় উত্পন্ন করা হয়, তাহা  $T_a'$  তাপমাত্রায় ফুটবে এবং চিত্র 1.11 থেকে দেখা যাচ্ছে যে তার থেকে উত্পন্ন বাষ্প ও পুনঃপাতিত তরল মিশ্রণের সংযুক্তি হবে।" লক্ষণীয় a" এবেশি উদ্বায়ী A এর আপেক্ষিক পরিমাণ a' এর তুলনায় বেশি। যদি পাতন প্রক্রিয়া অর্থাৎ বাষ্পীভবন ও শীতলীকরণ এইভাবে বৃত্তাকারে চালান হয়, তবে আমরা বিশুদ্ধ A এর বাষ্প পাব। সুতরাং আমরা I নম্বর ধরন বা আদর্শ দ্রবণ থেকে বেশি উদ্বায়ী সংঘটক (A) কে পাতিত করে এবং কম উদ্বায়ী সংঘটক B কে অবশেষ (residue) হিসাবে পৃথক করতে পারি। এই পৃথকীকরণ খুব ভালভাবে করা যায় আংশিক পাতন (fractional distillation) এর সাহায্যে।

#### আংশিক পাতন এবং তাস্তিক প্লেট (Fractional distillation and theoretical plate)

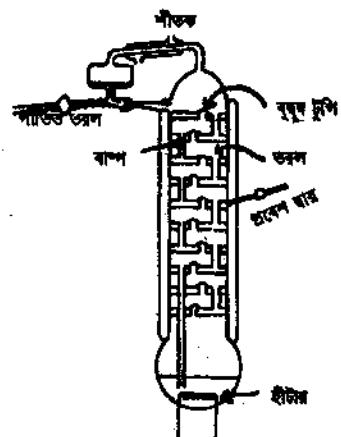
আদর্শ দ্রবণ থেকে বিশুদ্ধ সংঘটকদ্বয় পৃথক করার জন্য যে বহুসংখ্যক ধাপের বা পাতন বৃত্তের প্রয়োজন হয়, যখন তা প্রকৃত পাতন ক্রিয়ায় একটি ধারাবাহিক প্রক্রিয়ার মধ্য দিয়ে রপ্ত করা হয়, তখন সেই প্রক্রিয়া বা পদ্ধতিতে আংশিক পাতন (fractional distillation) বলে। আংশিক পাতনে সাধারণত একটি অংশকারী কল্পনার মধ্যে তরলকে ধাপে ধাপে জন্মান্বয়ে বাষ্পীভূত ও তরলীভূত করা হয়। রসায়নাগারে সাধারণত একটি লম্বা কাচলকে পাতন ফ্লাকের ওপর খাড়াভাবে রেখে অংশকারী কল্পনা হিসাবে ব্যবহার করা হয়। এই কাচলের ভেতর থাকে কাচের টুকরার বৃক্ষ টুপি বা ঢাকনা। পাতন ফ্লাক থেকে বাষ্প উঠে জন্মান্বয়ে তরলীভূত ও বাষ্পীভূত হওয়ার মধ্য দিয়ে বিশুদ্ধ হ'তে হ'তে বুদ্ধদৃশ্যের ভেতর দিয়ে ওপরের দিকে যায় এবং অবশেষে উপর্যুক্ত পরিমাণে বিশুদ্ধ হয়ে এবং তারপর শীতক (condens.) দ্বারা শীতল হয়ে পাতিত তরল হিসাবে পাতে জয়া হয়।

এবাব বেঞ্জিন ও টলুইনের একটি মিশ্রণ নিয়ে এই প্রক্রিয়াকে আমরা বোঝার চেষ্টা করি। ধরুন প্রাথমিকভাবে অধিক টলুইন বিশিষ্ট একটি মিশ্রণেক সংযুক্তি হ'ল a (জি 1.12) সাম্যাবস্থায় তাদের বাষ্পে অধিক উদ্বায়ী বেঞ্জিনের পরিমাণ বেশি থাকবে এবং তার সংযুক্তি হ'বে b। এই বাষ্পকে bc রেখা বরাবর ঠাণ্ডা করে c বিশুদ্ধ তরলে পরিণত করা যায়। এখন এই তরলের কিছুটা বাষ্পীভূত করলে,

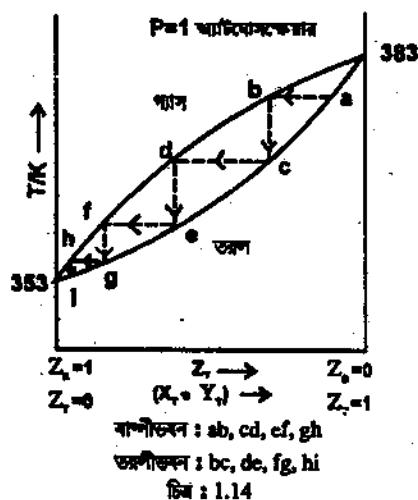


চিত্র 1.12 আটোমোসকেয়ারচাপে বেঞ্জিন টলুইন মিশ্রণের শূটনাংক বনাম সমষ্টি সংযুক্তি ( $Z$ ) র লেখ  $Z_b$  ও  $Z_c$  বলতে যথাক্রমে বেঞ্জিন ও টলুইনের সমষ্টি মোল সম্পাদন কোরাচ্ছে।

বাষ্পের সংযুক্তি হবে  $c$  এর ক্ষেত্রে। বাষ্পীভবন ও তরঙ্গীভবন এইভাবে বার বার করলে সবশেষে বেজিন সমৃদ্ধ বাষ্পের বা তরলের একটি অংশ পাওয়া যাবে। এখন (চিত্র 1.12 এ) *abode* বরাবর প্রতিটি বাষ্পীভবন ও তরঙ্গীভবনের যুগ্ম প্রক্রিয়া এক একটি আদর্শ পদ্ধতিকে নির্দেশ করে, যেখানে খুব কম অংশের বাষ্পের তরঙ্গীভবন ও তরলের বাষ্পীভবন হয়। অংশকারী কলম(fractionating column) বা তত্ত্ব এর প্রকৃত ব্যবস্থায় (চিত্র 1.13) এই প্রক্রিয়া খুবই কর্মক্ষম (efficient)। কলমের প্লেটের উপর তরলের প্রতিটি তরল এক একটি পাতন ফ্লাকে ফুট্টে তরলের সমান (equivalent) এবং পরবর্তী উচ্চতর প্লেটের তরল হ'ল আগের প্লেটের তরলের তরঙ্গীভূত বাষ্প। বাষ্প বৃত্তুদ টুপি বা বৃত্তুদ ঢাকনা(bubble cap) র ডেডের দিয়ে যাবার সময় কিছুটা তরঙ্গীভূত হয় ও আগের তরলের সাথে মেশে। এই উৎপন্ন তরলের আবার কিছুটা বাষ্পীভূত হয় এবং উচ্চতর পরবর্তী তরলের তরঙ্গীভূত হয়। এই সময়ে অবশ্য কিছুটা তরল প্লেট থেকে ছাপিয়ে গিয়ে নীচের প্লেটে পড়িয়ে নেমে আসে। একটি কলমের কর্মক্ষমতা সমতুল্য (equivalent) সংখ্যাক তাত্ত্বিক প্লেটের সংখ্যার দ্বারা প্রকাশ করা হয়। তাত্ত্বিক প্লেটের সংখ্যা বলতে দুটি তরলকে প্রযোজনীয় বিতরণ সহ নিশ্চিত ইচ্ছামতো পৃথক্কীকরণের জন্য অংশকারী কলমে ক্রমান্বয়ে যতগুলি স্বত্ত্বাভিন্ন (অর্থাৎ পরিমেয়ভাবে ক্রম) বাষ্পীভবনের প্রযোজন হয়, সেই সংখ্যাকে বোঝায়। প্রকৃতপক্ষে প্রযোজনীয় বিতরণ সহ অধিক উধারী সংঘটকটিকে পৃথক্কীকরণের জন্য যত সংখ্যক সাম্য বাষ্পীভবন (এবং তরঙ্গীভবন) ঘটনের প্রযোজন হয়, সেই সংখ্যক চিত্র 1.14 এর মতো চিত্র থেকে গণনা করে। প্রকৃত পরীক্ষায় একটি অংশকারী কলমের তাত্ত্বিক প্লেটের সংখ্যা নির্ণয় করা হয়। উদাহরণস্বরূপ মনে করা যাক কোন একটি অংশকারী কলমে পাতনের পর পাতিত অংশের সংযুক্তি  $g$  পাওয়া গেল। চিত্র 1.14 অনুযায়ী একাপ একটি পাতন তিনটি সাধারণ বাষ্পীভবন ও তরঙ্গীভবনের সমতুল্য। চিত্র 1.14 অনুযায়ী এই ধাপগুলি হ'ল  $abc$ ,  $cde$  ও  $efg$ । যেহেতু পাতন পাত্র (distilling pot) নিজেই একটি তাত্ত্বিক প্লেটের সমরূপ (correspond), কলমটিতে দুটি তাত্ত্বিক প্লেট আছে বলে ধরা হ'বে।



চিত্র 1.13 অংশগ্রহকারী কলম বা তত্ত্ব (fractionating column)



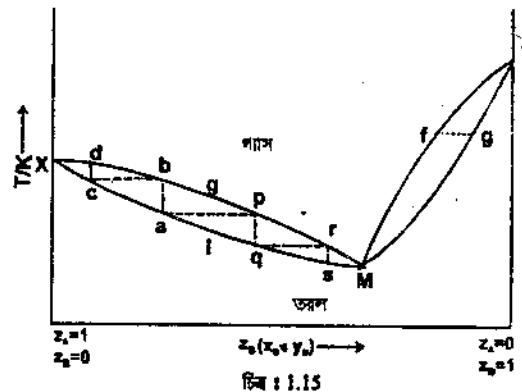
চিত্র 1.14 আংশিক পাতনের সাহায্যে বেজিন (B) ও ট্যুইন (T) সংষ্টক ঘনের পৃথক্কীকরণ।  $Z_1$  ও  $Z_2$  এর মানে বধাত্তমে বেজিন ও ট্যুইনের মৌল ভৱাবে

**ধরন II : ধনায়াক বিচুতি প্রদর্শনকারী দ্রবণের পাতন (Distillation of a solution exhibiting positive deviation)**

এবার রাউল্ট সূজ্জের ধনায়াক বিচুতি প্রদর্শনকারী কোন তরলজোড়ের দ্রবণ থেকে কিভাবে এবং কতদুর অর্থাৎ কতটা বিশুদ্ধ অবস্থায় তাদের পৃথক করা যায় তা দেখা যাক। চিত্র 1.15 এইরূপ দ্রবণের স্ফুটনাংক সংযুক্তি লেখচিত্রকে প্রকাশ করে। লক্ষণীয় যে এই চিত্রে একটি সর্বনিম্ন (minimum) বিন্দু M দেখা যাচ্ছে, যেখানে তরল ও বাষ্পের সংযুক্তি একই।

প্রথমে a সংযুক্তির একটি দ্রবণ নেওয়া যাক। এই সংযুক্তি X ও M বিন্দুদ্বয়ের সংযুক্তির মাঝামাঝি। এখন a সংযুক্তির তরল থেকে নির্গত বাষ্পের সংযুক্তি হবে p যাতে B এর আপেক্ষিক পরিমাণ a সংযুক্তির তরলের থেকে বেশি থাকবে। সুতরাং অবশিষ্ট তরলের সংযুক্তি A এর দিকে পরিবর্তিত হবে। সুতরাং অবশিষ্ট তরল শুরুর তরল a এর তুলনায় বেশি তাপমাত্রায় ফুটবে। যদি abc, bcd, ধাপ বরাবর পাতন প্রক্রিয়া চালনা হয়, পরিশেষে  $T_A$  স্ফুটনাংকের বিশুদ্ধ তরল A এর অবশেষ পাওয়া যাবে। এখন শুরুর দ্রবণের p সংযুক্তি সম্পন্ন বাষ্পকে pqr, qrs প্রভৃতি ধাপ বরাবর বার বার তরলীভূত এবং পুনরায় পাতিত করলে অবশেষে M সংযুক্তির বাষ্প পাওয়া যাবে। এই বাষ্পকে আবার তরলীভূত করে বাষ্পীভূত করলে M সংযুক্তির বাষ্পই পাওয়া যাবে অর্থাৎ পাতিত বাষ্পটির সংযুক্তি তার উৎপাদক তরল দ্রবণটির সংযুক্তির সঙ্গে সমান হবে। সুতরাং এক্ষেত্রে পাতনের সাহায্যে আর বেশি পৃথকীকরণ সম্ভব নয়। পাতনের ফলে দ্রবণের সংযুক্তির পরিবর্তন না হওয়ায় এই দ্রবণ হিসেব তাপমাত্রায় ফোটে। এই কারণে M সংযুক্তির তরলকে হিসেব স্ফুটনাংকী দ্রবণ বা মিশ্রণ (constant boiling solution or mixture) বলা হয়। সুতরাং X ও M এর মাঝামাঝি যে কোন সংযুক্তির দ্রবণকে আংশিক পাতনের মাধ্যমে কেবলমাত্র বিশুদ্ধ A এর অবশেষ (residue) এবং M সংযুক্তির একটি অস্তিম পাতিত তরল হিসাবে পৃথক করা সম্ভব। কিন্তু সেই পাতন থেকে বিশুদ্ধ B পাওয়া সম্ভব নয়।

অপরপক্ষে M ও Y এর মধ্যেকার কোন সংযুক্তির (ধৰা যাক  $t$ ) দ্রবণকে পাতিত করলে তার থেকে মূল দ্রবণ অপেক্ষা A সম্মুক্তর f সংযুক্তির বাষ্প নির্গত হবে। সুতরাং বার বার পাতনের ফলে দ্রবণের অবশেষের সংযুক্তি বিশুদ্ধ B এর সংযুক্তির দিকে ধাবিত হবে। আর পাতিত তরলের সংযুক্তি M সংযুক্তির কাছাকাছি আসবে। সম্পূর্ণ পাতনের ফলে এই দ্রবণ থেকে অবশেষ হিসাবে বিশুদ্ধ B এবং M সংযুক্তির হিসেব স্ফুটনাংকী দ্রবণ পাতিত তরল হিসাবে পাওয়া যাবে। M ও Y এর মধ্যের কোন সংযুক্তির দ্রবণ থেকে কখনই পাতনের মাধ্যমে বিশুদ্ধ A পাওয়া যাবে না।



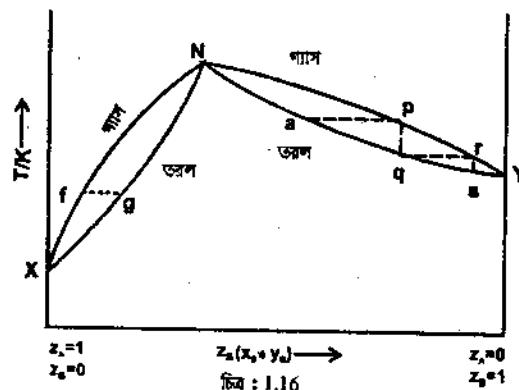
চিত্র 1.15 রাউল্ট সূজ্জের ধনায়াক বিচুতি প্রদর্শনকারী দ্রবণের স্ফুটনাংক সংযুক্তি লেখ। চিত্রে একটি সর্বনিম্ন বিন্দু (M) দেখা যাচ্ছে। যেখানকার স্ফুটনাংক তরল ও বাষ্প সংযুক্তি একই।

**ধরন III : ঋণাত্মক বিচুতি প্রদর্শনকারী প্রবণের পাতল (Distillation of a solution exhibiting negative deviation)**

এখন এমন A-B তরলজোড়ের দ্রবণ নেওয়া হোক, যা রাউটে সূত্রের ঋণাত্মক বিচুতি প্রদর্শন করে। চিত্র 1.16 বিভিন্ন তাপমাত্রায় ইইনপু তরলমিশ্রণের তরল ও বাষ্প সংযুক্তির পরিবর্তন প্রদর্শন করে। এইচের সিস্টেমের আংশিক পাতনের ব্যবহার আগের অর্থাত্ ধরন II এর মত। তবে পার্থক্য এই যে একেব্রে তরল অবশেষের সংযুক্তি সর্বোচ্চ তাপমাত্রার ছবির স্ফুটনাংকী মিশ্রণের সংযুক্তির দিকে ধাবিত হয় আর পাতিত তরলের সংযুক্তি ধাবিত হয় বিশুদ্ধ সংঘটকের সংযুক্তির দিকে। যদি Y ও N এর মধ্যের কোন সংযুক্তি g এর দ্রবণ নিয়ে শুরু করা যায়, তাহলে সংশ্লিষ্ট বাষ্পের সংযুক্তি p তে দ্রবণ (a) এর তুলনায় B এর আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকে। সূতরাং অবশিষ্ট তরলের সংযুক্তি N এর দিকে ধাবিত হয়। একেব্রে পাতিত তরলকে কয়েক ধাপে বার বার পাতিত করলে বাষ্পাবস্থায় বিশুদ্ধ Bকে পাওয়া যাবে। অর্থাৎ পুনঃ পুনঃ পাতন ও তরলীভূতনের ফলে a সংযুক্তির তরলমিশ্রণ থেকে N সংযুক্তির তরল অবশেষ এবং বিশুদ্ধ B পাওয়া যাবে। N ও X এর মধ্যবর্তী সংযুক্তি g এর তরলমিশ্রণ একধাপ পাতনের ফলে তরল অপেক্ষা অধিকতর A-সম্পর্ক f সংযুক্তির বাষ্প তৈরী করে। এখনে আবার তরল ত. বশেষের সংযুক্তি N-এর সংযুক্তির দিকে ধাবিত হয়। তরলীভূত বাষ্পের পুনঃ পাতনের ফলে বাষ্পের সংযুক্তি বিশুদ্ধ A এর সংযুক্তির দিকে ধাবিত হয়। পরিশেষে আমরা N সংযুক্তির অবশেষ এবং পাতিত তরল হিসাবে বিশুদ্ধ A পাই। সূতরাং সাধারণভাবে ঋণাত্মক বিচুতি প্রদর্শনকারী তরল মিশ্রণ থেকে আমরা অবশিষ্ট তরল হিসাবে N সংযুক্তির সর্বোচ্চ স্ফুটনাংকের ছবির-স্ফুটনাংকী মিশ্রণ এবং পাতিত তরল হিসাবে হয় বিশুদ্ধ A নয় বিশুদ্ধ B-কে পৃথক করতে পারি। A ও B এর মধ্যে কোনটিকে পৃথক করা যাবে - তা নির্ভর করে শুরুর মিশ্রণের সংযুক্তির গুরুত্ব। সেটা X ও N এর মধ্যে ধাকলে A কে এবং Y ও N এর মধ্যে ধাকলে B কে পৃথক করা যাবে। N সংযুক্তি থেকে আর A ও B কে আলাদা করা যায় না।

### আজিওটোপিক মিশ্রণ

ধরন II তে M সংযুক্তির (চিত্র 1.15) এবং ধরন - III তে N সংযুক্তির (চিত্র 1.16) ছবির স্ফুটনাংকী দ্রবণকে আজিওটোপ (azeotropes) বলে। আজিওটোপ কথাটির অর্থ যে তরল অপরিবর্তিত অবস্থায় ফেটে (liquid boiling unchanged)। আজিওটোপকে ছবির স্ফুটনাংকী মিশ্রণ বলা হয় কারণ নির্দিষ্ট বিহিনাপে আজিওটোপের স্ফুটনাংক ছিল বা নির্দিষ্ট এবং এই মিশ্রণ থেকে উত্তৃত বাষ্প ও তরলের সংযুক্তি একই। সূতরাং আজিওটোপিক মিশ্রণসমূহ তাদের স্ফুটনের ক্ষেত্রে বিশুদ্ধ মৌগের মত ব্যবহার করে। অবশ্য চাপের পরিবর্তনে আজিওটোপের সংযুক্তি ও স্ফুটনাংকের পরিবর্তন হয়। আজিওটোপের রাসায়নিক মৌগ নয় কিন্তু দ্রবণের বিভিন্ন আন্তঃ আণবিক আকর্ষণের ফল। সারণী 1.6-এ কিছু আজিওটোপিক মিশ্রণ, তাদের সংযুক্তি এবং স্ফুটনাংক - দেখান হয়েছে।



চিত্র 1.16 রাউটে সূত্রের ঋণাত্মক বিচুতি প্রদর্শনকারী দ্রবণের স্ফুটনাংক সংযুক্তি লেখ। চিত্রে একটি সবনিম্ন বিন্দু (N) দেখা যাচ্ছে। যেখানকার স্ফুটনাংক তরল ও বাষ্প সংযুক্তি একই।

অ্যাজিওটোপরা যে রাসায়নিক যৌগ নয় - দুটি তরলের মিশ্রণ যাত্রা বোঝা যায় কারণ (i) অ্যাজিওটোপের সংযুক্তি চাপের ওপর নির্ভরশীল (ii) তাদের সংযুক্তি দুটি উপাদানের আণবিক অনুপাতের সমরূপ (corresponding) নয়। (iii) আলোকবর্ণলীবীক্ষণ (বর্ণালোকমাপক) যন্ত্রের সাহায্যে দুটি সংঘটকের মিশ্রণে রাসায়নিক যৌগ তৈরী হওয়ার কোন প্রমাণ নেই।

অ্যাজিওটোপিক মিশ্রণ থেকে সংঘটকদ্বয়কে আলাদা করতে নিম্নলিখিত যে কোন একটি পদ্ধতি ব্যবহার করা যেতে পারে। যেমন (i) তৃতীয় একটি পদার্থের উপস্থিতিতে পান যেমন অ্যাজিওটোপিক রেকটিফাইড স্পিরিট (rectified spirit) বেঞ্জিনের সঙ্গে পাতিত করলে রিভন্ড আলকোহল পাওয়া যায়। (ii) রাসায়নিক বিজ্ঞানের সাহায্যে যেমন সংগৃহীত হাইড্রোকার্বন থেকে আরোমেটিক যৌগগুলিকে নাইট্রেশন করে পৃথক করা যায়। অথবা আলকোহলের অ্যাজিওটোপ রেকটিফাইড স্পিরিট থেকে জল সরাতে চুল ব্যবহার করা যেতে পারে। (iii) বহিধৃতি পদ্ধতি: চারকোল যা সিলিকা জেল কে একটি সংঘটককে বহিধৃতি করতে ব্যবহার করা যেতে পারে। iv) দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতি: একটি উপযুক্ত অমিশ্রণযোগ্য তরল ব্যবহার করে, দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতিতে একটি সংঘটককে অ্যাজিওটোপিক মিশ্রণ থেকে আলাদা করা যেতে পারে।

#### সারলী 1.6 দুই তরলের ছির স্ফুটনাক্তি মিশ্রণ (Binary azeotropic mixtures) (চাপ : $10^5$ Pa)

উপাদান ও তাহাদের স্ফুটনাক্তি $T_B$ /K		অ্যাজিওটোপের স্ফুটনাক্তি $T_B$ /K	অ্যাজিওটোপে I এর ভর %
সংঘটক I		সংঘটক II	
(সর্বোচ্চ স্ফুটনাক্তি মিশ্রণ)			
জল	373.1	HCl	381.7
জল	373.1	HNO <sub>3</sub>	393.6
ফ্রোরোফর্ম	334.3	আসিটেন	329
ফ্রোরোফর্ম	334.3	মিথাইল আসিটেট	330.2
(সর্বনিম্ন স্ফুটনাক্তি মিশ্রণ)			
জল	373.1	ইথানল	351.2
জল	373.1	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	352.7
ফ্রোরোফর্ম	343.3	মিথানল	337.8
$\text{CS}_2$	319.4	আসিটেন	329.6
$\text{CCl}_4$	349.9	মিথানল	337.8

#### আন্তর্সমীক্ষার প্রশ্ন

- আণবিক পাননের সাহায্যে অ্যাজিওটোপ থেকে বিতো যৌগ পাওয়া যেতে পারে কি? অ্যাজিওটোপ থেকে বিতো যৌগ পাওয়ার আর উপায় কী?
- চির 1.14 অনুযায়ী a থেকে i সংযুক্তিতে পৌছতে কতগুলি তাত্ত্বিক প্লেটের প্রয়োজন?

#### 10. শূন্যস্থান পূরণ করুন

- i) অনাদর্শ দ্রবণের আংশিক পাতলে মিশ্রণ \_\_\_\_\_ পাওয়া যায়।
- ii) রাউল্ট সূত্রের খণ্ডাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী তরল মিশ্রণ থেকে \_\_\_\_\_ স্কুটসাংকী মিশ্রণ পাওয়া যায়।
- iii) রাউল্ট সূত্রে \_\_\_\_\_ বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী তরলমিশ্রণ থেকে সর্বনিম্ন স্কুটসাংকী স্থিতি স্কুটসাংকী মিশ্রণ পাওয়া যায়।
- iv) সাম্যবস্থায় তরল ও বাষ্প এই দুই দশার আপেক্ষিক পরিমাণ পাওয়া যায় \_\_\_\_\_ থেকে।

#### 1.11. সংক্ষিপ্তসার (Summary) :

এই এককে আমরা দ্রবণ এবং তার বিভিন্ন ধর্ম সমন্বয় পড়লাম। একটি দ্রবণ দুই বা ততোধিক পদার্থের সমস্ত মিশ্রণ। কঠিন, তরল ও গ্যাস - তিস দশাতেই দ্রবণ তৈরী হব বা করা মেতে পারে। দ্বাব ও দ্বাবকের জোড়ত অবস্থার ওপর নির্ভর করে দ্রবণকে কয়েকটি বিভিন্ন প্রকারে বিভক্ত করা যায়। নিমিট তাপমাত্রার ষে দ্রবণের আর দ্বাব দ্বৰীভূত করার ক্ষমতা নেই, তাকে এই তাপমাত্রার সংপৃষ্ঠ দ্রবণ বলে। অতড়িবিল্লেখ্য পদার্থের দ্বাবজ্যতা থেকে দ্রবণ নামক ভৌত পরিবর্তন শিবস মূল শক্তির, এনথ্যালপির ও এনট্রপির পরিবর্তন বার করা মেতে পারে। দ্বৰীভূত হওয়াটা তাপগ্রাহী ও তাপউৎকারী হলো তাপমাত্রা বাড়ার সাথে দ্বাবজ্যতা ব্যথাক্রমে বাড়বে ও কমবে। আস্ত: আণবিক ধিথ্রুবিয়ার অনুপস্থিতিতে আদর্শ দ্বাবজ্যতা বার করা যায়। এই দ্বাবজ্যতা থেকে প্রকৃত দ্বাবজ্যতা পৃথক হলে বুঝতে হ'বে দ্রবণে ধিথ্রুবিয়া বর্তমান। তরলের কঠিনের দ্বাবজ্যতা চাপের ওপর ধূব সামান্যই প্রভাবিত হয়। অপরপক্ষে গ্যাসের দ্বাবজ্যতা গ্যাসটির চাপের সঙ্গে সমানুপাতিক।

সম্পূর্ণভাবে মিশ্রণযোগ্য ত্বরুলজোড় আদর্শ অথবা অনাদর্শ (non-ideal) যে কোনটিই হতে পারে। আদর্শ দ্রবণ রাউল্ট সূত্র মেনে চলে। এই দ্রবণগুলির ক্ষেত্রে  $\Delta H_{\text{পাই}}^{\text{পাই}}$  ও  $\Delta V_{\text{পাই}}^{\text{পাই}}$  শূন্য হয়। আদর্শহীন বা অনাদর্শ দ্রবণগুলি রাউল্ট সূত্র থেকে হয় ধনাত্মক নয় খণ্ডাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শন করে। আংশিক পাতলের সাহায্যে আদর্শ দ্রবণ থেকে বিভক্ত সংষ্টককারী পৃথক করা যায়। আদর্শহীন দ্রবণ থেকে আংশিক পাতলের সাহায্যে সূচি অংশ পৃথক করা যায়। একটি তার মধ্যে বিভক্ত সংষ্টক এবং অপরটি একটি স্থিতি স্কুটসাংকী আজিওটোপ।

#### 1.12. সর্বশেষ প্রশ্নাবলি (Terminal Questions) :

##### 1. শূন্যস্থান পূরণ করুন।

- i) 1 মোল্যাল দ্রবণে 2 mol দ্বাব দ্বৰীভূত থাকে ..... দ্বাবকে।
- ii) নিমিট তাপমাত্রার আদর্শ দ্রবণে একটি সংষ্টকের আংশিক বাষ্পজপ = অর মোল ড্যার্ম X .....।
- iii) কোন দ্বাব দ্বৰীভূত হওয়ার ফলে অগ উৎপন্ন হলে, এই সিস্টেমের তাপমাত্রা বাড়ালে দ্বাবজ্যতা .....।

- iv) ..... द्विग्रेह उपादानांशिके ..... पात्तदेव  
 साहाय्ये विशुद्ध उपादाने पृथक करा याय।
- v) यदि A एवं B एवं मिथक्रिया A-A ओ B-B मिथक्रियार तुलनाय वेश हय, तदे A ओ B तरफेर मिश्रणे उंपर द्विग्रेह राउन्ट सूजेरे ..... विचूति प्रदर्शन करे।
2. कोलोडियालक नियमटि विवृत ओ उपग्राहन करलन।
3. निम्नलिखित तरलजेड्डुलीर कोनटि घेके विशुद्ध संघटकद्वयके आंशिक पात्तदेव साहाय्ये पृथक करा यावे?
- i) इधिलीन ग्लोबाइड-इधिलीन ब्रोमाइड, ii) नाइट्रिक अ्यासिड-जल, iii) अ्यासिटोन - कार्बन डाइसालफाइड
  - iv) कार्बन ट्रोटा ग्लोबाइड - सिलिकन ट्रोटाज्लोबाइड, v) इथानल-जल, vi) इथानल साईक्लोहेस्केन
- 4) देखान ये एकटि संघटक राउन्ट सूजेरे धनात्मक/धनात्मक विचूति देखाले अपर संघटकटि ओ धनात्मक/धनात्मक विचूति देखावे।
5. a) वाख्य करल केव आंशिक पात्तदेव साहाय्ये i) विशुद्ध आलकोहल प्रत्यूत करा याय ना ii)  $HCl - H_2O$   
 एवं एकटि निश्चित संयुक्ति घेके  $HCl$  ओ  $H_2O$  उडर संघटककेह सम्पर्णावे पृथक करा याय ना।  
 b) (i) एवं (ii) एवं केवे तरल अवशेष ओ पुनःपात्तदेव याध्यमे की पोव्या याय ?
6. 298 K उक्ताय दूटि विशुद्ध तरल A ओ B एवं वाष्पचाप यथात्तमे  $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$  एवं  $6.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ । यदि ते अपमाहार दूटि तरलेर मिलित सांख्य वाष्पचाप  $4.6 \times 10^4 \text{ Pa}$  हय, तदे तरल ओ वाष्पे A ओ B एवं  
 योल भव्यांश बाब करल। तरल ओ वाष्प उडरकेह आदर्श धरलन।
7. 298 K उक्ताय जले आर्गनेर देसरी सूजेरे द्विग्रेह हॅल  $40.26 \times 10^3 \text{ Pa}$ ।  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  चापे जले  
 आर्गनेर गाढ़ योल भव्यांश, मोल्यालिटि ओ मोलारिटिते प्रकाश करलन। देव्या आहे 298 K उक्ताय जलेर  
 घनत्त  $0.99707 \text{ Kg dm}^{-3}$ ।
8. कोलोडियालक नियमटि विवृत ओ उपग्राहन करलन।
9. लिङ्गार नियमटि प्रमाण करलन।
10. निम्नलिखित विशुद्धिता सठिक/वेठिक चिह्नित करलन।
- i) आदर्श द्विग्रेह राउन्ट सूजेरे तरल ओ वाष्प उडर संयुक्तिर जल्याइ प्रवोजा।
  - ii) कटिन, तरल ओ ग्यास - समत्त पदार्थेर व्याव्याजाइ अपमाहार बाडार साथे बाढे।
  - iii) X मोलारिटि द्विग्रेह याजे  $10^{-3} \text{ dm}^3$  आर्गनेर द्विग्रेहे X शाव योल द्वाब द्वीपूत आहे।
  - iv) असीम लघु अवस्थाय केव द्विग्रेहे मोलारिटि, मोल्यालिटि ओ योल भव्यांशांति परम्परावे समानुभावित।

### 1.13. উত্তরমালা (Answers) :

#### উত্তরমালা : আত্মসমীক্ষার প্রশ্নাবলি

- i) তরলে গ্যাসের প্রবণ ii) কঠিনে কঠিনের প্রবণ iii) তরলের তরলে প্রবণ iv) কঠিনে তরলের প্রবণ
- ইথানলের মোলার ভর =  $0.046 \text{ Kgmol}^{-1}$

$$\therefore 0.1 \text{ Kg জলে ইথানলের মোলসংখ্যা} = 0.010 \text{ Kg}/0.046 \text{ Kgmol}^{-1}$$

$$\therefore 1 \text{ Kg জলে ইথানলের মোলসংখ্যা} = \frac{0.010}{0.046} \times \frac{1}{0.1} \text{ mol} = 2.174 \text{ mol}$$

$$\therefore \text{জলে ইথানলের মাত্রা} = 2.174 (\text{m})$$

$$\text{এখন } 0.1 \text{ Kg জল} = 0.01 \text{ Kg}/0.018016 \text{ Kg mol}^{-1} \text{ জল} = 5.550 \text{ mol জল}$$

$$\text{আবার } 0.1 \text{ Kg ইথানল} = 0.01 \text{ Kg}/0.046 \text{ Kg mol}^{-1} \text{ ইথানল} = 0.217 \text{ mol}$$

$$\therefore \text{প্রবণে ইথানলের মোল ভগ্নাংশ} = \frac{0.217}{5.550 + 0.217} = 0.038$$

$$\text{এবং প্রবণে জলের মোল ভগ্নাংশ} = \frac{5.550}{5.767} = 0.962$$

- মনে করি শেষোক্ত প্রবণটিতে ক্রিস্টাল ভাজোলেটের (Crystal violet)

মাত্রা x % (w/v)

$$\therefore (0.03\%) \times 0.002 \text{ dm}^3 = x(\%) \times 0.1 \text{ dm}^3$$

$$\therefore x = \frac{0.03 \times 0.002}{0.1} = 6 \times 10^{-4}$$

এখন প্রবণের মাত্রা 0.0006% (w/v) এর অর্থ হলো

$0.1 \text{ dm}^3$  প্রবণে ক্রিস্টাল ভাজোলেটের পরিমাণ  $0.0006 \text{ gm}$  বা  $6 \times 10^{-7} \text{ Kg}$

$$\therefore 1 \text{ dm}^3 \text{ প্রবণে ক্রিস্টাল ভাজোলেটের পরিমাণ} = \frac{6 \times 10^{-7} \text{ Kg}}{0.40799 \text{ Kgmol}^{-1}} = 1.471 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

সূজরাং শেষোক্ত প্রবণে ক্রিস্টাল ভাজোলেটের মাত্রা =  $1.471 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  বা =  $1.471 \times 10^{-5} \text{ (M)}$

এখন এই প্রবণটি খুব লম্বু বলে আমরা সর্বীকরণ 12 ব্যবহার করতে পারি।

$$\therefore \text{মোল ভগ্নাংশ } x_2^0 = \frac{C_2^0 M_{H_20}}{P_{H_20}} = \frac{1.471 \times 10^{-5} \times 0.018016 \text{ kgmol}^{-1}}{1 \text{ Kgd m}^{-3}} = 2.65 \times 10^{-7}$$

$$\therefore \text{মোল্যালিটি } m_2^0 = x_2^0 / M_1 = \frac{2.65 \times 10^{-7}}{0.018016 \text{ kgmol}^{-1}} = 1.471 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$= 1.471 \times 10^{-5} (\text{m})$$

- 4) আমরা জানি তরলে গ্যাসের দ্বাব্যাতা তাপমাত্রা বাড়ার সাথে কমে। গরম জলে দ্রবীভূত অক্সিজেনের পরিমাণ এত কম থাকে যে তাতে মাছ অক্সিজেনের অভাবে মারা যায়।

$$5) \text{ আমরা জানি হেনরী সূত্রের ধর্মক } K_{H_{(O_2)}} = \frac{P_{O_2}}{x_{O_2}}$$

এখানে অক্সিজেনের আণশিক বাস্পচাপ  $P_{O_2} = 0.50 \times 10^5 \text{ Pa}$  এবং হেনরী সূত্রের ধর্মক  $K_H = 4.40 \times 10^6 \text{ kPa} = 4.40 \times 10^9 \text{ Pa}$

$$\text{জলে দ্রবীভূত অক্সিজেনের মোল ভগ্নাংশ } x_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{K_{H_{(O_2)}}} = \frac{0.50 \times 10^5 \text{ Pa}}{4.40 \times 10^9 \text{ Pa}}$$

এখন এই দ্বাব্যাতা খুব কম বলে অসীম লঘু দূরপের সমীকরণ ব্যবহার করে পাই : জলে দ্রবীভূত অক্সিজেনের মোল্যালিটি

$$m_{O_2} = \frac{x_{O_2}}{M_{H_20}} = \frac{0.1136 \times 10^{-4}}{0.018016 \text{ Kgd m}^{-3}}$$

$$= 6.306 \times 10^{-4} \text{ mol Kg}^{-1} \approx 0.00063 (\text{m})$$

$$\text{একইভাবে জলে দ্রবীভূত অক্সিজেনের মোলারিটি } = C_{O_2} = \frac{x_{O_2} P_{H_20}}{M_{H_20}}$$

$$\text{অথবা } C_{O_2} = \frac{0.1136 \times 10^{-4} \times (0.99707 \text{ Kgd m}^{-3})}{0.018016 \text{ Kgd m}^{-3}}$$

$$= 6.287 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} = 6.287 \times 10^{-4} (\text{M})$$

- 6) 1.9 বিভাগের প্রথম অংশ দেখুন। এই উদাহরণের 2 mol এর জায়গায় 5 mol পড়ুন।  
 7) না।  
 8) না। 1.10 অংশের শেবাংশে ‘অ্যাজিওটোপিক মিশ্রণ’ - এর শেবাংশ দেখুন।  
 9) 4টি  
 10) i) অ্যাজিওটোপিক ii) সর্বোচ্চ/উচ্চতা iii) ধনাত্মক iv) লিভার নিয়ম

## উত্তরমালা : সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

- i)  $2\text{ Kg}$  ii) (ইনিটিউট তাপমাত্রায়) সংবটকটির বিশুদ্ধ অবস্থার বাষ্পচাপ, iii) কমে iv) একটি আদর্শ, আংশিক  
v ঋণাত্মক।
- 1.9 পাঠাংশে কোনোওয়ালক সূত্রের আংশিক প্রমাণ পড়ুন।
- i এবং iv
- 1.7.3 পাঠাংশ বা ডুহেম মারগিউলস সমীকরণের উপপাদন ও বাখ্যা দেখুন।
- a) i) প্রমাণ চাপে যখন ইথাইল আলকোহলের জলীয় দ্রবণের আংশিক পাতন করা হয়, তখন তারা  $95.5\%$  আলকোহল (W/V) ও  $4.5\%$  জলের একটি সমিন্ধ হিসেবে স্কুটনাংকী মিশ্রণ তৈরী করে।  
ii) প্রমাণ চাপে HCl এর জলীয় দ্রবণের আংশিক পাতন করা হলে তারা  $7.98 \times 10^{-3} \text{ Kg}$  জল ও  $20.22 \times 10^{-3} \text{ Kg}$  HCl এর অনুপাতে একটি সরোচ্চ হিসেবে স্কুটনাংকী মিশ্রণ তৈরী করে।
- b) i) 1.10 পাঠাংশ এবং চিহ্ন 1.15 দেখুন। তরল দ্রবণের সংযুক্তির ওপর নির্ভর করে আংশিক পাতনে তরলের অবশেষ হিসাবে বিশুদ্ধ A অথবা B পাওয়া যাবে। এক্ষেত্রে পুনঃপাতন দ্বারা পারিত তরল হিসাবে সবসময়েই নির্দিষ্ট সংযুক্তির (M) আজিওটোপিক মিশ্রণ পাওয়া যাবে।  
ii) 1.10 পাঠাংশ ও চিহ্ন 1.16 দেখুন।  
তরল দ্রবণের সংযুক্তির ওপর নির্ভর করে আংশিক পাতনে পুনঃপাতন দ্বারা পারিত তরল হিসাবে হয় বিশুদ্ধ A অথবা বিশুদ্ধ B পাওয়া যাবে। এক্ষেত্রে আংশিক পাতনের তরল অবশেষ হিসাবে সবসময়েই নির্দিষ্ট সংযুক্তির সরোচ্চ হিসেবে স্কুটনাংকী মিশ্রণ পাওয়া যাবে।
- প্রশ্নের উপরস্থূত থেকে আমরা পাই,  $298\text{K}$  তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ তরল A এর বাষ্পচাপ  
 $P_A^0 = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$

এবং বিশুদ্ধ তরল B এর বাষ্পচাপ  $P_B^0 = 6.5 \times 10^4 \text{ Pa}$

তরলে A ও B এর মোল ভগ্নাংশ যথাক্রমে  $x_A$  ও  $x_B$  হলে রাউল্ট সূত্রনূরামী সময় বাষ্পচাপ

$$P = P_A + P_B = x_A P_A^0 + x_B P_B^0$$

$\therefore$  প্রশ্নের শর্ত অনুযায়ী

$$4.6 \times 10^4 \text{ Pa} = x_A \times 2.5 \times 10^4 \text{ Pa} + x_B \times 6.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$= (1-x_B) \times 2.5 \times 10^4 \text{ Pa} + 6.5 \times 10^4 x_B \text{ Pa}$$

$$\text{অথবা } 4.6 \times 10^4 \text{ Pa} = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa} + 4.0 \times 10^4 x_B \text{ Pa}$$

$$\text{অথবা } 4.0 \times 10^4 x_B = (4.6 - 2.5) \times 10^4 = 2.1 \times 10^4$$

$$\therefore x_B = \frac{2.1 \times 10^4}{4.0 \times 10^4} = 0.525$$

$$\text{এবং } x_A = 1 - 0.525 = 0.475$$

বাস্প আদর্শ আচরণ করায় ডালটনের অংশপ্রেৰ পুত্র ব্যবহার করে পাই, বাস্পে A এর মোল

$$\text{ডগ্যান্স, } y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{2.5 \times 10^4 Pa}{4.6 \times 10^4 Pa} \times 0.475 \text{ অথবা } y_A = 0.258$$

$$\text{এবং বাস্পে B এর মোল ডগ্যান্স } y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B x_B}{P} = \frac{6.5 \times 10^4 Pa}{4.6 \times 10^4 Pa} \times 0.525 = 0.742$$

$$\text{সক্ষমীয় } y_A + y_B = 1$$

$$7. \text{ আমরা জানি, হেলেরী স্তুরের ধন্বক } K_{H_{(Ar)}} = \frac{P}{x_{(Ar)}}$$

বেধানে P ও  $x_{(Ar)}$  ইল থাকলে A<sub>r</sub> এর বাস্পচাপ ও মোল ডগ্যান্স।

$$\therefore \text{এখানে } x_{Ar} = \frac{P}{K_{H_{(Ar)}}} = \frac{1 \times 10^5 Pa}{40.26 \times 10^8 Pa} = 2.484 \times 10^{-5}$$

এখন এই মুক্ত খুব লভু বলে আমরা মোলারিটি ও মোল্যালিটি বার করতে অসীম শয় দ্রবণের সমীকরণ 12  
ব্যবহার করতে পারি।

$$\therefore m_{Ar} = \frac{x_{Ar}}{M_{H_2O} Kg mol^{-1}} \text{ এবং } C_{Ar} = \frac{x_{Ar} P_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$$\therefore \text{আর্গনের মোল্যালিটি } m_{Ar} = \frac{x_{Ar}}{M_{H_2O}} = \frac{2.484 \times 10^{-5}}{18.016 \times 10^{-3} kg mol^{-1}} = 1.379 \times 10^{-3} mol Kg^{-1}$$

$$\text{এবং } C_{Ar} = \frac{x_{Ar} P_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{x_{Ar} P_{H_2O}}{M_{H_2O}} = 1.375 \times 10^{-3} mol dm^{-3}$$

8) 1.09 অংশে কোনোও রাশক স্তুরের আংকিক প্রয়াপটা দেখুন।

9) 1.09 অংশে লিভার নিরম ও তার আংকিক প্রয়াপটা দেখুন।

10) i) বেঠিক ii) বেঠিক iii) বেঠিক iv) সঠিক

## একক 2 দ্রবণ II

### পঠন

#### 2.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

#### 2.2 অংশিক মিশ্রণ যোগ্য তরল জোড়

2.2.1 উচ্চতর ক্রান্তিক দ্রবণ উৎসতা বা ক্রান্তিক বিলিয়ন উৎসতা বিশিষ্ট ফেনল জল সিস্টেমের সংযুক্তি লেখ :

2.2.2 নিম্নতর অর্থাৎ উভয়ক্রান্তিক দ্রবণ উৎসতা বিশিষ্ট তরল জোড়

2.2.3 উচ্চতর ও নিম্নতর অর্থাৎ উভয় ক্রান্তিক দ্রবণ উৎসতা বিশিষ্ট তরল জোড়

#### 2.3 সম্পূর্ণভাবে অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়

2.3.1 স্টীম পাতন

#### 2.4 বন্টন সূত্র ও বন্টন সূত্রের তাপগতিক উপপাদন

2.4.1 একদশায় বিয়োজিত দ্রাবের ক্ষেত্রে বন্টন সূত্র

2.4.2 একদশায় সহগুণিত দ্রাবের ক্ষেত্রে বন্টন সূত্র

2.4.3 বন্টন সূত্রের প্রয়োগে সাম্যাবস্থা অনুধাবন

2.4.4 বন্টন সূত্রের প্রয়োগ : দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতি

2.4.4. বন্টন সূত্রের প্রয়োগ : দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতি

#### 2.5 সারাংশ

#### 2.6 সর্বশেষ প্রক্ষাবলি

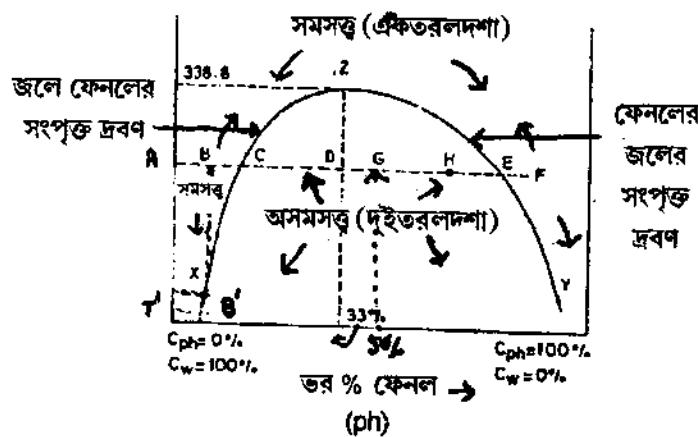
#### 2.7 উন্নতরমালা

### 2.01 প্রস্তাবনা

একক 1 এতে আমরা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় নিয়ে আলোচনা করেছি। এই এককে আমরা আংশিক মিশ্রণযোগ্য এবং সম্পূর্ণভাবে অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় নিয়ে আলোচনা করবো। এখানে আমরা নার্নস্ট বন্টনসূত্র (Nernst distribution law) এবং তার বিভিন্ন ঘৰাহার নিয়ে আলোচনা করবো। এই আলোচনা দ্রাবক-নিষ্কাশন (Solvent extraction) এর নীতি বুঝতে ও কিছু কিছু সাম্যাবস্থা অনুধাবনে সাহায্য করবে।

## উদ্দেশ্য

- এই বিভাগ পড়া হ'লে আপনারা ব্যাখ্যা করতে পারবেন
- আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের মিশ্রণ প্রবণতার উপর উভচর প্রভাব
  - ক্রস্টিক-দ্রবণ উষ্ণতা বা ক্রাস্টি বিনিয়ন উষ্ণতা কোনটা ঠিক? (Critical solution temperature or consolute temp) এ
  - ক্রস্টিক দ্রবণ উষ্ণতার উপর ভেঙালের প্রভাব।
  - বাষ্প পাতনের নীতি (Principle of steam distribution)।
  - বন্টন সূত্র (Distribution law)।
  - বন্টন সূত্রের বাবহার যথা সাম্য প্রক্রিয়া নির্ণয় ইত্যাদি।
  - দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতির নীতি।



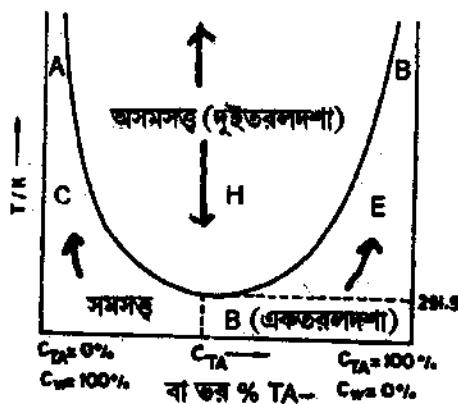
চিত্র 2.1

## 2.2 আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় (A-B)

কোন কোন তরলজোড় জল ও ইথানলের মত সমস্ত সংযুক্তিতেই সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য নয়। আবার জল ও নাইট্রোবেঞ্জিনের মতন যে কোন সংযুক্তিতেই দুই তরল দশা সৃষ্টিকারী—এমন একেবারে অমিশ্রণযোগ্যও নয়। এই প্রকার তরলজোড়ের অর্থাৎ A ও B এর মিশ্রণ প্রকৃতি উপরোক্ত দুটি চরম প্রকৃতির তরলজোড়ের মিশ্রণ যোগ্যতার মাঝামাঝি। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এরা তাদের দুটি সুনির্দিষ্ট সংযুক্তি সীমার মধ্যে দুটি সংপৃক্ত দ্রবণের স্তর সৃষ্টি করে—অর্থাৎ অমিশ্রণযোগ্য হয়। এই দুটি দ্রবণের স্তর হ'ল আবার একটি A-এর মধ্যে B-এর এবং অপরটি B-এর মধ্যে A-এর সংপৃক্ত দ্রবণ। কিন্তু ঐ সুনির্দিষ্ট সংযুক্তি সীমার বাইরে অন্যান্য সংযুক্তিতে এরা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য হয়। এরূপ প্রকৃতির তরলজোড়কেই আংশিক মিশ্রণ যোগ্য তরলজোড় বলে। যেমন জল ও ফেনল, আ্যানিলিন ও হেঁজেল, কার্বন-ডাই-সালফাইড-মিথানল, আ্যানিলিন - জল ইত্যাদি।

পরীক্ষাগারের প্রাভাবিক স্থির উষ্ণতায় (ধরা যাক 298K) মধ্যম জলে খুব অল্প পরিমাণে ফেনল সূক্ষ্ম করা হয়, তখন একটি সমস্ত (homogeneous) মিশ্রণ তথা জলে ফেনলের দ্রবণ তৈরী হয়। কিন্তু উষ্ণতা স্থির রেখে ফেনলের পরিমাণ ক্রমশ বাড়ালে দ্রবীভূত হ'তে হ'তে অবশেষে ফেনল আর জলে দ্রবীভূত হয় না। তার পরিবর্তে সিস্টেমে দুটি সমস্ত মিশ্রণের স্তর দেখতে পাওয়া যায়—উপরের স্তরটি এই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় জলে ফেনলের সংপৃক্ষ দ্রবণ এবং নিচের স্তরটি ঐ একই উষ্ণতায় ফেনলে জলের সংপৃক্ষ দ্রবণ। এই সামগ্রিক অসমস্ত অবস্থায়, সিস্টেমে যে দুটি সমস্ত সংপৃক্ষ দ্রবণের স্তর বর্তমান থাকে, তাদের একটিকে অপরটির অনুবন্ধ দ্রবণ (conjugate solution) বলে। এরপর ফেনলের পরিমাণ আরো বাড়াতে থাকলে ফেনল-জলের একটি সামগ্রিক সংযুক্তি পর্যন্ত জলে ফেনলের দ্রবণ ও ফেনলে জলের দ্রবণ এই স্তর দুটির সংযুক্তির কোন পরিবর্তন হয় না। শুধু ফেনলে জলের দ্রবণের মোট পরিমাণ বাড়ে আর জলে ফেনলের দ্রবণের মোট পরিমাণ কমে। যা হোক ফেনলের পরিমাণ আরো বাড়ালে অবশেষে সিস্টেমে ফেনলের আপেক্ষিক পরিমাণ এত বেশি হয় যে উপরোক্ত দুটি তরল-স্তর মিশে গিয়ে শুধু ফেনলে জলের একটি সমস্ত মিশ্রণ হয়। ফেনল জলের সিস্টেমে । অ্যাটমোস্ফেয়ার বাযুচাপে 339.75 K উষ্ণতার নিচে স.দা এবং ঘটনা ঘটে। এই উষ্ণতার ওপরে কিন্তু ফেনল ও জল তাদের পারস্পরিক সকল সংযুক্তিই সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য হয় অর্থাৎ কেবলমাত্র একদশার একটি সমস্ত তরল স্তরই তৈরী করে। 339.75K উষ্ণতাকে ফেনল-জল সিস্টেমের উচ্চতর ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা বা ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা বলে।

এখানে উল্লেখ্য আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের পাট নির্দিষ্ট চাপে — সাধারণতঃ প্রমাণ চাপে বা অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপে করা হয়। এই চাপ সাধারণতঃ উপাদান বা সংযুক্তকণ্ঠির বাস্পচাপের থেকে বেশি হয়। সেইজন্য এই আলোচনায় আমরা বাস্পদশার কথা অবজ্ঞা করেছি। এখন আসুন তরলদ্রবণের পারস্পরিক দ্রাব্যতার উপর উষ্ণতার প্রভাব আমরা উষ্ণতা সংযুক্তি লেখ দ্বারা বোঝার চেষ্টা করি।



চিত্র 2.2

## 2.2.1 ডচ্চতর ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা বা ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা বিশিষ্ট ফেনল জল সিস্টেমের সংযুক্তি লেখঃ

পরীক্ষাগারে জ্ঞাত পরিমাণ ফেনল ও জলের একটি অসমস্ত মিশ্রণ নিয়ে তার মধ্যে উষ্ণতা মাপক যন্ত্র থার্মোমিটারের বাল্ব ডুবিয়ে সিস্টেমটিকে ক্রমশ উত্তপ্ত করা হয় ও বাঁকান হয়। থার্মোমিটারের পাঠ অনুযায়ী ঠিক যে উষ্ণতায় দুটি তরলস্তর মিশ্রে একটিমাত্র সমস্ত তরলস্তর তৈরি করে, সেটাই উপরোক্ত জ্ঞাত সংযুক্তি বিশিষ্ট জলে ফেনলের বা ফেনলে জলের সংপৃক্ষ দ্রবণ তৈরীর প্রয়োজনীয় উষ্ণতা। দ্রবণ সংপৃক্ষ হওয়ায় ওপরোক্ত জ্ঞাত সংযুক্তিই হ'ল দ্রাব্যতা। কাজেকাজেই পরীক্ষালক্ষ এই উষ্ণতা বনাম সংযুক্তি লেখই জলেফেনলের এবং ফেনলে জলের দ্রাব্যতা লেখ।

2.1 নম্বর চিত্রে xz হ'ল জলে ফেনলের পরীক্ষালক্ষ দ্রাব্যতা লেখ। এর থেকে বিভিন্ন উষ্ণতায় জলে ফেনলের কত ভর শতাংশ দ্রবীবৃত্ত হয়, তা জানা যায়। চিত্রে দেখা যাচ্ছে এই দ্রাব্যতা xz বরাবর উষ্ণতা বাড়ার সাথে বাড়ছে। অপরপক্ষে yz হ'ল ফেনলে জলের পরীক্ষালক্ষ দ্রাব্যতা লেখ। এখানেও দ্রাব্যতা একইরকমভাবে উষ্ণতার সাথে বাড়ছে। এই দুটি দ্রাব্যতা লেখ মিশেছে z বিন্দুতে (উষ্ণতা 339.75k, 33 ভর % ফেনল)। অর্থাৎ দুটি রেখা মিলে একটি অধিবৃত্তের (parabola) আকার ধারণ করে। এখন B বিন্দু যার স্থানাঙ্ক মনে করা যাক (10 ভর % ফেনল, 325k) থেকে শুরু করে একবার সংযুক্তি ও অন্যবার উষ্ণতার পরিবর্তন করলে সিস্টেমের কিন্তু পরিবর্তন হয়—তা দেখা যাক। চিরানুযায়ী দেখা যাচ্ছে B বিন্দু হ'লো AB ভর % ফেনল-বিশিষ্ট জলের দ্রবণ অর্থাৎ একটি সমস্ত অবস্থা এবং এই বিন্দুর উষ্ণতা হল OA = 325K। এখন সংযুক্তি হিরে রেখে উষ্ণতা T এ নামিয়ে আনলে পাওয়া যাবে জলে ফেনল ও ফেনলে জলের দুটি স্তর—অর্থাৎ একটি অসমস্ত অবস্থা। যাই হোক উষ্ণতা OA = 325K তে অপরিবর্তিত রেখে B হতে ক্রমশ ফেনলের পরিমাণ বাড়িয়ে C তে আনলে এই উষ্ণতায় জলীয় দ্রবণে ফেনলের পরিমাণ সর্বাধিক মাত্রায় পৌছবে অর্থাৎ 325K তে জলে ফেনলের সংপৃক্ষ দ্রবণ তৈরী হ'বে। এই দ্রবণের মাত্রা খুব স্বাভাবিকভাবেই AC ভর % ফেনল। এই উষ্ণতায় ফেনলের পরিমাণ আরো বাড়ালে সিস্টেমে দুটি স্তর তৈরী হ'বে। একটি জলে ফেনল দ্রবণের স্তর ও অপরটি ফেনলে জল-দ্রবণের স্তর। অর্থাৎ C এর বাঁদিকে হবে সমস্ত এবং ডানদিকে হ'বে অসমস্ত সিস্টেম। xz রেখার যে কোন বিন্দুর জন্যই এই শেষ বক্তব্যটি সত্য। xz তাই সমস্ত ও অসমস্ত সিস্টেমের সীমারেখা নির্দেশ করে। C এর পর সিস্টেমে আর একটু ফেনলের পরিমাণ বাড়ালে জলে ফেনলের দ্রবণের মোট পরিমাণ কমে কিন্তু ফেনলে জলের দ্রবণের মোট পরিমাণ বাঢ়ে। কিন্তু অনুবন্ধ দ্রবণস্থয়ের সংযুক্তির কোন পরিবর্তন হয় না। 339.75K উষ্ণতার নিচের অন্যান্য উষ্ণতায় একই ঘটনা ঘটে। শুধু অনুবন্ধ দ্রবণস্থয়ের পারস্পরিক দ্রাব্যতা উষ্ণতা বাড়ালে আরো বাঢ়ে।

একইভাবে OA = 325K উষ্ণতায় যদি আমরা F বিন্দু থেকে শুরু করি অর্থাৎ AF ভর % ফেনল + (100-AF) ভর % জল নিয়ে শুরু করি, সেটা হ'বে প্রকৃতপক্ষে ফেনলে জল যোগ করা এবং সেক্ষেত্রে আমরা ফেনলে জলের একটি সমস্ত দ্রবণ পাই যার মাত্রা (100-AF) ভর % জল। এখন দ্রবণে ক্রমশ জলের পরিমাণ বাড়ালে E বিন্দুতে আমরা 325K উষ্ণতায় ফেনলে জলের সংপৃক্ষ দ্রবণ পাব। এর পরে অর্থাৎ E এর বাঁদিকে দুটি অনুবন্ধ তরলস্তরের সৃষ্টি হবে। YZ রেখার সকল বিন্দুতেই এই একই ঘটনা

ঘটবে। অর্থাৎ YZ রেখার ডানদিকে সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা এবং বাঁদিকে অসমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা দেখা যাবে। সুতরাং উষ্ণতা ও সংযুক্তি অনুযায়ী যে বিন্দু XZ ও YZ মিলিয়ে XYZ রেখার ভিতরে থাকবে তা অসমসত্ত্ব অবস্থাকে চিহ্নিত করবে। আবার যে বিন্দু XZY রেখার বাইরে থাকবে, তা সমসত্ত্ব অবস্থাকে নির্দেশ করবে।

### অনুবন্ধ দ্রবণদুটির আপেক্ষিক পরিমাণ নির্ণয় :

325K তাপমাত্রায় যদি 50 ভর %-জল ও 50 ভর % ফেনল মিশিয়ে সাম্যাবস্থা আনা হয়, তবে দুটি অনুবন্ধ দ্রবণ পাওয়া যাবে। একটার সংযুক্তি জলে AC ভর % ফেনল ও অপরটির সংযুক্তি ফেনলে (100-AE) ভর % জল অর্থাৎ AE ভর % ফেনল।

এখন সিস্টেমে জলের মোট পরিমাণ = ফেনলের মোট পরিমাণ = 50 ভর একক = AG

মনে করি দ্রবণের মোট পরিমাণ 100 ভর একক। তাহলে জলীয় দ্রবণের পরিমাণ q ভর একক জলে ফেনলীয় দ্রবণের মোট পরিমাণ 100-q ভর একক।

$$\text{এখন মিশ্রণে মোট ফেনলের পরিমাণ} = q \frac{AC}{100} + (100-q) \frac{AE}{100} = 50$$

$$\text{আবার মোট জলের পরিমাণ} = \frac{q(100 - AC)}{100} + \frac{(100 - q)(100 - AE)}{100} = 50$$

দুটি সমীকরণ একত্র করে পাই

$$q AC + (100 - q) AE = q(100 - AC) + (100 - q) (100 - AE)$$

$$\text{অথবা } (100 - q) (2AE - 100) = q(100 - 2AC)$$

$$\text{অথবা } \frac{100 - q}{q} = \frac{100 - 2AC}{100 - 2AE} = \frac{50 - AC}{50 - AE} = \frac{AG - AC}{AG - AE} = \frac{CG}{GE}$$

$$\text{অর্থাৎ } \frac{\text{ফেনলীয় দ্রবণের মোট পরিমাণ}}{\text{জলীয় দ্রবণের মোট পরিমাণ}} = \frac{CG}{GE} \quad \dots \dots \dots (1)$$

এখানে যদিও (1) সমীকরণের সাহায্যে একটি বিশেষ সংযুক্তির (50 ভর % ফেনল) জল G বিন্দুতে অনুবন্ধ দ্রবণ দুটির অনুপাত দেখানো হলো। এইরূপ অনুপাত CE এর যে কোন বিন্দু H এর জন্যই সত্য। এবং খুব সহজে তা আমরা লিভার নিয়ম থেকে পেতে পারি। এই নিয়মানুযায়ী,

$$\frac{\text{প্রথম তরল স্তরের ভর}}{\text{দ্বিতীয় তরল স্তরের ভর}} = \frac{\text{জলে ফেনলের দ্রবণ-এর ভর}}{\text{ফেনলে জলের দ্রবণ-এর ভর}} = \frac{HE}{CH} \quad \dots \dots \dots (2) \text{ এখন উষ্ণতা}$$

বাড়ার সাথে Z বিন্দুতে দুটি অনুবন্ধ দ্রবণের সংযুক্তি এক হয়ে যায়। সুতরাং ঐ বিন্দুতে অনুবন্ধ দ্রবণ দুটিকে আর আলাদা করা যায় না। এবং জল ও ফেনল ঐ বিন্দুর ওপরের তাপমাত্রায় সম্পূর্ণ

মিশ্রণযোগ্য হয়। ওপরোক্ত আলোচনা থেকে এটা পরিস্কার যে তাপমাত্রা-সংযুক্তি সেখের সর্বোচ্চ বিন্দু  $T_c$  এর ওপরের যে কোন তাপমাত্রায় দুটি তরল সমষ্টি সংযুক্তিতে মিশ্রণযোগ্য হয়। যে তাপমাত্রার ওপরে আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলদ্বয় যে কোন সংযুক্তিতে পরস্পর সম্পূর্ণভাবে মিশেযায়, তাকে সিস্টেমের উচ্চতর ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতা (Upper consolute temperature  $T_u$ ) বা উচ্চতর ত্রাস্তি দ্রবণ উষ্ণতা (upper critical solution temperature UCST) বলে। দুটি দশাৰ সাম্য সহাবস্থানের জন্য প্রয়োজনীয় উষ্ণতার উর্ধসীমাকে নির্দেশ করে বলেই, এখানকার এই ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতার আগে কথাটি উচ্চারিত হয়। ফেনল জল সিস্টেমের ক্ষেত্রে এই উষ্ণতা (UCST) 339.75K। এই উষ্ণতায় মিশ্রণের সংযুক্তি AD বা 33 ভর % ফেনল। অবশ্যই এই উপাসনমূহ (Data) অ্যাটমোফেয়ার চাপে। সবুজ দ্রবণ উষ্ণতা ও এই উষ্ণতায় মিশ্রণের সংযুক্তি সিস্টেমের চাপের সাথে পরিবর্তিত হয়।

### 2.2.2 নিম্নতর ত্রাস্তি বিলিয়ন (বা ত্রাস্তি দ্রবণ) উষ্ণতা বিশিষ্ট তরলজোড়

প্রক্তিতে কয়েকটি তরলজোড় আছে — যেমন ট্রাইইথাইল অ্যামিন-জল ডাইইথাইল অ্যামিন-জল ইত্যাদি—যাদের ক্ষেত্রে তরল দ্বয়ের পারস্পরিক দ্রাব্যতা তাপমাত্রা বাড়ার সাথে করে। অর্থাৎ উষ্ণতা ক্ষমালে পারস্পরিক দ্রাব্যতা বাড়ে। এর কারণ এদের ক্ষেত্রে কম উষ্ণতায় দুটি তরলের অণু মিলিত হ'য়ে এক দুর্বল জটিল যৌগ (complex) তৈরী করে, যা তাদের পারস্পরিক দ্রাব্যতা বাড়াতে সাহায্য করে। উচ্চ উষ্ণতায় জটিল যৌগটি ভেঙে যায় এবং তিনি ধরনের অণুগুলি আলাদা আলাদা ভাবে নিজেদের মধ্যে জোটবদ্ধ হ'য়ে (swarm) তাপীয় গতি-জনিত সাঁতারে অংশগ্রহণ করে। তাই উচ্চ উষ্ণতায় দুটির দশার সৃষ্টি হয়। ট্রাইইথাইল অ্যামিন ও জলের পারস্পরিক দ্রাব্যতা কিভাবে উষ্ণতার সহিত পরিবর্তিত হয়, তা চিত্র 2.2 তে দেখান হয়েছে। 291.5K এর ওপরের যে কোন উষ্ণতায় ট্রাইইথাইল অ্যামিন (TA) ও জল ঝাঁকালে, যদি তাদের সংযুক্তি ও উষ্ণতা ACBED অঞ্চলের মধ্যে পড়ে তবে দুটি তরলের সৃষ্টি হ'বে। আর যদি কোন সংযুক্তি ও তাপমাত্রা ACBED এর বাইরে পড়ে তবে TA ও জলের একটি সমস্ত মিশ্রণ পাওয়া যাবে। ACBED এর মধ্যে CE হলো টাই রেখা। সিস্টেমের কোন অবস্থায় সংযুক্তি ও তাপমাত্রা যদি এমন হয় যে তাকে অসমস্ত অবস্থার H বিন্দু ধারা প্রকাশ করা যায়, তবে ক্ষেত্রে H বিন্দু দিয়ে X অক্ষের সমান্তরাল CHE টাই রেখা' টেনে দুটি তরলস্তরের আপেক্ষিক ভর লিভার নিয়মানুযায়ী পেতে পারি। লিভার নিয়মানুযায়ী এক্ষেত্রে

$$\frac{\text{প্রথম তরল স্তরের ভর}}{\text{দ্বিতীয় তরল স্তরের ভর}} = \frac{\text{জলে TA এর দ্রবণের ভর}}{\text{TA তে জলের দ্রবণের ভর}} = \frac{HE}{CH} \quad \dots\dots (2)$$

এই সিস্টেমে 291.5K এর নিচের যে কোন তাপমাত্রাতেই TA ও জল যে কোন সংযুক্তিতেই সম্পূর্ণভাবে মিশ্রণযোগ্য হয়। তাই এই উষ্ণতাকে TA-জল সিস্টেমের নিম্নতর ত্রাস্তি বিলিয়ন বা নিম্নতর সবুজ দ্রবণ উষ্ণতা (Lower consolute temperature,  $T_{LC}$  or Lower critical solution temperature, LCST) বলা হয়।

### 2.2.3 উচ্চতর ও নিম্নতর উচ্চ ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতা বিশিষ্ট তরলজোড়

আবার কোন কোন সিস্টেমে উচ্চর ও নিম্নতর উচ্চ ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতাই দেখা যায়। তার কারণ কোন কোন সংযুক্তিতে  $T_{LC}$  বা LCST এর ওপরের উষ্ণতায় দুর্বল জটিলযৌগ ভেঙে যায়। ফলে

দুটি তরলস্তরের সৃষ্টি হয়। এরপর উচ্চ উষ্ণতার প্রবল তাপীয় গতি মিশ্রণটিকে সমস্তু করে—ঠিক যেভাবে T<sub>uc</sub> বা UCST এর উপরের উষ্ণতায় সাধারণ আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের সমস্তু মিশ্রণ হয়। এই ধরনের তরলজোড়ের উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হলো নিকোটিন ও জল যাদের পারস্পরিক দ্রাব্যতা উষ্ণতার সাথে কিন্তু পরিবর্তিত হয় তা দ্রাব্যতা লেখচিত্র 2.3 তে দেখান হয়েছে। দেখা যাচ্ছে এই তরলজোড়টি 334K এর নীচে এবং 483K এর উপরে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য। সুতরাং এই দুটি উষ্ণতা যথাক্রমে তরলজোড়টির নিম্নতর ও উচ্চতর ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতা ABCDA -মেরা ক্ষেত্রের মধ্যে তরলদুটি কেবলমাত্র আংশিক মিশ্রণযোগ্য। কিন্তু এর বাইরে তারা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য। উচ্চতর ও নিম্নতর ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতার সংযুক্তি একই অর্থাৎ 34 ডর % নিকোটিন। এই সিস্টেমটি সম্পর্কে একটি অভিনব তথ্য হ'ল এর ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতা দুটির ওপরে চাপের প্রভাব। চাপ বাড়াতে থাকলে উচ্চতর ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতা কমতে থাকে এবং নিম্নতর উষ্ণতা বাড়তে থাকে। ফলে আবঙ্ক দ্রাব্যতা-লেখচির ক্ষেত্রফল অন্মশঃ হ্রাস পেতে থাকে এবং কোন এক উচ্চচাপে তা সম্পূর্ণ লোপ পায়। এই অবহায় তরল দুটি যে কোন তাপমাত্রায় যে কোন পরিমাণে সম্পূর্ণ মিশ্রণীয়। সারণী 2.1 এ কিছু তরলজোড়ের ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতা দেখান হয়েছে। দুটি সংষ্টক (component) কে A ও B দ্বারা এখানে প্রকাশ করা হয়েছে।

সারণী 2.1 কিছু তরলজোড়ের ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতা।

তরলজোড়ের প্রকৃতি	সংষ্টটন			ত্রাস্তি বিলিয়ন উষ্ণতা/K
	A	B	উচ্চতর (Upper)	নিম্নতর (Lower)
উচ্চতর ত্রাস্তি বিলিয়ন তাপমাত্রা বিশিষ্ট তরলজোড়	জল	ফেনল	338.8	—
	মিথানল	কার্বন ডাই সালফাইড	323.5	—
	অ্যানিলিন	হেক্সেন	336.6	—
	অ্যাসিটিক অ্যাসিড	সাইক্লোহেক্সেন	277.0	—
নিম্নতর ত্রাস্তি বিলিয়ন তাপমাত্রা বিশিষ্ট তরলজোড়	জল	ডাই ইথাইল অ্যামিন	—	316.0
	জল	ট্রাই ইথাইল অ্যামিন	—	291.5
উভয় ত্রাস্তি বিলিয়ন তাপমাত্রা বিশিষ্ট তরলজোড়	জল	নিকোটিন	483	334
	জল	মিথাইল ইথাইল কিটোন	406	267
	প্রিমারল	m- টলুইডিন	393	280
	β পিকোলিন	জল	426	322

## 2.3 অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়

আগের অধ্যায়ে আমরা আধিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের কথা পড়েছি। এই অধ্যায়ে আমরা সম্পূর্ণ অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের সম্বন্ধে আলোচনা করবো। অবশ্য এটা মনে রাখা দরকার যে, যে কোন পদার্থই অন্য পদার্থে কিছুটা পরিমাণে দ্রবীভূত হ'তে পারে। কিন্তু দ্রাব্যতা খুব কম হ'লে, আমরা পদার্থটিকে অদ্রাব্য বা সম্পূর্ণভাবে অমিশ্রণযোগ্য বলে থাকি।

রাউণ্টের সূত্রানুযায়ী নির্দিষ্ট উষ্ণতায় অন্য পদার্থের উপস্থিতিতে তরলের বাস্পচাপ কমে যদি পদার্থটি তরলে দ্রবীভূত হয়—অন্যথায় তরল (i) এর বাস্পচাপ বহিঃস্থ পদার্থটির দ্বারা প্রভাবিত হয় না। এবং তরলের বাস্পচাপ তার বিশুद্ধ অবস্থার বাস্পচাপ ( $p^{\circ}$ ) এর সমান হয়। অতএব যখন অমিশ্রণযোগ্য তরলদ্বয় A ও B মেশানো হয়, যেহেতু মিশ্রিত তরলের ওপরের বাস্পে সাম্যাবস্থায় A ও B দুটি পদার্থের অণুই উপস্থিত থাকে, মিশ্রণের সমগ্র বাস্পচাপ P ঐ দুটি তরলের ঐ নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাস্পচাপ দ্বয়ের ( $P_A^{\circ}$  ও  $P_B^{\circ}$ ) যোগফলের সমান হ'বে। অর্থাৎ  $P = P_A^{\circ} + P_B^{\circ}$  .....(3) এই বাস্পচাপগুলি কখনই দুটি তরলের পারস্পরিক পরিমাণের ওপর নির্ভরশীল হ'বে না। কিন্তু উষ্ণতার ওপর নির্ভরশীল হ'বে। এখন মিশ্রিত বাস্পদ্বয় আদর্শ ব্যবহার করলে ডালট নিয়মানুযায়ী

$$P_A^{\circ} = X_A p = \frac{n_A}{n_A + n_B} p \text{ এবং } P_B^{\circ} = X_B p = \frac{n_B}{n_A + n_B} p$$

যেখানে  $X_A$  ও  $X_B$  এবং  $n_A$  ও  $n_B$  বাস্পদ্বয় A ও B এর যথাক্রমে মোলভগ্নাংশ ও মোলসংখ্যা কে বোঝায়।

$$\therefore P_A^{\circ} / P_B^{\circ} = n_A / n_B \dots \dots \dots (4)$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায়  $P_A^{\circ}$  এবং  $P_B^{\circ}$  নির্দিষ্ট। সুতরাং  $2.04$  অনুযায়ী  $n_A / n_B$  ও নির্দিষ্ট। অর্থাৎ নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাস্পদ্বয়ের সংযুক্তি নির্দিষ্ট। এখন আমরা জানি সিস্টেমের বাস্পচাপ যখন বহিঃস্থ চাপের অর্থাৎ সাধারণ অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপের সমান হয়, তখন তার স্ফুটন হয়। সুতরাং অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়কে উচ্চল্প করলে যখন সিস্টেমটি এমন এক উষ্ণতায় (T) পৌঁছবে যাতে  $P_A^{\circ} + P_B^{\circ} = 1$  অ্যাটমোস্ফেয়ার, তখন সিস্টেমটির স্ফুটন হবে। যেহেতু তরলজোড়ের মোট বাস্পচাপ (P) তরল দুটির বাস্পচাপদ্বয়ের ( $P_A^{\circ}$  ও  $P_B^{\circ}$ ) সমষ্টির সমান। সুতরাং তরলজোড়ের যে কোন একটির বাস্পচাপ ঐ উষ্ণতায় সিস্টেমটির মোট বাস্পচাপের চেয়ে কম হ'বে। অর্থাৎ তরলজোড়ের স্ফুটন হবে তরল দুটির স্ফুটনাংকের চেয়ে কম উষ্ণতায়। স্ফুটনের সময় তরলদুটির বাস্পচাপ নির্দিষ্ট হওয়ায়, সমগ্র বাস্পে সংযুক্তিও নির্দিষ্ট। কাজেকাজেই পাতিত তরলের সংযুক্তিও হবে নির্দিষ্ট।

এখন পাতিত অংশে দুটি তরলের পরিমাণ  $w_A$  ও  $w_B$  হলে, সিস্টেমের স্ফুটনাংকে বাস্পদ্বয়েও দুটি তরলের ভর অনুপাত হবে  $w_A / w_B$ । এখন A ও B তরলদুটির আপেক্ষিক আণবিক ভর যথাক্রমে  $M_A$  ও  $M_B$  হলে এবং বাস্পদ্বয় তাদের ভরের পরিমাণ যথাক্রমে  $W'_A$  ও  $W'_B$  হলে  $w_A / w_B = W'_A / W'_B$  এবং

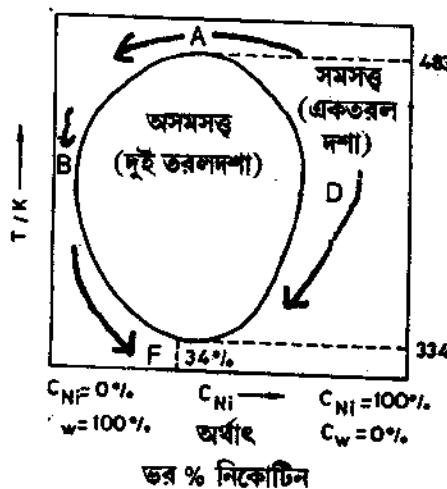
$$n_A = w_A' / M_A \text{ এবং } n_B = w_B' / M_B$$

সূতরাং 2.04 সমীকরণ হতে পাই

$$\frac{p^o_A}{p^o_B} = \frac{\frac{w_A'}{M_A}}{\frac{w_B'}{M_B}} = \frac{w_A M_B}{w_B M_A}$$

$$\text{বা } \frac{w_A}{w_B} = \frac{p^o_A M_A}{p^o_B M_B} \dots\dots\dots (5)$$

সূতরাং তরলদুটির আপেক্ষিক মোলার বা আগবিক ভর ও তরলজোড়ের স্ফুটনাকে A ও B এর বাস্পচাপ জানা থাকলে পাতিত অংশে তরলদুটির ভর অনুপাত জানা যাব।



চিত্র ২.৩

### 2.3.1 স্টীম পাতন (steam distillation)

ওপরোক্ত আলোচনা থেকে আমরা বুঝলাম যে অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় উভয় তরলের স্ফুটনাকের তুলনায় কম উষ্ণতায় ফোটে। এই সত্যকে কাজে লাগিয়ে জলের সাথে অমিশ্রণযোগ্য ও উচ্চ স্ফুটনাক বিশিষ্ট জৈব তরলকে এক বিশেষ পাতন পদ্ধতিতে শুল্ক করা হয়। এই পাতন-পদ্ধতিকে স্টীম পাতন বলে। এই পদ্ধতিতে কার্যকরী ভাবে শোধন করতে গেলে অশোধিত (impure) পদার্থ।

- নিশ্চয়ই জলের সাথে অমিশ্রণযোগ্য হবে।
- নিশ্চয়ই 373 K অর্ধাং জলের স্ফুটনাকে বিয়োজিত বা ভঙ্গ (decompose) হবে না।
- নিশ্চয়ই 373K তে 1 অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপের থেকে অপেক্ষাকৃত কম বাস্পচাপের হবে।
- নিশ্চয়ই অনুধায়ী ভেজাল বা অশুল্ক পদার্থ (impurity) ধারণ করে থাকবে। উদ্বায়ী অশুল্ক পদার্থ ধারণ করে থাকবে না।

উদাহরণস্বরূপ আয়োডোবেঞ্জিনের স্টীম পাতন বিবেচনা করা যাক। আয়োডোবেঞ্জিনের শ্ফুটনাক 461K, জলের শ্ফুটনাক 373 K স্টীমের সাথে বাস্পীভূত হবার অর্থাৎ স্টীম পাতনের উষ্ণতা 371K। এই উষ্ণতায় জলের বাস্পচাপ  $9.4925 \times 10^4$  Pascal এবং আয়োডোবেঞ্জিনের বাস্পচাপ  $0.6399 \times 10^4$  Pascal। আয়োডোবেঞ্জিনের আণবিক গুরুত্ব 204 এবং জলের 18 বলে

$$\frac{w_{C_6H_5I}}{w_{H_2O}} = \frac{P^o_{C_6H_5I} M_{C_6H_5I}}{P^o_{H_2O}} = \frac{0.6399 \times 10^4 Pa \times 204}{9.4925 \times 10^4 Pa \times 18} = 0.764$$

অর্থাৎ প্রতি Kg জলের সঙ্গে 0.764 Kg আয়োডোবেঞ্জিন পাতিত হ'বে। বিপরীতভাবে বলা যায় পাতিত তরলের ভর অনুপাত নির্ণয় করা হলে আয়োডোবেঞ্জিনের মোলার ভর জানা যাবে। এবার স্টীম পাতনের সাহায্যে একটি জৈব তরলকে পরিশোধিত করার প্রক্রিয়া আলোচনা করা যাক। এর জন্য যে যন্ত্র (apparatus) ব্যবহার করা হয়, তা চিত্র 2.6 তে দেখান হয়েছে। অশোধিত জৈব তরলকে একটি গোলকল ফ্লাক্সে (A তে) নিয়ে তাতে কিছুটা জল যোগ করা হয়। ফ্লাক্সটি এমন বক্রভাবে রাখা হয় যাতে ফ্লাক্স থেকে কোন অশোধিত তরল চলকে বাস্পকে তরলীভূত করার যন্ত্র যথা শীতক বা কনডেন্সারে (C-তে) আসতে না পারে। ফ্লাক্স A কে একটি বালির বিছানায় রেখে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করা হয়। এরপর জলীয় বাস্প বা স্টীম (steam) ফ্লাক্স B থেকে A এর তরলের ভেতর দিয়ে বুদবুদ আকারে চালনা করা হয়। এরফলে জৈব তরলটি বাস্পীভূত হয় এবং জৈব তরলের বাস্প জলীয় বাস্পের সাথে মিশে কনডেন্সার বা শীতক C তে পৌঁছায়। এই স্টীম মিশ্রিত জৈব বাস্প C তে ঠাণ্ডা হ'য়ে অবশেষে F ফ্লাক্সে ঝুঁমা হয়। F-তে জল ও প্রায় বিশুদ্ধ জৈব তরলের দুটি স্তর জমে। এরপর পৃথকীকরণ ফালেজের সাহায্যে তরলটিকে খুব সহজেই পরস্পরের থেকে পৃথক করা হয়।

এবার একটি উদাহরণ দিয়ে সমীকরণ (5) এর ব্যবহার দেখা যাক :-

### উদাহরণ :-

জৈব তরল A জলের সাথে একটি সম্পূর্ণ অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় সৃষ্টি করে। বহিঃস্থ  $1.0133 \times 10^5$  Pa চাপে ঐ তরলজোড় 362K তাপমাত্রায় পাতিত হয়। ঐ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জলের বাস্পচাপ  $6.7474 \times 10^4$  Pa। যদি পাতিত তরলে 20 ভর % জল থাকে তবে A এর আপেক্ষিক মোলার ভর বার করুন।

**সমাধান :-** মনে করা যাক 362K উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জল ও বিশুদ্ধ জৈব তরলটির বাস্পচাপ যথাক্রমে  $P^o_{H_2O}$  এবং  $P^o_A$ ।  $1.0133$  Pa সমগ্র চাপে তরলমিশ্রণটি ফোটে।

$$P^o_{H_2O} + P^o_A = 1.0133 \times 10^5 Pa$$

$$\text{এখন পাতনের উষ্ণতায় } P^o_{H_2O} = 6.7474 \times 10^4 Pa$$

$$\text{সুতরাং } P^o_A = (1.0133 \times 10^5 - 6.7474 \times 10^4) Pa$$

$$= 3.3856 \times 10^4 Pa$$

এখন সমীকরণ 2.05 কে ব্যবহার করে পাই,

$$\frac{W_A}{W_{H_2O}} = \frac{P_A \times M_A}{P_{H_2O} \times M_{H_2O}}$$

কিন্তু ভর হিসাবে পাতিত অংশের 20% জল। সূতরাং আমরা লিখতে পারি,

$$\frac{80}{20} = \frac{3.3856 \times 10^4 P_i \times M_A}{6.7474 \times 10^4 p_i \times 0.018 \text{ Kg mol}^{-1}}$$

$$\therefore M_A = \frac{4 \times 6.7474}{3.3856} \times 0.018 \text{ Kg mol}^{-1} = 0.1435 \text{ Kg mol}^{-1}$$

সূতরাং A-র আপেক্ষিক মোলার ভর = 143.5

আস্তরামীক্ষার প্রশ্ন :- 5 কোন অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় তাদের তরলদুটির স্ফুটনাক থেকে কম উষ্ণতায় ফোটে ?

## 2.4 নার্নস্টের বন্টনসূত্র বা পার্টিশন সূত্র (Nernst's distribution or partition law) ও সূত্রের তাপগতির উপপাদন

এই অধ্যায়ে আমরা একটি সম্পূর্ণ বা প্রায় অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের মধ্যে দুটি তরলেই দ্রবীভূত হয়, এমন কোন সাধারণ দ্রাব যোগ করলে, দ্রাবটি দুটি তরলে কিভাবে বণ্টিত হবে, তা আলোচনা করবো। ধরুন একটি প্রায় অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় জল ( $H_2O$ ) ও কার্বন টেট্রা ক্লোরাইড ( $CCl_4$ ) নেওয়া হলো। এখন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এতে একটি সাধারণ দ্রাব যথা আয়োডিন যোগ করলে, আয়োডিন জল ও  $CCl_4$  এর দুটি পথকস্তরে বণ্টিত হ'বে। এখন সাম্যাবস্থায় জল ও  $CCl_4$  এ আয়োডিনের গাঢ়ত্ব  $C_1$  ও  $C_{II}$  হলে দেখা যায়  $C_1/C_{II} = K_D$ , যেখানে নির্দিষ্ট উষ্ণতায়  $K_D$  একটি ধ্রুবক।

যদি আরো কিছুটা আয়োডিন ঐ তরলজোড়ের সিস্টেমে যোগ করা হয় এবং আয়োডিন তরলস্থায়ে সম্পূর্ণভাবে দ্রবীভূত হয়ে যায়, আয়োডিন পুনরায় নতুন করে দুটি স্তরের মধ্যে বণ্টিত হবে। এখন দুটি স্তরেই আয়োডিনের গাঢ়ত্ব আগের তুলনায় বাঢ়বে। এখন এই নতুন গাঢ়ত্বয় যথাক্রমে  $C'_1$  ও  $C'_{II}$  হলে  $C'_1 > C_1$  এবং  $C'_{II} > C_{II}$  কিন্তু ঐ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়  $C'_1 / C'_{II} = C_1 / C_{II} = K_D$ .....(6)

এই ধরনের ঘটনা সমস্ত প্রায় অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় যথা জল-বেঞ্জিন, জল-ইথার, জল-ক্লোরোফর্ম, জল-সাইক্লোহেক্সেন, জল-অ্যালকেন, ইথানল-অ্যালকোন ইত্যাদির ক্ষেত্রেই ঘটে। আবার আয়োডিন ভিন্ন অন্য সাধারণ দ্রাব যথা মারকিউরিক ক্রোমাইড, অঙ্গালিক অ্যাসিড, সালফার ডাই অক্সাইড, অ্যাসিটিক অ্যাসিড, বেনজেয়িক অ্যাসিড প্রভৃতি দ্রাবের ক্ষেত্রেও ঘটে।

1872 খ্রিষ্টাব্দে এই ধরনের ঘটনা প্রথম প্রত্যক্ষ করেন এম বারথেলোট (M Barthelot)। নার্নস্টই (Nernst) প্রথম রচন যে সাধারণ দ্রাবটির অনুগুলি যখন দুটি তরলে একই আণবিক গঠনের বা

গুড়হের অর্থাৎ একই ধরনের (same molecular form or relative molar mass) হয়, তখনই কেবলমাত্র নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রাবকির দুই তরলে গাঢ়হের অনুপাত প্রদর্শক হয়। সুস্থরাং নার্মস্টের বশ্টন সূত্র বা পার্টিশন সূত্রকে এভাবে বলা যায় : যখন কোন সাধারণ দ্রাব (i) দুটি অভিশালযোগ্য তরলজোড় (যথা A ও B) এর মধ্যে বণ্টিত হয়, তখন সাম্যাবস্থায় ঐ তরলদুটিতে সাধারণ দ্রাবকির একই আণবিক রূপের গাঢ়হের অনুপাত নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সর্বদা প্রদর্শক হয়।

$$\text{আণবিকভাবে প্রদর্শক } K_D = \frac{\text{দ্রাবক তরল A তে i এর নির্দিষ্ট আণবিক রূপের গাঢ়হ}}{\text{দ্রাবক তরল B তে i এর ঐ নির্দিষ্ট আণবিক রূপের গাঢ়হ}}$$

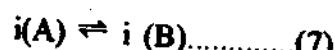
প্রদর্শক  $K_D$  কে দ্রাবক A ও B এর মধ্যের দ্রাব (i) এর বশ্টন গুণাঙ্ক (distribution co-efficient) বা পার্টিশন গুণাঙ্ক (partition co-efficient) বলে। এটা • দ্রাবের প্রকৃতি • দ্রাবকের প্রকৃতি ও • উষ্ণতার ওপর নির্ভর করে। সারণী 2.2 থেকে দেখা যাবে যে K এর মান কেবলমাত্র লঘু প্রবণেই প্রদর্শক। পার্টিশন বাড়ার সঙ্গে সঙ্গেই এই মান কম-বেশি পরিবর্তিত হতে থাকে।

সারণী 2 দুটি দ্রাবের দুটি ভিন্ন তরলজোড়ে বশ্টন ও বশ্টন গুণাঙ্ক

$\text{CCl}_4 - \text{জল } I_2 (298\text{K})$			$\text{CS}_2 - \text{জল } I_2 (291 \text{ K})$		
$\text{CCl}_4$ তে $I_2$ এর গাঢ়হ $C_1 / \text{mol dm}^{-3}$	$\text{জল } I_2$ এর গাঢ়হ $C_2 / \text{mol dm}^{-3}$	$K_p$ $= C_1 / C_2$ $\times 10^4$	$\text{CS}_2$ তে $I_2$ এর গাঢ়হ $C_1 / \text{gm mol}^{-1}$	$\text{জল } I_2$ এর গাঢ়হ $10^4 C_2 / \text{gm mol}^{-1}$	$K =$ $C_1 / C_2$
0.01	1.175	85.1	0.174	4.1	420
0.02	2.350	85.1	0.129	3.2	400
0.04	4.695	85.2	0.066	1.6	410
0.06	7.023	85.4	0.041	1.0	410
0.08	9.302	86.0			
0.10	11.429	87.5			

### বশ্টনসূত্রের তাপগতিক উপপাদন (Thermodynamic derivation of distribution law)

যখন কোন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ( $T$ ) i দ্রাব A ও B দুটি দ্রাবকের মধ্যে বণ্টিত থাকে, তখন সেই সাম্যাবস্থাকে এইভাবে অকাশ করা যায় :



এখন তাপগতিক নিয়মানুসারে সাম্যাবস্থায় i দ্রাবের রাসায়নিক বিভব দুটি দ্রাবক A ও B তে সমান হবে। অর্থাৎ সাম্যাবস্থায়  $\mu_i(A) = \mu_i(B)$ । এখন আমরা জানি  $\mu_i(A) = \mu_i(A) + RTma_i(A)$  এবং  $\mu_i(B) = \mu_i(B) + RTmb_i(B)$

যেখানে  $\mu_i(A)$  এবং  $\mu_i(B)$  হলো যথাক্রমে A ও B দ্রাবকে ; দ্রাবের একক সক্রিয়তা<sup>১</sup>য় প্রমাণ রাসায়নিক বিভব (standard chemical potentials at unit activities) এবং  $a_i(A)$  ও  $a_i(B)$  হলো যথাক্রমে A ও B দ্রাবকে ; দ্রাবের সক্রিয়তা (activity)

$$\therefore \mu_i(A) + RT\mu a_i(A) = \mu_i(B) + RT\ln a_i(B)$$

$$\text{অথবা } RT \ln [a_i(A) / a_i(B)] = m_i(B) - m_i(A)$$

$$\therefore K_0 = \frac{C(A)f(A)}{C(B)f(B)} \quad \dots \dots \dots (9)$$

দ্রবণ দুটি যথেষ্ট লঘু হ'লে দ্রাবের অণুগুলি পরম্পরার থেকে অনেক দূরে থাকে। ফলে দ্রবণে দ্রাবের অণুগুলি মধ্যেকার মিথস্ক্রিয়া সম্ভব হয় না। এরফলে আবার দ্রাব অণুগুলির মধ্যেকার আঙ্গুঃআণবিক মিথস্ক্রিয়া জনিত সত্ত্বিয়তা গুণাংকের মান, দুটি দ্রবণেই হবে এক (i) অর্থাৎ  $f(A) = f(B) = 1$  হবে।

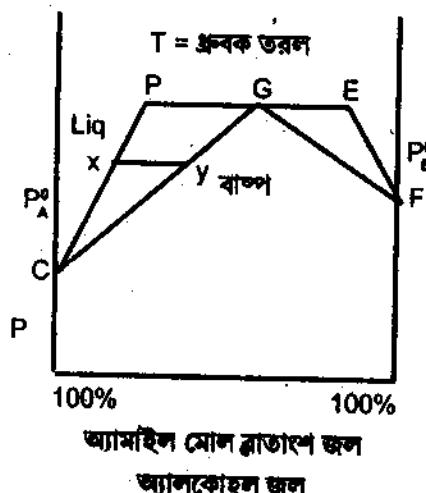
∴ তখন সমীকরণ (9) সমীকরণ (6) এ পরিণত হবে।

କାଜେକାଜେଇ ଦେଖା ଯାଚେ (୧) ପରୀକ୍ଷାଲକ୍ଷ ଫଳେର ମତି ତାପଗତିକ ଶିଯମାନୁସାରେ ଓ ନାର୍ନ୍‌ସ୍ଟେର ବନ୍ଟନ ଗୁଣାଂକ ବା ପାର୍ଟିଶନ ଗୁଣାଂକ କେବଳମାତ୍ର ଲୟୁ ଦ୍ରବଣେଇ ହ୍ରବକ ହବେ । ଅର୍ଥାତ୍ ଏହି ବନ୍ଟନସ୍ତ୍ର କେବଳମାତ୍ର ଲୟୁ ଦ୍ରବଣେଇ ପ୍ରଯୋଜା ।

(2) বন্টনসূত্রের প্রয়োগের আর একটি আবশ্যিকতা বা শর্ত হল দুটি দ্রাবকের অমিশ্রণ যোগ্যতার অপরিবর্তনীয়তা। সাধারণ দ্রাবের উপস্থিতিতে দুটি প্রায় অমিশ্রণযোগ্য তরলের মিশ্রণযোগ্যতার পরিবর্তন হ'লৈ পারে। সেক্ষেত্রে দ্রাবের বিভিন্ন গাঢ়ত্বে অমিশ্রণযোগ্য তরলস্তর দুটি কিছুটা মিশ্রণযোগ্য হয়ে যাওয়ায় তরলস্তর দুটিতে দ্রাবের গাঢ়ত্বের অনুপাত কখনও প্রক্রিয়া হবে না। সুতরাং সেক্ষেত্রে নার্মস্টের বন্টন সত্ত্বে খাটবে না।

(3) ব্যন্তিসূত্র প্রয়োগের প্রধান অপরিহার্য শর্ত নার্মস্টের সুত্রের মাধ্যমে আগেই বিবৃত হয়েছে। সাধারণ দ্রাবটি দুটি তরলস্তরের কেনচিত্তেই সংগুণিত (associated) বা বিবেজিত (dissociated) না হলে দ্রাবটি দুটি তরলস্তরেই একই আণবিক প্রকৃতিতে থাকবে। সেক্ষেত্রে দুটি তরলস্তরে সাধারণ দ্রাবটির সমগ্র বৈশ্রেষিক (analytical) গাঢ়ত্বের অনুপাতই হবে  $K_D$  কিন্তু দ্রাবটি যদি অঙ্গতঃ একটিমাত্র তরলের সংগুণিত বা বিবেজিত হয়, তবে ঐ তরলে দ্রাবটির সমগ্র বৈশ্রেষিক গাঢ়ত্ব এবং ঐ তরলে তরলস্তর দুটিতে উপস্থিত দ্রাবটির সাধারণ (common) নির্দিষ্ট আণবিক রূপটির গাঢ়ত্ব একই হবে না। এক্ষেত্রে বৈশ্রেষিক গাঢ়ত্ব থেকে ভ্রবণে নির্দিষ্ট আণবিক রূপটির গাঢ়ত্ব বার করতে পারলেই সেই ভ্রবণের অণ্টির

দুটি তরলে বস্টন গুণাংক পাওয়া যায়। এর জন্য অবশ্যই সিস্টেমে সাধারণ দ্রাবটির সংশোধন বা বিয়োজন সাম্যাবস্থা জানা প্রয়োজন। এবার বিয়োজন ও সংশোধনের বিশেষ ক্ষেত্রগুলি একটু বিশদভাবে আলোচনা করা যাক।

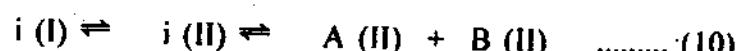


চিত্র 2.4

### 2.4.1 কেবলমাত্র একটি দশায় বিয়োজিত দ্রাবের ক্ষেত্রে বস্টনসূত্র

(Distribution law for a solute dissociated only in a single phase/solvent)

মনে করা যাক একটি সাধারণ দ্রাব i নেওয়া হলো। যে দ্রাবটি দশা বা তরলস্তর। এ অবিয়োজিত রূপে থাকে। পরম্পরাগত দশা বা তরলস্তর II। এ বিয়োজিত হয়ে A ও B তৈরী করে। যদি তরলস্তর বা দশা II এ i-এর সমগ্র গাঢ়ত্ব হয়  $C_{ii}$  এবং বিয়োজন মাত্রা গুণাংক (degree of dissociation) হয়  $\alpha$  তবে আমরা এই সাম্যাবস্থাকে নিম্নলিখিতরূপে প্রকাশ করতে পারি :



সূতরাং বিতীয় তরলস্তর II তে অবিয়োজিত i অণুর গাঢ়ত্ব  $C_{ii}(1 - \alpha)$ । সূতরাং এখানে বস্টন সূত্রানুসারে  $C_i / C_{ii}$  অর্থাৎ দুটি তরলস্তরের। এর সমগ্র গাঢ়ত্বের অনুপাত প্রম্বক নয়। এখানে বস্টন গুণাংক (Distribution coefficient) হ'ল

$$\text{প্রম্বক } K_D = \frac{\text{তরলস্তর I এ i এর গাঢ়ত্ব}}{\text{তরলস্তর II এ আবোজিত i এর গাঢ়ত্ব}} = \frac{C_i}{C_{ii}(1 - \alpha)} \quad \dots\dots \quad (11)$$

সুতরাং নির্দিষ্ট উৎপত্তায় বন্টন গুণাংক  $K_D$  জানা থাকলে বিভিন্ন গাঢ়ত্বে বিয়োজন মাত্রা গুণাংক জানা যাবে। আবার বিয়োজন মাত্রা গুণাংক জানা থাকলে রাসায়নিক সাম্যাবস্থা (Chemical equilibrium) র ধারণা থেকে বলা যায় সাম্য প্রবক (equilibrium constant) জানা যাবে। এই ধরনের ঘটনার উদাহরণ হ'ল অক্সালিক আসিডের জল ও ইথারে বন্টন। সেখানে অক্সালিক আসিড শুধুমাত্র জলে বিয়োজিত হয়। সমীকরণ 2.11 কে কেবলমাত্র এক দশায় বিয়োজিত দ্রাবের ক্ষেত্রে বন্টনসূত্র বলা যেতে পারে।

### উদাহরণ 2

একটি একক্ষারীয় (monobasic) জৈব আসিড জল ও বেঞ্জিনে বিশিত হয়ে সাম্যাবস্থায় থাকলে দেখা গেল জল ও বেঞ্জিনে তার বৈপ্লেশিক (analytical) বা সমগ্র (total) গাঢ়ত্ব যথাক্রমে  $0.70 \times 10^{-2}$   $\text{Kg dm}^{-3}$  ও  $1.40 \times 10^{-3}$   $\text{Kg dm}^{-3}$ । যদি আসিডটির বেঞ্জিন ও জলের মধ্যে বন্টন গুণাংক হয় 0.25, তবে জলে আসিডটির বিয়োজন মাত্রা গুণাংক (degree of dissociation) বার করুন। ধরণ আসিডটি জৈব আসিডে কোন আণবিক রূপের (molecular state) বদল করে না।

#### সমাধান

এক ক্ষারীয় জৈব আসিড (HA) সিস্টেমে যে দুটি সাম্যাবস্থার সঙ্গে যুক্ত তা হ'ল [HA (বেঞ্জিন)]  $\rightleftharpoons$  HA (জল)  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup> (জল) + A<sup>-</sup> (জল) সুতরাং সাম্যাবস্থায় জলে আসিডটির বিয়োজন মাত্রা গুণাংক  $\alpha$  হলে এবং জলে HA এর বৈপ্লেশিক (বা সমগ্র) গাঢ়ত্ব  $C_{\text{HA(পুরুষ)}}^{\text{পুরুষ}}$  হলে, সাম্যাবস্থায় জলে H<sup>+</sup> আয়নের গাঢ়ত্ব,  $C_{\text{H}^+}^{\text{পুরুষ}} = \alpha C_{\text{HA(পুরুষ)}}$ , একইভাবে জলে A<sup>-</sup> আয়নের গাঢ়ত্ব  $C_{\text{A}^-}^{\text{পুরুষ}} = \alpha C_{\text{HA(পুরুষ)}}$  এবং জলে অবিয়োজিত HA এর গাঢ়ত্ব  $C_{\text{HA(জল)}}^{\text{জল}} = (1 - \alpha) C_{\text{HA(পুরুষ)}}$  এখন বেঞ্জিনে HA এর গাঢ়ত্ব  $C_{\text{HA}}^{\text{বেঞ্জিন}}$  ধরা হলে,

$$\text{বন্টন গুণাংক } K_D = \frac{C_{\text{HA}}^{\text{বেঞ্জিন}}}{C_{\text{HA}}^{\text{জল}}} = \frac{C_{\text{HA}}^{\text{বেঞ্জিন}}}{(1 - \alpha) C_{\text{HA(পুরুষ)}}}$$

$$\text{অথবা } 0.25 = \frac{1.40 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}{(1 - \alpha) \times 0.70 \times 10^{-2} \text{ Kgdm}^{-3}}$$

$$\text{অথবা } 1 - \alpha = \frac{1}{0.25} = \frac{1}{5} = \frac{1}{1.25} = \frac{100}{125} = \frac{4}{5}$$

$$\text{অথবা } \alpha = 1 - \frac{4}{5} = \frac{1}{5} = 0.20$$

$\therefore$  জলে HA এর বিয়োজন মাত্রা 20%

#### 2.4.2 একদশায় সংগুনিত দ্রাবের ক্ষেত্রে বণ্টনসূত্র (Distribution law for a solute associated in one phase / solvent)

ମନେ କାର ଯାକ ସାଧାରଣ ଦ୍ରାବ ; ଦଶା ବା ତରଳତାର । ଏର ବିଯୋଜିତ ବା ସଂଶୁଦ୍ଧିତ ହ୍ୟ ନା । ଧରା ଯାକ ଦଶା ।- ଏ ସାମ୍ଯାବନ୍ଧୀଯ । ଏର ଗାଢ଼ତ୍ତ C<sub>1</sub> । ଧରନ । ଦ୍ରାବ ଦଶା ॥ ତେ ସମୀକରଣ । 2 ଏର ଘରୋ କରେ ମଂଶୁଦ୍ଧିତ ହ୍ୟ । ଅଣୁ ତୈରି କରେ ।

সংগুনের কথা না ধরলে ধরা যাক দশা ॥ তে ; দ্বাবটির গাঢ়ত্ব  $C_{11}$ । এর অর্থ দশা ॥ তে ; এর বৈক্ষণিক বা সমগ্র গাঢ়ত্ব  $C_{11}$ । এখন যদি-সংগুন মাত্রা শুণাংক  $\alpha$  হয় অর্থাৎ  $\alpha$  উপাংশ পরিমাণ অণু-দশা ॥ এ সংগুণিত হয়ে । টৈরী করে.

সাম্যাবস্থা :  $\text{ni } (\text{II}) \Rightarrow \text{i } (\text{II})$ ..... (12)

এবং সাম্যাবস্থার গাত্তি :  $C_u(1 - \alpha) - C_s \alpha / n$

তবে সাম্যাবস্থায়  $\Pi$  তে অসংগুণিত i, এর গাঢ়ত্ব =  $C_{ii} (1 - \alpha)$  এবং সংগুণিত অণু তৈরীতে ব্যবহৃত i এর গাঢ়ত্ব =  $C_{ii} \alpha$  এখন ঘেরেতু n mol i, 1 mol সংগুণিত i তৈরী করে

সংগুণিত  $i$  পদার্থের গাঢ়ত্ব =  $C_i \alpha / n$

$$\therefore \text{বন্টন গুণাংক } K_D = \frac{\text{দশা I তে i এর গাঢ়ত্ব}}{\text{দশা II তে অসংগৃহিত i এর গাঢ়ত্ব}} \\ = C_I / C_{II} (1 - \alpha) \dots \dots \dots (1)$$

সুতরাং (13) সমীকরণ অনুযায়ী সমগ্র গাঢ়ত্ব দ্বয়  $C_1$  ও  $C_{11}$  এবং  $\alpha$  জানা থাকলে  $K_1$  বার করা যায়। আবার  $K_0$  জানা থাকলে  $\alpha$  বার করা যায়, যার থেকে পরীক্ষণে উপ্ততায় সাম্য ফ্রিক,  $K_{\text{equ}}$  জানা যায়। অণ্ডুলির সক্রিয়তার কথা না ধরলে

$$K_{\text{equ}} = \frac{C_n \alpha / n}{[C_n (1 - \alpha)]^n} \quad \dots \quad (14)$$

$$\text{অথবা } \{C_{\parallel} (1 - \alpha)\}^n = C_{\parallel} \alpha / nK_{e_{\text{cut}}}$$

$$\text{অথবা } C_{\text{II}}(1 - \alpha) = (C_{\text{II}} \alpha / n K_{\text{em}})^{1/n} \quad \dots \dots \dots (15)$$

(15) সমীকরণ থেকে  $C_{\parallel}(1 - \alpha)$  এর বদলে  $(C_{\parallel} \alpha / n K_{eq})^{1/n}$  সমীকরণ (13) এ বসিয়ে  
পাই.

$$K_D = C_1 / (C_{\text{in}} \alpha / n K_{\text{equ}})^{1/n} = (C_1 / C_{\text{in}})^{1/n} (n K_{\text{equ}} / \alpha)^{1/n}$$

এখন নির্দিষ্ট উচ্চতায় নির্দিষ্ট দ্রাব ও দ্রাবকের ক্ষেত্রে  $\eta$  ও  $K$  ফুরুক।  $\eta$  দ্রাবের বিভিন্ন শাখাগু

সরাসরি প্রবক না হলেও সর্বদাই । এর খুব কাছাকাছি (এর অর্থ দশা II তে দ্রাব ; এর প্রায় সর্টাই সংগৃহিত অবস্থায় থাকে)। এরজন্য  $(n \text{ Kequ} / \alpha)^{1/n} \approx (n \text{ Kequ})^{1/n} = \text{প্রবক}$

$$\therefore K_D = (C_1 / C_{II}^{1/n}) \times K \text{ যখনে } K = \left( \frac{nK_{equ}}{\alpha} \right)^{1/n} = \text{প্রবক}$$

$$\therefore C_1 / C_{II}^{1/n} = K_D / K = \text{প্রবক}, K! \dots \dots \dots \quad (16)$$

একটি সংগৃহণ বিক্রিয়ায় n নির্দিষ্ট। সুতরাং এখানে  $C_1, C_{II}$  ও n জানা থাকলে  $K'$  পাওয়া যাবে। কিন্তু n এর মান জানা না থাকলেও এটা বোধ যায় যে সেটা একটি পূর্ণসংখ্যা হবে। অতএব অনেকক্ষেত্রে নির্দিষ্ট উৎসত্ত্বায় বিভিন্ন ( $C_1, C_{II}$ ) জোড়ের মানের ক্ষেত্রে, N- এর যে পূর্ণসংখ্যা মানের জন্য একই  $K'$  পাওয়া যায়, তাহাটি n-এর মান বলে ধরা হয়। এই মান থেকে আমরা বুঝতে পারি দ্রাবটি দ্রাবকে কিভাবে যথা ডাইমার (dimer), ট্রাইমার (trimer) না কিভাবে সংগৃহিত হয়েছে।

(16) নম্বর সমীকরণ থেকে n এর সম্ভাব্য মান পাওয়া যেতে পারে। এমন দুটি উপযুক্ত পদ্ধতির বিষ্ণু এখন বাখ্য করা হবে।

#### (i) ট্রায়াল ও এর পদ্ধতি (Method of trial & error)

(16) সমীকরণে n এর মান । থেকে শুরু করে বিভিন্ন ধনাত্মক পূর্ণসংখ্যা বসান হয়। যখন বিভিন্ন ( $C_1, C_{II}$ ) এর জন্য একই  $K'$  এর মান পাওয়া যায়, তখন n এর মান সুনির্দিষ্ট হয়।

#### (ii) লেখ পদ্ধতি (Graphical method)

সমীকরণ (16) কে লেখা যায়  $C_1 = K' C_{II}^{1/n}$

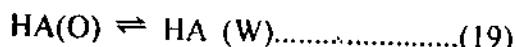
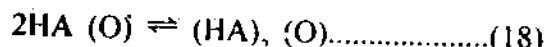
সুতরাং উভয়দিকে লগারিদম (log) নিয়ে পাই,

$$\log C_1 = \log C_{II} + \log K' \dots \dots \dots \quad (17)$$

এই সমীকরণটি  $y = mx + c$  সমীকরণের ধরনের। অর্থাৎ সমীকরণ (17) একটি সরলরেখাকে নির্দেশ করে। যদি  $\log C_1$  বনাম  $\log C_{II}$  এর লেখ আঁকা হয় যেমন আঁকা হয়েছে চির 2.7 এ তারে সরলরেখাটির নতি হবে  $1/n$  এবং ছেদক (intercept) হবে  $\log K'$  এর সমান। সুতরাং এখান থেকে  $K'$  পাওয়া যাবে।  $K'$  হ'ল  $K_{II}$  ও  $Kequ$  এর একটি অপেক্ষক (function)। সেজন্য  $\alpha = 1$  ধরলে এবং  $K_{II}$  ও  $Kequ$  এর যে কোন একটি জানা থাকলে,  $K'$  থেকে অপরটি জানা যাবে। তবে যদি সংগৃহণের ক্রম জানা থাকে, তবে খুব সহজেই  $K_{II}$  ও সংগৃহণের প্রবক ( $Kequ$  বা  $K_A$ ) জানা যায় অর্থাৎ  $n = 2$  হলে একইসঙ্গে ডাইমারিকেশন প্রবক ( $K_A$ ) ও  $K_D$  একই উপাস্তসমূহ থেকে পাওয়া যায়।

একই সঙ্গে ডাইমারিসেশন প্রবক ( $K_A$ ) ও বটন গুণাক ( $K_D$ ) নির্ণয় মনে করা যাক HA আসিড জৈব তরল O তে ডাইমার (HA)<sub>2</sub> তৈরী করে। কিন্তু জলে (w- তে) HA আসিড একইজন্মে বর্তমান থাকে—কোন রকমে সংগৃহিত বা বিয়োজিত হয় না। সেক্ষেত্রে সিস্টেমে যে দুটি সংশ্লিষ্ট সাম্যাবস্থা

বিরাজমান তা এবং তাদের সাম্যকুবক হলো



$$\text{এবং } K_{\text{equ}} = K_A = \frac{C_{\text{initial}}(0)}{C_{\text{final}}^2} \quad \dots \dots \dots (20)$$

$$\text{আর } K_p = \frac{C_{HA(W)}}{C_{HA}} \dots \dots \dots (21)$$

যেখানে Ci বলতে । পদার্থের গাঢ় বোঝায় এবং (O) ও (W) বলতে যথাক্রমে জৈব তরল ও জলে । পদার্থটির দুবগ বোঝায় ।

সাম্যাবস্থায় জলের দ্রবণের খানিকটা নিয়ে প্রমাণ মাত্রার  $\text{NaOH}$  দ্বারা টাইট্রেট (titrate) করলে আমরা জলে  $\text{HA}$  অ্যাসিডের গাঢ়ত্ব  $C_{\text{HA},\text{titr}}$ , বা বৈজ্ঞানিক গাঢ়ত্ব  $C_w$  পাব। এখানে  $C_w = C_{\text{HA},\text{titr}}$

କିନ୍ତୁ ଜୈବ ତରଳେର ଦ୍ରବ୍ୟରେ ଖାନିକଟା ମିଯେ ଏକଇଭାବେ ଟାଇଡ୍ରୋଟ କରଲେ ଆମରା ଏକଇ ସଙ୍ଗେ  $HA(O)$  ଏବଂ  $(HA)_2(O)$  ଏର ସମଶ୍ରୀ ଗାଢ଼ି ପାବ । ଏଥିର ଏହି ବୈଜ୍ଞାନିକ (analytical) ବା ସମଶ୍ରୀ ଗାଢ଼ିକେ  $Co$  ଧରଲେ ଭାରସାମ୍ୟ ବା ଭର-ତୁଳା (mass balance) ଏର ନିୟମାନୁଯାୟୀ  $C_0 = C_{HA(O)} + 2C_{(HA)_2(O)}$ .....(22)

$$\begin{aligned}
 \frac{C_0}{C_w} &= \frac{\dot{C}_{\text{HA(OH)}} + 2C_{\text{HA(O)2(O)}}}{C_w} = \frac{C_{\text{HA(O)}} + 2C_{\text{HA(O)2(O)}}}{C_{\text{HA(W)}}} \\
 &= \frac{C_{\text{HA(O)}}}{C_{\text{HA(W)}}} + 2 \cdot \frac{C_{\text{HA(O)2(O)}}}{C_{\text{HA(O)}}^2} \left\{ \frac{C_{\text{HA(O)}}}{C_{\text{HA(W)}}} \right\} 2C_{\text{HA(W)}} \\
 &= K_D + 2K_A K_D^{-2} C_w, \quad [\because C_{\text{HA(W)}} = C_w] \dots\dots\dots(23)
 \end{aligned}$$

সূতরাং  $\frac{C_o}{C_w}$  বনাম  $C_w$  লেখ আঁকলে তার নতি হবে  $2K_A K_D$ -এবং ছেদক (intercept) হবে  $K_D$ ।  
সূতরাং এইভাবে একইসঙ্গে  $K_D$  ও  $K_{equ}$  ( $= K_A$  বা ডাইমারিসেশন প্রক্রিয়া) পাওয়া যায়।

### 2.4.3 বন্টন সূত্রের প্রয়োগে সাম্যবস্থা অনুধাবন (Study of Equilibria by applying Distribution law).

বন্টন সূত্র প্রয়োগ করে দ্রবণে সংঘটিত কিছু কিছু রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্য প্রক্রিয়া (equilibrium constant) বার করা যায়। তবে এক্ষেত্রে রাসায়নিক বিক্রিয়াটিকে ঘটাতে হবে দুটি অমিশ্রণযোগ্য তরলের যে কোন একটিতে এবং বিক্রিয়কগুলির অন্ত একটিকে দুটি তরলে বিন্দিত হতে হবে। ধরা যাক  $X(l) + Y(l) \rightleftharpoons XY(l)$ .....(24) এই বিক্রিয়ায়  $X, Y$  ও  $XY$  প্রতোকেই তরল। এ

দ্রবণীয় অর্থাৎ বিক্রিয়াটি I নম্বর তরল দশাতেই ঘটে। ধরা যাক বিক্রিয়ক X দুটি তরলেই বণ্টিত হয়। X এর গাঢ়ত্ব তরল I ও II তে যথাক্রমে  $C_{X(I)}$  ও  $C_{X(II)}$  ধরা হলে, X এর বন্টন গুণাক  $K_D = C_{X(I)} / C_{X(II)}$

সুতরাং পৃথক পরীক্ষায়  $K_D$  বার করে নিলে এবং বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় তরল II এতে X এর গাঢ়ত্ব অর্থাৎ  $C_{X(II)}$  মেপে নিলে, তার থেকে তরল I এ মুক্ত X এর গাঢ়ত্ব  $C_X$  জানা যাবে। অর্থাৎ  $C_X = C_{X(II)} = K_D C_{X(II)}$ .....(25)

এখন I নম্বর তরলে X এর বৈঝোধিক বা সমগ্র গাঢ়ত্ব C হলে Y এর সাথে যুক্ত অবস্থায় X এর গাঢ়ত্ব অর্থাৎ XY এর গাঢ়ত্ব  $C_{XY}$  হলে,  $C_{XY} = C - C_{X(I)} = C - K_D C_{X(II)}$ .....(26)। নম্বর তরলে Y এর সমগ্র গাঢ়ত্ব  $C_Y(I)$  হলে সাম্যাবস্থায় মুক্ত Y এর গাঢ়ত্ব  $C_Y = C_{Y(I)} - C_{XY}$  অথবা  $C_Y = C_{Y(I)} - C + K_D C_{X(II)}$ .....(27)

$$\therefore \text{বিক্রিয়ার সামান্যবক } K = \frac{C_{XY}}{C_X C_Y} = \frac{C - K_D C_{X(II)}}{K_D C_{X(II)} [C_{X(II)} - C + K_D C_{X(II)}]} .....(28)$$

উদাহরণস্বরূপ ডসনের (H M Dawson, 1901) বিক্রিয়ার কথা উল্লেখ। অমিশ্রণযোগ্য  $CS_2$ , (II) এর উপস্থিতিতে জলের মধ্যে  $I_2 + KI \rightleftharpoons KI_3$  বা  $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ ; .....(29)

বিক্রিয়াটি ঘটান হয়। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (286.5 K) ধরণ জলে  $I_2$  এর মোট গাঢ়ত্ব  $C = 0.0253$  (M), জলে KI এর সমগ্র গাঢ়ত্ব,  $C_{KI(II)} = 0.1200$  (M);  $[CS_2(II)]$  তে সাম্যাবস্থায়  $I_2$  এর গাঢ়ত্ব  $CI_2(II) = 0.1730$ (M) এবং  $K_D = 1.6 \times 10^{-3}$

$\therefore$  সাম্যাবস্থায় জলে মুক্ত  $I_2$  এর গাঢ়ত্ব,

$$C_{I_2} = CI_2(II) = K_D CI_2(II) = 1.6 \times 10^{-3} \times 0.1730.(M) = 0.2768 \times 10^{-3} (M)$$

$\therefore$  সাম্যাবস্থায় জলে  $KI_3$  এর গাঢ়ত্ব,  $C_{KI_3} = C - C_{I_2} = 0.0253 (M) - .0002768 (M) = 0.02502 (M)$

আবার সাম্যাবস্থায় জলে মুক্ত KI এর গাঢ়ত্ব  $C_{KI} = C_{KI(II)} - C_{KI_3} = 0.1200(M) - 0.02502(M) = 0.09498 (M)$

$$\therefore 29 \text{ বিক্রিয়ার সামান্যবক } K = \frac{C_{KI_3}}{C_{I_2} C_{KI}} = \frac{0.02502}{0.2768 \times 10^{-3} \times 0.09498} = 951.7 \\ (\text{যোলার স্কেল})$$

#### 2.4.4 বন্টনস্ত্রের প্রয়োগ : দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতি (Application of Distribution Law : Solvent extraction method)

দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতিতে এই সত্য ব্যবহার করা হয় যে জৈব পদার্থের জৈব দ্রাবক ও জলের মধ্যেকার বন্টন গুণাক খুব বেশি। অর্থাৎ জৈব দ্রাবকে অনেক বেশি পরিমাণ জৈব পদার্থ বণ্টিত হয়। এটা

দেখান যায় যে নির্দিষ্ট আয়তনের নিষ্কাশক তরলের জন্য নিষ্কাশিত পদার্থের পরিমাণ বাড়ে যদি এ তরলকে একইসঙ্গে একটি ধাপে ব্যবহার না করে অরু অরু পরিমাণ নিয়ে আনকগুলি ধাপে ব্যবহার করা হয়। আসুন একটি সাধারণ সমীকরণ উপপাদন করা যাক, যাতে কয়েকধাপ নিষ্কাশনের পর কতটা দ্রাব অনিষ্কাশিত থাকে, তার পরিমাণ জানা যাবে।

মনে করুন  $V$  আয়তনের একটি জলীয় দ্রবণ নেওয়া হ'ল। ধরা যাক তাতে  $W_0$  ভর পরিমাণ একটি জৈব পদার্থ দ্রবীভূত আছে। প্রতিটি ধাপ নিষ্কাশনের জন্য, ধরা যাক,  $v$  আয়তনের জৈব দ্রাবক ব্যবহার করা হ'ল। মনে করা যাক একধাপ নিষ্কাশনের পর  $W_1$  তরের জৈব পদার্থ জলীয় দ্রবণে অনিষ্কাশিত থাকে।

#### প্রথম ধাপ নিষ্কাশনের পর

$$\text{জৈব পদার্থটির জলীয় দ্রবণে গাঢ়ত্ব} = W_1/V$$

$$\text{জৈব দ্রাবকে নিষ্কাশিত জৈব পদার্থের ভর} = W_0 - W_1$$

$$\therefore \text{জৈব দ্রাবকে বা জৈব তরলের স্তরে জৈব পদার্থটির গাঢ়ত্ব} = \frac{W_0 - W_1}{V}$$

$$\text{সুতরাং বন্টন গুণাংক } K_D = \frac{\text{জলে জৈব পদার্থটির গাঢ়ত্ব}}{\text{জৈব তরলে জৈব পদার্থটির গাঢ়ত্ব}}$$

$$\text{অথবা } K_D = (W_1/V) / (W_0 - W_1) / v = W_1 V / V (W_0 - W_1)$$

$$\text{অথবা } K_D W_0 V - K_D W_1 V = W_1 V$$

$$\text{অথবা } W_1 (K_D V + v) = K_D W_0 V$$

$$\text{অথবা } W_1 = K_D W_0 V / (K_D V + v) = W_0 \cdot \frac{K_D V}{v + K_D V} \quad \dots\dots\dots(30)$$

#### দ্বিতীয় ধাপ নিষ্কাশনের পর

একইভাবে দ্বিতীয় ধাপ নিষ্কাশনের পর জৈব পদার্থটির জলে অনিষ্কাশিত ভর

$$W_2 = W_1 \cdot \frac{K_D V}{v + K_D V} = W_0 \left( \frac{K_D V}{v + K_D V} \right)^2 \quad \dots\dots\dots(31)$$

#### n-সংখ্যক ধাপ নিষ্কাশনের পর

একইভাবে অগ্রসর হলে  $n$  সংখ্যক ধাপ নিষ্কাশনের পর জৈব যোগাটির যত ভর ( $W_n$ ) আনিষ্কাশিত থাকে তা  $30$  নম্বর সমীকরণ থেকে পাওয়া যাবে

$$W_n = W_{n-1} \left( \frac{K_D V}{v + K_D V} \right)^{n-1} = W_0 \left( \frac{K_D V}{v + K_D V} \right)^n \quad \dots\dots\dots(32)$$

এখন নিষ্কাশনের জন্য  $n$  ধাপে  $n$  আয়তন করে জৈব তরলটির মোট  $nV$  আয়তন তরল লাগে। যদি এই পুরো আয়তনের তরল একবার ব্যবহার করেই জৈব পদার্থটিকে নিষ্কাশিত করা হয় তবে, এই নিষ্কাশনের পর জলে অনিষ্কাশিত জৈব পদার্থটির ভর হ'বে

$$w = w_0 \frac{K_D V}{nV + K_D V} \quad \dots\dots\dots(33)$$

$\therefore$  (32) ও (33) নম্বর সমীকরণ থেকে পাই

$$\frac{Wn}{w} = \frac{(K_D V)^{n-1}(nV + K_D V)}{(V + K_D V)^n} = \frac{(K_D V)^{n-1} + nV(K_D V)^{n-1}}{V^n + nV^{n-1}K_D V + \dots\dots\dots nV(K_D V)^{n-1} + (K_D V)^n}$$

= একটি ভগ্নাংশ [হরকে বাইনোমিয়াল সমীকরণের সাহায্যে বর্ধিত করে পাই]

এখানে লক্ষণীয় যে হরের মধ্যে লবের সমস্ত অংশটুকুই আছে।

$$\text{সূতরাঃ } \frac{W_n}{w} < 1 \text{ অথবা } W_n < w$$

সূতরাঃ এই পরিমাণ জৈব তরল ভাগ করে বারে বারে ব্যবহার করলে অনিষ্কাশিত পদার্থের পরিমাণ হ'বে কম অর্থাৎ নিষ্কাশনের মাত্রা হ'বে বেশি। এটাই দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতির মূল নীতি।

এখন যেহেতু  $K_D V / V + K_D V$  একটি ভগ্নাংশ সূতরাঃ (32) নম্বর সমীকরণ থেকে পাই,  $n$  এর সংখ্যা অপরিসীম  $\alpha$  (infinite) হলে  $n$  ধাপের পর অনিষ্কাশিত পদার্থের ভর,

$$W_{n-\alpha} = W_0 \left( \frac{(K_D V)}{(V + K_D V)^n} \right) \alpha = 0 \quad \dots\dots\dots(34) \text{ অর্থাৎ নিষ্কাশনের ধাপ } n \text{ এর সংখ্যা অপরিসীম হলে তবেই তাত্ত্বিকভাবে } W_n = 0 \text{ হ'বে অর্থাৎ সমস্ত জৈব পদার্থ জৈব তরলে নিষ্কাশিত হ'য়ে যাবে।}$$

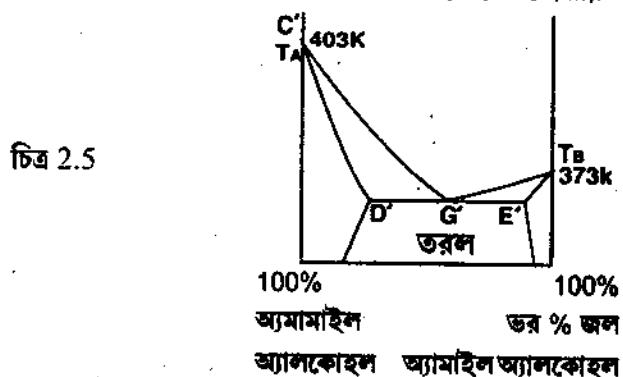
আরজেনটি ফেরাস দস্তা (argentiferous lead) থেকে রাপো পৃথকীকরণ (Desilverisation of argenti ferrouslead)

আরজেনটি ফেরাস গ্যালেনা হ'ল খুব কম পরিমাণে রাপো যুক্ত দস্তার একটি আকরিক। পার্কের পদ্ধতিতে জিঙ্কের সাহায্যে এই রাপো সস্তায় গ্যালেনা থেকে নিষ্কাশিত করা হয়। 1073 K উচ্চতায় বিগলিত জিঙ্ক ও বিগলিত দস্তার মধ্যে রাপোর বন্টন শুণাক হলো প্রায় 300। সূতরাঃ বিগলিত আরজেনটি ফেরাস লেডের সঙ্গে বিগলিত জিঙ্ক যোগ করলে আকরিকে উপস্থিত প্রায় সমস্ত রাপো বিগলিত জিঙ্ক স্তরে চলে আসে। বিগলিত জিঙ্ক ও দস্তা (লেড) অমিশ্রণযোগ্য বলে তাদের সহজেই পৃথক করা যায়। আবার Zn - Ag ধাতুমিশ্র খুব সহজেই কঠিন হয়। সূতরাঃ Zn - Ag কে খুব সহজেই Pb - Ag থেকে পৃথক করা যায়। এখন জিঙ্ক রাপোর থেকে বেশি উদ্ধারী বলে তাকে পাতনের সাহায্যে সহজেই রাপো থেকে আলাদা করা যায়। এবং এভাবে মোটামুটি বিশুল্ক রাপো পাওয়া যায়।

## 2.5 সারাংশ (Summary)

দুটি তরল কোন সিস্টেমে একত্রে থাকলে তারা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য, আংশিক মিশ্রণযোগ্য ও প্রায় অমিশ্রণযোগ্য হ'তে পারে। আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের মিশ্রণযোগ্যতা উষ্ণতার সাথে পরিবর্তিত হয়। কিছু আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের যেমন ফেনল-জলের মিশ্রণযোগ্য উষ্ণতা বাড়ার সাথে বাড়ে। যে উষ্ণতায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় সম্পূর্ণভাবে মিশ্রণযোগ্য হয়, তাকে সঞ্চি দ্রবণ উষ্ণতা (Critical solution temperature, CST) বলে। কাজেই ফেনল-জল তরলজোড়ের একটি উচ্চতর CST আছে। আবার কিছু তরলজোড় যেমন জল-ডাইইথাইল অ্যামিন-এর নিম্নতর CST আছে। অর্থাৎ তাদের পারস্পরিক দ্রাব্যতা উষ্ণতা বাড়ার সাথে কমে। আবার কিছু কিছু তরলজোড় আছে যেমন জল-নিকোটিন—যাদের একইসঙ্গে উচ্চতর ও নিম্নতর CST আছে। একটি বা দুটি তরলস্তরেই ভেজালের উপস্থিতি CST এর মানের পরিবর্তন ঘটায়। যে পদার্থ দুটি তরলস্তরের একটিতে দ্রাব্য, তা উচ্চতর CST কে বাড়ায় ও নিম্নতর CST কে কমায়। যদি ভেজাল পদার্থটি দুটি তরলস্তরেই দ্রৌপৃত হয়, তবে তা উচ্চতর CST কে কমায় ও নিম্নতর CST কে বাড়ায়। অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের স্ফুটনাংক তরল দুটির নিজস্ব স্ফুটনাঙ্কদ্বয়ের নিচে হয়। এই সত্যকে ব্যবহার করে স্টীম পাতন (steam distillation) করা হয়। যখন একটি সাধারণ দ্রাব নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দুটি অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ে বিস্তৃত হয়ে সাম্যাবস্থায় থাকে, তখন এই দুটি তরলস্তরে এই দ্রাবটির গাঢ়ত্বের অনুপাত প্রক্রিয়া হয়। একে বন্টনসূত্র বলে। এই সূত্র ব্যবহার করে যে কোন একটি বা দুটি দ্রাবকেই দ্রাবের সংগুণন বা বিয়োজন প্রকৃতিকে অনুধাবন করা হয়। এই সূত্র দ্রাবের বিয়োজন মাত্রা (degree of dissociation) বুঝতেও সাহায্য করে।

$$\text{নির্দিষ্ট চাপ} = 1 \text{ অ্যাটোমোসফেরিয়ার}$$



## 2.6 অন্তিম প্রশ্নাবলি :

- i) সঠিক উত্তরটি চিহ্নিত করুন :-

দুটি অমিশ্রণযোগ্য তরল A ও B আলাদাভাবে  $T_A$  ও  $T_B$  উষ্ণতার ফলে এবং  $T_A < T_B$ । দুটি তরলকে একত্রে উপস্থিতি করলে (a) মিশ্রণের স্ফুটনাঙ্ক হবে (i)  $T_A$  (ii)  $T_B$  (iii)  $\frac{T_A + T_B}{2}$  (iv)  $T_A$  এর কম কোন উষ্ণতায় (v) উপরের কোনটিই নয়। (b) মিশ্রণের চাপ হবে (i) স্ফুটনাঙ্কের উষ্ণতায় A

তরলের বাস্পচাপের সমান (ii) স্কুটনাক্রে উষ্ণতায় B তরলের বাস্পচাপের সমান। (iii) স্কুটনাক্রে উষ্ণতায় A ও B তরলের বাস্পচাপের মাঝামাঝি কোন বাস্পচাপ (iv) স্কুটনাক্রে উষ্ণতায় A ও B তরলের বাস্পচাপের যোগফল (v) উপরের কোনটিই নয়।

2) একটি জৈব তরল A ও জল স্টীম পাতনে  $1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$  চাপে 372 K তে ফোটে। এই উষ্ণতায় জলের বাস্পচাপ  $9.73 \times 10^4 \text{ Pa}$ । পাতিত তরলে জল ও জৈব তরলটির অণুপাত 9 : 1। জৈব তরলটির আপেক্ষিক গোলার ভর নির্ণয় করুন।

3) আংশিক মিশ্রণযোগ্যতা তরলজোড়ের মিশ্রণযোগ্যতা কিরণে উষ্ণতার সাথে পরিবর্তিত হয়, তা ব্যাখ্যা করুন।

4) তাপগতিক পদ্ধতিতে বন্টন সূত্রের উপপাদন করুন।

5)  $2.50 \times 10^{-3} \text{ Kg}$  দ্রাব্যকৃত  $2.0 \text{ dm}^3$  আয়তনের একটি জলীয় দ্রবণের সঙ্গে  $0.05 \text{ dm}^3$  ইথার যুক্ত করে বৌকালে দেখা গেল  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Kg}$  দ্রাব ইথারে চলে গেছে।  $0.05 \text{ dm}^3$  পরিমাণ ইথার যুক্ত করে দ্বিতীয়বার দ্রাবটির নিষ্কাশন ঘটালে, জর্জীয় দ্রবণে কতটা দ্রাব অনিষ্কাশিত থাকবে? ধরে নিন দ্রাবটি জল ও ইথারে একই আণবিক প্রকৃতিতে থাকে।

6) সাক্সিনিক অ্যাসিড (Succinic acid) বেঞ্জিনে সংগৃহিত হয়। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এর জল ও বেঞ্জিনে বণ্টিত হওয়ার নিম্নলিখিত উপাস্তসমূহ বা ডাটা (Data) থেকে তার সংগৃহনের ত্রুটি (Order of association) বার করুন। ধরুণ C<sub>1</sub> ও C<sub>2</sub> হ'ল যথাত্ত্বে জল ও বেঞ্জিনে সাক্সিনিক অ্যাসিডের সমগ্র গাঢ়ত্ব। জলে সাক্সিনিক অ্যাসিডের বিয়োজনকে অবজ্ঞা করুন।

জলে  $10^3 \text{ C}_1 / \text{Kg dm}^{-3}$  1.15 1.91 2.90 4.21

বেঞ্জিনে  $10^3 \text{ C}_2 / \text{Kg dm}^{-3}$  14.1 41.0 96.4 200.6

7) উপরোক্ত ডাটা থেকে বেঞ্জিনে সাক্সিনিক অ্যাসিডের সংগৃহনের সাম্য প্রক্রিয়া এবং বেঞ্জিন ও জলের মধ্যে তার বন্টন গুণাংক বার করুন।

8) A ও B এর দুটো আদর্শ দ্রবণ আছে। প্রথমটিতে 1 mol A ও 1.5 mol B আছে এবং 298 K তে তাদের বাস্পচাপ 1.0 atm। দ্বিতীয় দ্রবণে 1 mol A ও 1 mol B আছে। 298 K তে এই দ্রবণের বাস্পচাপ 1.0 atm এর চেয়ে বেশি। কিন্তু এই দ্রবণের সমগ্র বাস্পচাপ 1 atm এ নামিয়ে আনা যায় যদি দ্রবণে 2 mol C যোগ করা যায়। 298K তে বিশুদ্ধ C এর বাস্পচাপ  $0.80 \text{ atm}^{-298\text{K}}$  তে বিশুদ্ধ A ও B এর বাস্পচাপ বার করুন।



চিত্র 2.6

## 2.7 উপরমালা

আব্যাসনীকার পদ্ধাবলি

- 1) সারণী । দেখুন
- 2) KCl ফেনল-জল সিস্টেমের শুধুমাত্র জলে দ্রবীভূত হয় বলে, এটি ফেনল-জল মিশ্রণের উচ্চতর ক্রান্তিক দ্রবণ উৎসতা (UCST) কে আরো বাড়াবে।
- 3) সোডিয়াম কার্বনেট জলে খুব দ্রাব্য কিন্তু ইথানলে নয়। সোডিয়াম কার্বনেট তার দ্রাব্যতার জন্য অনেক জল অণু টেনে নেয়। ফলে ইথানলের দ্রাব্যতার জন্য জলের অণুর অভাব ঘটে। তাই সোডিয়াম কার্বনেটের উপস্থিতিতে জলে ইথানলের দ্রাব্যতা কমে এবং উপর্যুক্ত পরিমাণ সোডিয়াম কার্বনেটের উপস্থিতিতে ইথানল-জল সিস্টেমে দুটি শরের সৃষ্টি হয়।
- 4) দুটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের দুটি তরলদশার সাম্যসহাবস্থানের জন্য উৎসতার দুটি সীমা দেখা যেতে পারে। একটি নিম্নসীমা ও অপরটি উচ্চসীমা। এক্ষেত্রে ক্রান্তি বিলিয়ন উৎসতা দুটি দশার সাম্য সহাবস্থানের জন্য নিম্নসীমাকে নির্দেশ করে। এই উৎসতার নিচে দুটি দশা মিলে মিশে এক হয়ে যায়। এইজন্য এক্ষেত্রে ‘নিম্নত’ কথাটি বলা হয়।
- 5) যে কোন উৎসতার একটি অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের বাষ্পচাপ ঐ উৎসতায় তরল দুটির বাষ্পচাপের যোগফলের সমান। কাজেই তরল দুটির স্ফুটনাক্রে থেকে কম কোন এক উৎসতায় তরলজোড়ের বাষ্পচাপ, অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপের সমান হয়ে যায়। তাই অমিশ্রণযোগ্য তরল জোড় তার তরলদুটির স্ফুটনাক্র থেকে কম উৎসতায় ফোটে।

সর্বশেষ পদ্ধাবলির উপর

$$1 \text{ a : (iv)} ; 1 \text{ b : (iv)}$$

2. 372 K তে জৈব তরলটির বাষ্পচাপ  $P_A^o =$  মোট বাষ্পচাপ -  $P_{H_2O}^o = (1.0133 \times 10^5 - 9.7333 \times 10^4) P_o = (101330 - 97333) P_o = 3997 P_o$

$$2. 4 \text{ নম্বর সমীকরণ থেকে পাই, } P_A^o / P_{H_2O}^o = \frac{3997}{97333} = \frac{n_A}{n_{H_2O}} \text{ যেখানে } n_A \text{ ও } n_{H_2O}$$

যথাক্রমে জৈব তরল A এবং জলের মোলসংখ্যাকে নির্দেশ করে। এখন প্রশ্নের শর্ত অনুযায়ী, 10Kg পাতিত মিশ্রণে 1 Kg জৈব তরল ও 9 Kg জল আছে। এখন 9 Kg জলে আছে

$$9 \text{ Kg} / 18 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1} = 500 \text{ mol H}_2O.$$

$$\therefore n_A = \frac{3997}{97333} \times 500 \text{ mol A} = 20.535 \text{ mol A}$$

$\therefore 20.533 \text{ mol A}$  এর ভর  $1 \text{ Kg}$

অথবা  $1 \text{ Mol A}$  এর ভর  $(20.533)^{-1} \text{ Kg}$  বা  $48.7 \times 10^{-3} \text{ Kg}$  সূতৰাং A এর আপেক্ষিক  
মোলার ভর  $48.7 \times 10^{-3} \text{ Kg}$

3) বিভাগ 2.2 দেখুন।

4) বিভাগ 2.4 দেখুন।

5) প্রথমবার নিষ্কাশনের পরে জলীয় দ্রবণে দ্রাবটির গাত্তি ( $C_1$ )

$$= \frac{(2.5 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-4}) \text{ Kg}}{2.0 \text{ dm}^3} = \frac{0.0023 \text{ Kg}}{2.0 \text{ dm}^3} = 0.00115 \text{ Kg dm}^{-3}$$

$$\text{এবং ইথার দ্রবণে দ্রাবটির গাত্তি } C_{11} = \frac{2.0 \times 10^{-4} \text{ Kg}}{5 \times 10^{-2} \text{ dm}^3} = 0.4 \times 10^{-2} \text{ Kg dm}^{-3} \\ = 4.0 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}$$

জল ও ইথারের মধ্যে দ্রাবটির বন্টনগুণাঙ্ক  $K_D$

$$= \frac{0.00115 \text{ Kg dm}^{-3}}{4.0 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.2875$$

এখন 32 নম্বর সমীকরণ ব্যবহার করে পাই

$$W_2 = W_0 \left( \frac{K_D V}{V + K_D V} \right)^2 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ Kg} \left( \frac{0.2875 \times 20 \text{ dm}^3}{5 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 + 0.2875 \times 2.0 \text{ dm}^3} \right) \\ = 2.116 \times 10^{-3} \text{ Kg.}$$

6. ট্রায়াল ও এর (trial & error) পদ্ধতিতে প্রথমে ক্রম  $n = 1$  ধরা হল। এতে  $C_1 / C_2$   
এর অনুপাত বার করা যাক।

$$\begin{aligned} \frac{C_1}{C_2} &= \frac{1.15 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}}{14.1 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.082 \quad \therefore \frac{C_2}{C_1} = 12.20 \\ &= \frac{1.91 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}}{41.0 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.047 \quad \therefore \frac{C_2}{C_1} = 21.28 \\ &= \frac{2.90 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}}{96.4 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.030 \quad \therefore \frac{C_2}{C_1} = 33.33 \\ &= \frac{4.21 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}}{200.6 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.021 \quad \therefore \frac{C_2}{C_1} = 47.62 \end{aligned}$$

যেহেতু  $\frac{C_1}{C_2}$  বা  $\frac{C_1}{C_1}$  এর মান প্রবক্ত নয় সূতরাং  $n \neq 1$

এখন  $n = 2$  ধরলে  $2.16$  সমীকরণ অনুযায়ী  $C_1 / \sqrt{C_2}$  প্রবক্ত হবে।

$$\begin{aligned} \text{এখন } C_1 / \sqrt{C_2} &= \frac{1.15 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}{\sqrt{14.1 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}} &= 9.68 \times 10^{-3} (\text{Kgdm}^{-3})^{1/2} \\ &= \frac{1.91 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}{\sqrt{41.1 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}} &= 9.43 \times 10^{-3} (\text{Kgdm}^{-3})^{1/2} \\ &= \frac{2.90 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}{\sqrt{96.4 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}} &= 9.34 \times 10^{-3} (\text{Kgdm}^{-3})^{1/2} \\ &= \frac{4.21 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}{\sqrt{200.6 \times 10^{-3} \text{ Kgdm}^{-3}}} &= 9.40 \times 10^{-3} (\text{Kgdm}^{-3})^{1/2} \end{aligned}$$

যেহেতু  $C_1 / \sqrt{C_2}$  এর মান এখানে প্রবক্ত পাওয়া যাচ্ছে, সংগৃহনের ক্রম এখানে  $21$  সূতরাং সাকসিনিক আসিড বেঞ্জিনে একটি ডাইমার তৈরী করে।

এই সিদ্ধান্ত  $\log C_1$  বনাম  $\log C_2$  লেখ একেও পাওয়া যেতে পারে, উৎপন্ন সরলরেখাটির নতি থেকে। এই নতি হ'বে  $0.5$  এর সমান।

7. প্রথমে জলে বা  $C_1$  গাঢ়ত্বগুলি মোলার ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) এককে এবং  $C_1/C_2$  অনুপাত  $C_2/C_1$  (অর্থাৎ বেঞ্জিনে সমগ্র গাঢ়ত্ব/জলে সমগ্র গাঢ়ত্ব) হিসাবে প্রকাশ করা দরকার। সাকসিনিক আসিডের আপেক্ষিক আণবিক ভর  $118.09 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}$

$\therefore$  জল ও বেঞ্জিনে সাকসিনিক আসিডের সমরূপ (Corresponding) অয়েজনীয় উপাস্ত সমূহঃ

$10^3 C_1 / \text{Kg dm}^{-3}$	1.15	1.91	2.90	4.21
$10^3 C_1 / \text{mol dm}^{-3}$	9.74	16.17	24.56	35.65
$\frac{C_1}{C_2}$	12.20	21.28	33.33	47.62

সূতরাং  $C_2/C_1$  বনাম  $10^3 C_1$  লেখ আঁকলে তা  $2.23$  সমীকরণ অনুযায়ী হবে একটি সরলরেখা।  $2.6$  নম্বর চিত্রে তা আঁকা হয়েছে। চিত্র  $11.6$  থেকে দেখা যাচ্ছে সরলরেখাটি  $y$  অক্ষকে  $(0,5,0)$   $\therefore 11.23$  নম্বর সমীকরণ  $K_D = 0.5$   $2.6$  নম্বর চিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে সরলরেখাটির নতি

$$= \frac{48.5 - 16.5}{10^3 (36.75 - 12.5)} = \frac{32.0}{24.25} \times 10^3 = 1.3196 \times 10^4$$

$$\therefore K_D = 0.5 \text{ & } 2 K_{\text{equ}} K_D^{-2} = \text{নতি} = 1.3196 \times 10^4$$

$$\therefore K_{\text{equ}} = 2.65 \times 10^3$$

∴ পরীক্ষণের নির্দিষ্ট উচ্চতায় বেঞ্জিনে ও জলে সাকসিনিক অ্যাসিডের অবিকৃত রূপটির বর্ণন গুণাঙ্ক 0.5 এবং বেঞ্জিনে সাকসিনিক অ্যাসিডের মোলার স্কেলে ডাইমারসেশন ফ্রেক্ষন  $2.65 \times 10^5$

8) উপাস্তসমূহ থেকে সমগ্র বাস্পচাপের দুটো সমীকরণ পাওয়া যায় :

$$1 \text{ atm} = \frac{1}{2.5} P_A^{\circ} + \frac{1.5}{2.5} P_B^{\circ} \text{ অথবা } P_A^{\circ} + 1.5 P_B^{\circ} = 2.5 \text{ atm} \dots\dots(35)$$

$$\text{এবং } 1 \text{ atm} = \frac{1}{4} P_A^{\circ} + \frac{1}{4} P_B^{\circ} + \frac{2}{4} P_C^{\circ} \text{ অথবা }$$

$$P_A^{\circ} + P_B^{\circ} + 2P_C^{\circ} = 4 \text{ atm} \dots\dots(36)$$

যেখানে  $P^{\circ}$ , বলতে 298K তে রিশুন্ধ পদার্থটি i- এর বাস্পচাপ বোঝাচ্ছে। এখন  $P_C^{\circ} = 0.8 \text{ atm}$

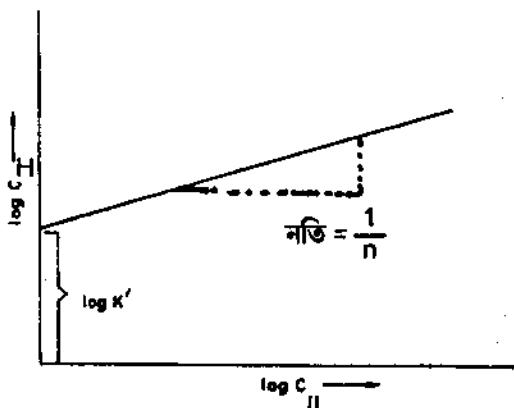
∴ সমীকরণ 2.36 থেকে  $P_A^{\circ} + P_B^{\circ} = (4 - 2P_C^{\circ}) \text{ atm} = (4 - 2 \times 0.8) \text{ atm}$

অথবা  $P_A^{\circ} + P_B^{\circ} = 2.4 \text{ atm} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots(37)$

∴ সমীকরণ 2.35 ও 2.37 থেকে আমরা পাই

$$0.5P_B^{\circ} = (2.5 - 2.4) \text{ atm} = 0.1 \text{ atm} \quad \therefore P_B^{\circ} = 0.2 \text{ atm} \dots\dots(38)$$

$$\therefore P_A^{\circ} = (2.4 - P_B^{\circ}) \text{ atm} = (2.4 - 0.2) \text{ atm} = 2.2 \text{ atm}.$$



চিত্র 2.7

## **একক ৩ কলিগেটিভ বা সংখ্যাবাচক ধর্ম (colligative properties)**

### **গঠন**

#### **3.1 প্রস্তাবনা**

উদ্দেশ্য

#### **3.2 বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হুস।**

3.2.1 রাউণ্টস্ট্রের নানারূপ।

3.2.2 বাষ্পচাপের আপেক্ষিক ভর থেকে দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয়।

3.2.3 বাষ্পচাপ অবনমনের মাপন

#### **3.3 শ্ফুটনাক্ষের উন্নয়ন**

3.3.1 অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের শ্ফুটনাক্ষ উন্নয়নের সাথে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক।

3.3.2 শ্ফুটনাক্ষের উন্নয়ন থেকে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয়।

3.3.3 শ্ফুটনাক্ষের উন্নয়ন নির্ণয়।

#### **3.4 হিমাংকের অবনমন**

3.4.1 অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের হিমাংক অবনমনের সাথে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক।

3.4.2 হিমাংকের অবনমন থেকে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয়।

3.4.3 হিমাংক অবনমন মাপন

#### **3.5 অসমোসিস ও অসমোটিক চাপ**

3.5.1 অসমোটিক চাপ মাপন

3.5.2 অসমোটিক চাপের সূত্রাবলী

3.5.3 ভার্টহফ সূত্রাবলীর তাপগতির উপপাদন

3.5.4 বিভিন্ন কলিগেটিভ ধর্মের মধ্যে পারম্পরিক সম্পর্ক।

3.6 দ্রবণের অস্থানাবিক আচরণ — সংগুণ ও বিয়োজন

#### **3.7 সারাংশ**

#### **3.8 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী**

#### **3.9 উভরমালা**

### 3.1 প্রস্তাবণা

অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের কতকগুলি ধর্ম পরস্পর সংবন্ধ (inter-linked)। এ জাতীয় কোন একটি ধর্মের মূল্য জানা থাকলে অপরগুলির মূল্যও অন্যায়ে গণনা করা সম্ভব। এইসব সুসংবন্ধ ধর্মের বৈশিষ্ট্য হ'ল যে ধর্মগুলি দ্রাবের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না কিন্তু নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাবের অণু বা আয়ন-সংখ্যার উপর নির্ভর করে। এইজন্য এইসব ধর্মকে ঐ দ্রবণের কলিগেটিভ (colligative) বা সংখ্যাবাচক বা সংখ্যিক ধর্ম বলা হয়। অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের এই ধর্মগুলি হ'ল:

- i) বাপ্চাপের আপেক্ষিক হ্রাস (Relative lowering of vapor pressure)
- ii) স্ফুটনাক্রের উন্নয়ন (Elevation of boiling point)
- iii) হিমাক্রের অবনমন (Depression of freezing point) এবং
- iv) অসমোটিক চাপ

অবশ্য এখানে উল্লিখিত শেষ দুটি ধর্ম অর্থাৎ হিমাক্রের অবনমন ও অসমোটিক চাপের সৃষ্টি দ্রাবকে দ্রাব ধাকলেই ঘটে। অর্থাৎ লঘু দ্রবণের এই দুটি বৈশিষ্ট্য দ্রাব উদ্বায়ী বা অনুদ্বায়ী — তার ওপর নির্ভর করে না।

উদাহরণস্বরূপ যেমন  $0.01\text{M}$  সুক্রোজ,  $0.005\text{M}$   $\text{NaCl}$ ,  $0.01\text{M}$  ইউরিয়া,  $0.025\text{M}$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $0.01\text{M}$  শুক্রোজ — এদের প্রত্যেকের  $1\text{dm}^3$  আয়তনের দ্রবণে  $0.01$  মোল বা  $6.023 \times 10^{23}$  সংখ্যক কণা (অনু বা আয়ন) আছে। এই দ্রবণগুলি লঘু তাই এরা আদর্শ আচরণ করে। সুতরাং একই উৎক্তায় এই চারটি দ্রবণেরই ক্ষেত্রে যে কোন বিশেষ কলিগেটিভ ধর্মের মান একই। আবার একই উৎক্তায়  $0.01\text{M}$  মাত্রার আলাদা আলাদা ভাবে  $\text{NaCl}$ , শুক্রোজ,  $\text{BaCl}_2$  ও ফিললের জলীয়দ্রবণ নিয়ে ক্রমবর্থমান যে কোন বিশেষ কলিগেটিভ ধর্ম অনুযায়ী দ্রবণগুলিতে সাজালে দেখা যায় তাহাদের ক্রম হয় :

$0.01\text{M}$  ফিলল  $< 0.01\text{M}$  সুক্রোজ  $< 0.01\text{M}$   $\text{NaCl} < 0.01\text{M}$   $\text{BaCl}_2$  এর কারণ  $1\text{dm}^3$  জলীয় দ্রবণে  $\text{BaCl}_2$  এর আয়ন সংখ্যা  $= 3 \times 6.023 \times 10^{23}$  অপরদিকে এই আয়তনে  $\text{NaCl}$  এর আয়ন সংখ্যা  $= 2 \times 6.023 \times 10^{23}$ , সুক্রোজের অনুসংখ্যা প্রায়  $6.023 \times 10^{23}$  এবং জলীয় দ্রবণে ফিলল কিছুটা দ্বিগুণিত (dimer) হওয়ার জন্ম  $1\text{dm}^3$  ফিলল দ্রবণে অণুসংখ্যা  $6.023 \times 10^{23}$  এর চেয়ে কম। কালগেটিভ ধর্মগুলির প্রকাশ প্রকৃতপক্ষে গাঢ় দ্রবণেও ঘটে। কিন্তু লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই অর্থাৎ দ্রবণ যখন আদর্শ আচরণ করে, তখনই কেবলমাত্র এই ধর্মগুলি কলিগেটিভ বা সংখ্যিক ধর্মরূপে দেখা দেয়, অর্থাৎ নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাবের অণুসংখ্যার সমানুপাতিক হয় এবং নির্দিষ্ট কতকগুলি সূত্র মেনে চলে।

এই ধর্মগুলি থেকে আমরা অনুদ্বায়ী দ্রাবের আপেক্ষিক মোলার ভর নির্ণয় করতে পারি। এছাড়াও এদের থেকে দ্রাবের দ্রবণে সংগৃহণ (association) বা বিয়োজন (dissociation) মাত্রার গুণাঙ্ক (degree) বার করা যায়। আমরা এই এককে লঘু দ্রবণের এইসব ধর্মাবলী আলোচনা করবো।

## উদ্দেশ্য :

- এই একক পড়া হ'লে আপনারা সমর্থ হবেন
- কলিগেটিভ ধর্মের মানে ব্যাখ্যা করতে।
  - বাষ্পচাপের আপেক্ষিক ত্বাস সম্বন্ধে রাউন্ট সূত্র বলতে।
  - স্ফুটনাক্তের উন্নয়ন ও দ্রাবের মোলালিটির মধ্যে সম্পর্ক উপস্থান করতে।
  - মোলাল উন্নয়ন প্রকরণের সংজ্ঞা দিতে।
  - হিমাক্তের অবনমন ও দ্রাবের মোলালিটির মধ্যে সম্পর্ক উপস্থান করতে।
  - মোলাল অবনমন প্রকরণের সংজ্ঞা দিতে।
  - বিভিন্ন কলিগেটিভ ধর্মের সাহায্যে অনুদ্বায়ী দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করতে।

---

### 3.2 বাষ্পচাপের আপেক্ষিক ত্বাস (relative lowering of vapour pressure)

---

যদিও এই বিষয়টি খুব ছোট করে বিভাগ 1.7 এ (39) ও (40) সমীকরণসমূহ দ্বারা বলা হয়েছে, এই বিষয়টি এখানে আমরা একটি বিশদভাবে আলোচনা করবো। যদি একটি আবক্ষ বায়ুশূন্য পাত্রে কিছুটা বিশুদ্ধ তরল নেওয়া হয়, তবে আমরা জানি তরলটির কিছুটা বাষ্পীভূত হ'য়ে তরলের ওপরের শূন্যস্থান ভরাটি করে। নির্দিষ্ট উৎসতায় যখন তরল ( $1$ ) ও বাষ্পের মধ্যে এইভাবে সাম্যাবস্থা আসে, তখন তরলের বাষ্পের যে চাপ, তাকে বিশুদ্ধ তরলটির বাষ্পচাপ ( $P_1^{\circ}$ ) বলে। এই বাষ্পচাপ তরলটির ( $1$ -এর) প্রকৃতি ও উৎসতার ওপর নির্ভর করে। এখন একটি অনুদ্বায়ী দ্রাব ( $2$ ) এই তরলে যুক্ত করা হ'লে সাম্যাবস্থায় দ্রবণের বাষ্পচাপ ( $P_2$ ) বিশুদ্ধ তরলের সাম্য বাষ্পচাপের কম হয়। অর্থাৎ যে কোন উৎসতায়  $P_2 < P_1^{\circ}$

#### বাষ্পচাপ ত্বাসের কারণ

একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব  $\mu_1^{\circ}$ , অবিশুদ্ধ বা অন্য পদার্থের সাথে মিশ্রিত অবস্থায় অর্থাৎ দ্রবণের রাসায়নিক বিভব  $\mu_1$ , এর চেয়ে বেশি। অর্থাৎ  $\mu_1 < \mu_1^{\circ}$  তার কারণ বিশুদ্ধ দ্রাবকেই দ্রাবক অণুর ঘনত্ব বা গাঢ়ত্ব দ্রবণের তুলনায় বেশি। অন্যভাবে বলা যায়, তাপগতিক নিয়মানুসারে দ্রবণ আদর্শ ব্যবহার করলে  $\mu_1 < \mu_1^{\circ}$  পরম্পরের সাথে দ্রবণের দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশ  $X_1$ , এর সাথে নিম্নলিখিতভাবে সম্পর্কযুক্ত :

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} + RT \ln X_1, \dots \dots (1)$$

যখন  $X_1 = 1$ , অর্থাৎ দ্রাবক সম্পূর্ণভাবে বিশুদ্ধ তখন,  $\mu_1 = \mu_1^{\circ}$ । অন্য অবস্থায় অর্থাৎ দ্রবণে  $\mu_1 < \mu_1^{\circ}$  কারণ  $X_1$ , একটি তফাংশ। এখন তাপগতিক তত্ত্বানুসারে আমরা জানি রাসায়নিক বিভব পদার্থের

মুক্ত হওয়ার প্রবণতার পরিচায়ক। তাই  $\mu_1 < \mu_1^0$  হওয়ার অর্থ হলো দ্রাবক অণুর দ্রবণ অপেক্ষা বিশুদ্ধ তরল দ্রাবক থেকে মুক্ত হওয়ার প্রবণতা বেশি। কাজেই একই উষ্ণতায় নির্দিষ্ট আয়তনের আবক্ষপাত্রে গ্যাসীয় দশায় দ্রবণ অপেক্ষা বিশুদ্ধ তরল থেকে বেশি অণু মুক্ত হ'বে। আবার এক্ষেত্রে দ্রবণের দ্রাবক অনুদ্বায়ী হওয়ায়, গ্যাসীয় দশায় দ্রাবকের কোন অণু প্রায় পাওয়া যায় না বা দ্রাবক কোন আংশিক চাপ বাস্পদশায় সৃষ্টি করে না। সুতরাং অনুদ্বায়ী দ্রাবকের দ্রবণের বাস্পচাপ অপেক্ষা বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাস্পচাপ সর্বদা বেশি হয়।

### 3.2.1 রাউণ্ট সূত্রের নাম রূপ

এখন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নির্দিষ্ট দ্রাবকের বাস্পচাপের হ্রাসের পরিমাণ পাওয়া যায় রাউণ্ট সূত্র (39) সমীকরণ থেকে। এই সূত্রানুসারে আদর্শ দ্রবণের দ্রাবকের বাস্পচাপ,  $P_1 = x_1 p_1^0 \dots\dots\dots(2)$  যেখানে  $x_1$  দ্রবণে দ্রাবকের মৌল ভগ্নাংশ এবং  $p_1^0$  হল বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাস্পচাপ। লব্ধ দ্রবণে দ্রাবক অণুগুলি পরস্পরের থেকে দূরে থাকায় তাদের নিজেদের মধ্যে যথস্থিতিয়া (interaction) নগণ্য। সুতরাং আদর্শ দ্রবণের সমগ্র বাস্পচাপে দ্রাবকের আংশিক বাস্পচাপ নগণ্য ধরা যেতে পারে। সুতরাং দ্রাবকের বাস্পচাপ এখানে দ্রবণেরই বাস্পচাপ।

$$\text{মৌল ভগ্নাংশ } x_1 < 1 \text{ হওয়ায় এখানে } p_1 < p_1^0$$

$$\text{এখন দ্রবণে বাস্পচাপের হ্রাস}, \Delta p = p_1^0 - p_1 = p_1^0 - x_1 p_1^0 = p_1^0 (1 - x_1)$$

$$\text{অথবা } \Delta p = p_1^0 x_1 \dots\dots\dots(3)$$

যেখানে  $x_1$  হল সংঘটক 2 অর্থাৎ অনুদ্বায়ী দ্রাবকের মৌল ভগ্নাংশ। সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাস্পচাপের হ্রাস বা অবনমন বিশুদ্ধ দ্রাবক 1-এর বাস্পচাপ  $p_1^0$  এবং দ্রবণে দ্রাবক 2 এর মৌল ভগ্নাংশের ওপর নির্ভরশীল। অপর কথায় বলা যায় যে বাস্পচাপের অবনমন = দ্রাবকের প্রকৃতি = উষ্ণতা (যেহেতু নির্দিষ্ট দ্রাবকের বাস্পচাপ  $p_1^0$  উষ্ণতার সাথে বাড়ে) ও = দ্রাবকের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল—কিন্তু কখনই দ্রাবকের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে না। (3) নম্বর সমীকরণকে এইভাবে লেখা যায় :

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{\Delta p}{p_1^0} = x_1 \dots\dots\dots(4)$$

$\Delta p/p_1^0$  কে বলা যায় দ্রবণে দ্রাবকের বাস্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন (relative lowering of vapour pressure) সমীকরণ (4) কে সূচাকারে এইভাবে বলা যায়।

বিশুদ্ধ দ্রাবকের তুলনায় দ্রবণে দ্রাবকের বাস্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন দ্রবণে অনুদ্বায়ী দ্রাবকের মৌল ভগ্নাংশের সমান হয়। বাস্পচাপের এই আপেক্ষিক অবনমন দ্রাবকের প্রকৃতি বা উষ্ণতার ওপর নির্ভরশীল নয়।

উপরোক্ত এই বিবৃতিকে বাস্পচাপের অবনমন সম্বন্ধীয় রাউন্ট সূত্র বলা হয়। মনে রাখা প্রয়োজন এই রাউন্ট সূত্র কেবলমাত্র অনুস্থায়ী পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হ'বে।

$$\text{এখন } \frac{p_2'' - p_1}{p_1''} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \dots \dots \dots (5)$$

যেখানে  $n_1$  ও  $n_2$  হ'লে যথক্রমে দ্রাবক (1) ও দ্রাব (2) এর মোল সংখ্যা লম্ব দ্রবণে  $n_1 \gg n_2$   
 $\therefore n_1 + n_2 \approx n_1$

এখন কোন নির্ধারিত দ্রাবকের নির্দিষ্ট পরিমাণের জন্য যথাক্রমে  $p_1$  ও  $n_1$  দ্রবক।  $\therefore \Delta p \propto n_1$ ,  
সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন নির্দিষ্ট দ্রাবকের একই মোল পরিমাণে বিভিন্ন অনুমায়ী দ্রাবের একই  
মোল পরিমাণ পৃথক পৃথক ভাবে স্বীকৃত হ'লে যে বিভিন্ন দ্রবণ পাওয়া যায়, তাদের প্রত্যেকের জন্য  
বাস্পচাপের হাস একই হয়।

এই বিবৃতিকে অনেক সময় বাঞ্চাপের অবনমন সম্বন্ধীয় রাউন্ডের দ্বিতীয় সূত্র বলা হয়। এর থেকে বোঝা যায় যে অনুদ্বায়ী দ্রাবণের লম্বু দ্রবণে বাঞ্চাপের আপেক্ষিক অবনমন তো বটেই, শুধুমাত্র বাঞ্চাপের হাসও হ'লো একটি কলিগেটিভ ধর্ম।

3.2.2 বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হাস থেকে অনন্তায়ী দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয়

যদি নির্দিষ্ট উৎসতায় অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের এবং বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাস্পচাপ জানা থাকে, তবে তার থেকে সমীকরণ (5) বা (6) ব্যবহার করে অনুদ্বায়ী দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করা সম্ভব। যদি  $w$ ,  $Kg$  দ্রাবকে  $w$ ,  $Kg$  দ্রাব দ্রবীভূত হয় এবং দ্রাবক ও দ্রাবের মোলার ভর যথাক্রমে  $M_1$ ,  $Kg mol^{-1}$  ও  $M_2$ ,  $Kg mol^{-1}$  হয়, তাহলে দ্রবণে

দ্রাবকের মোল সংখ্যা,  $n_1 = w_1 / M_1$

এবং দ্রাবের মোল সংখ্যা  $n_2 = w_2 / M_2$

### এখন সমীকরণ (5) অন্যায়ী

$$\frac{\Delta p}{p_i} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{w_2 / M_2}{w_1 / M_1 + w_2 / M_2}$$

$$\text{অথবা } \frac{p_1}{\Delta p} = \frac{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}{w_1/M_1} = 1 + \frac{w_1 M_2}{w_2 M_1}$$

$$\text{অথবা } \frac{\frac{w_1 M_2}{w_1 M_1}}{\Delta p} = \frac{P_1^o}{\Delta p} - 1 \approx \frac{P_1^o}{P_1^o - P_1} - 1 = \frac{P_1^o}{P_1^o - P_1} = \frac{P_1^o}{\Delta p}$$

$$\therefore M_2 = \frac{w_1}{w_2} M_1 \cdot \frac{P_1}{\Delta p} \quad \dots\dots\dots(7)$$

আবার দ্রবণ খুব লঘু হলে সমীকরণ 12.6 ব্যবহার করা যেতে পারে।

$$\text{সেক্ষেত্রে, } \frac{\Delta p}{P_1''} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$$

$$\therefore M_2 = \frac{w_2 M_1}{w_1} \cdot \frac{P_1''}{\Delta p} \quad \dots\dots\dots(8)$$

সূতরাং দ্রবণে দ্রাব ও দ্রাবকের ভর এবং দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাস্পচাপ জানা থাকলে সমীকরণ

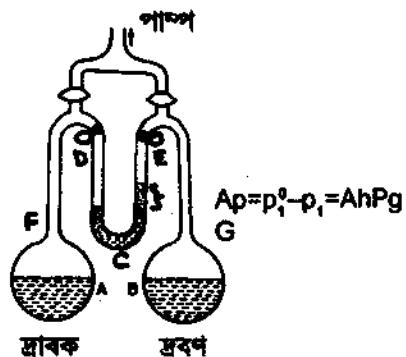
(7) বা (8) ব্যবহার করে দ্রাবের আপেক্ষিক মোলার ভর গণনা করা যায়।

### 3.2.3 বাস্পচাপ অবনমনের মাপন (Measurement of lowering of vapour pressure)

অনুষ্ঠানী দ্রাবকের লঘু দ্রবণে বাস্পচাপের অবনমন খুব কম হয়। এজন্ম এই অবনমন ( $p_1'' - p_1$ ) অনেকক্ষেত্রে সরাসরি মাপা হয়। তবে আলাদাভাবে  $p_1''$  ও  $p_1$  মেপেও এই অবনমন অর্থাৎ  $p_1'' - p_1$  পাওয়া যেতে পারে। মাপনের পদ্ধতিগুলিকে দুইভাবে ভাগ করা হয়। (1) স্থিতীয় (static) ও (2) গতীয় (dynamic)

#### 1) স্থিতীয় পদ্ধতি

##### a) রাউটেন্ট ব্যারোমিটার পদ্ধতি



চিত্র 3.1

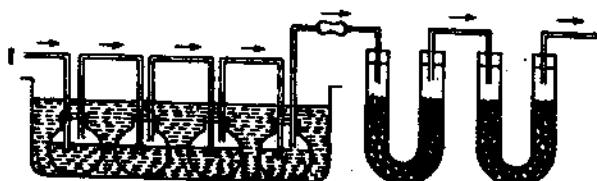
নির্দিষ্ট উক্ততায় একটি পারদগুরু ব্যারোমিটার নলের মধ্যে একটি বাঁকানো পিপেটেরসাহায্যে অঙ্গ কিছুটা বিশুদ্ধ তরল প্রবেশ করান হয়। তরল হালকা বলৈ ব্যারোমিটারের মার্কারী স্তরের ওপরে উঠে এবং তার থেকে ব্যারোমিটারের উরেসেলীয় শূন্যস্থানে বাস্পীভূত হয়। এতে মার্কারী স্তরের অবনমন হয়, যার থেকে পরীক্ষণের উক্ততায় বিশুদ্ধ তরলের সংপৃক্ষ বাস্পচাপ  $p_1''$  জানা যায়। বিশুদ্ধ তরলের বদলে দ্রবণ নিলেএকইভাবে ঐ উক্ততায় দ্রবণের সংপৃক্ষ বাস্পচাপ  $p_1$  জানা যায়। এইভাবে দ্রবণে বাস্পচাপের অবনমন  $p_1'' - p_1$  মাপা হয়।

b) বিভেদক ম্যানোমিটার (differential manometer) পদ্ধতি

এই পদ্ধতিতে ব্যবহৃত যন্ত্রের একটি ছবি 3.1 নম্বর চিত্রে দেখান হয়েছে। A ও B বালব দুটিতে যথাক্রমে দ্রাবক ও দ্রবণ নেওয়া হয়। বালব দুটি একটি বিভেদক ম্যানোমিটার (C) -এর সাথে যুক্ত। ম্যানোমিটারের ভেতর নিষ্কায় (inert) অনুদায়ী, কম ঘনত্বের একটি তরল যথা  $\beta$  ব্রোমন্যাপথলিন ( $\beta$ -bromonaphthalene) বা n-বিড়টাইল থ্যালেট (n-butylphthalate) নেওয়া হয়। দুটি স্টপকক্ষ D ও E এর মাধ্যমে A ও B বালব দুটিকে ম্যানোমিটার C এর সাথে ইচ্ছেমতো সংযুক্ত বা বিচ্ছিন্ন করা যায়। সাধারণ বায়ুচাপে ম্যানোমিটারের তরল দুই প্রান্তে সমান উচ্চতায় থাকে। এই অবস্থায় A ও B এর মাধ্যমে A ও B বালব দুটিকে ম্যানোমিটার C এর সাথে ইচ্ছেমতো সংযুক্ত বা বিচ্ছিন্ন করা যায়। সাধারণ বায়ুচাপে ম্যানোমিটারের তরল দুই প্রান্তে সমান উচ্চতায় থাকে। এই অবস্থায় A ও B এর সঙ্গে C এর সংযোগ বিচ্ছিন্ন করে প্রমাণ সংযোজক (standard joint) F ও G খুলে A ও B বালবে যথাক্রমে দ্রাবক ও দ্রবণ নেওয়া হয়। এরপর F ও G বন্ধ করে যন্ত্রটিকে পাম্পের সাথে যুক্ত করে ভেতরে বায়ুশূন্য করা হয়। এই প্রক্রিয়ায় দ্রাবক ও দ্রবণের সামান্য স্ফুটন হলে প্রথমে পাম্পের সংযোগ বিচ্ছিন্ন করা হয় এবং পরে স্টপকক্ষ D ও E খুলে দিয়ে A ও B কে C এর সাথে সংযুক্ত করা হয়। দ্রাবক ও দ্রবণের বাঞ্চাপের পার্থক্যের জন্য ম্যানোমিটারের উভয় প্রান্তের তরলস্তরের মধ্যে উচ্চতার ( $\Delta h$ ) পার্থক্য হয়। এই পার্থক্য থেকে  $p_1 - p$ , সরাসরি মাপা যায়। সমস্ত পরীক্ষাটি একটি নির্দিষ্ট উচ্চতায় করা হয়।

2) গতীয় পদ্ধতি

পদ্ধতিগুলির মধ্যে সহজতমটি হল অস্টওয়াল্ড ও ওয়াকারের (Ostwald and walker) পদ্ধতি। এই পদ্ধতিতে ব্যবহৃত যন্ত্র 3.2 নম্বর চিত্রতে দেখান হলো। A ও B অংশদ্বয়ের প্রত্যেকটি পর পর



চিত্র 3.2

- i) বাতাস
- ii) দ্রবণ বাত্স
- iii) দ্রাবক বাত্স
- iv) শুষ্ক - করা  $\text{CaCl}_2$  টিউব
- v) শুষ্ক বাতাস

কতকগুলি বাল্বের সমষ্টি। A ও B এর বাল্বগুলিতে যথাক্রমে দ্রবণ ও দ্রাবক নেওয়া হয়। C একটি রক্ষী মন যাতে দ্রাবক-শোষক কোন পদার্থ যেমন জলের ক্ষেত্রে অনার্জি  $\text{CaCl}_2$  নেওয়া হয়। যন্ত্রের এই তিনটি অংশ অর্থাৎ A, B এবং C কে আগে থাকতে আলাদাভাবে শুষ্ক করে তারপর পরপর রাখার বা প্রমাণ সংযোজক দ্বারা যুক্ত করা হয়। A ও B কে তাপস্থাপক (thermostat) এর মধ্যে রাখা হয়। যাতে শুধুর উচ্চতা হির থাকে। এরপর A তে বিশুদ্ধ শুষ্ক বায়ু প্রবেশ করান হয়। এই বায়ু যখন A পরিত্যাগ করে, তখন তাপস্থাপকের উচ্চতায় দ্রবণের বাঞ্চা দ্বারা সংপৃক্ষ হয়। ফলে A এর ভর ক্রিটু করে যা  $p_1$  এর সমানুপাতিক। এরপর p, দ্রাবক বাঞ্চাপ বিশিষ্ট বায়ুকে B-তে প্রবেশ করান হয়। B তে বিশুদ্ধ দ্রাবকের মধ্য দিয়ে যেতে গিয়ে ঐ বায়ু ঐ উচ্চতায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাঞ্চাপ  $p_1$  লাভ করে।

যেহেতু  $p_1 > p_1'$ , মতাই বায়ুর এই বাস্প গ্রহণের জন্য B এর ভরেরও কিছু হ্রাস হয় এবং সহজেই অনুমেয় যে এই হ্রাস ( $p_1 - p_1'$ ) এর সমানুপাতিক। এখন  $p_1$  চাপে দ্রাবক-সংপৃক্ষ বায়ু B থেকে নির্গত হয়ে C তে প্রবেশ করলে C এর মধ্যেকার দ্রাবক শোষক দ্রাবক-বাস্প শোষণ করে। ফলে C-এর ভর কিছুটা বাড়ে যা  $p_1$  এর সাথে সমানুপাতিক। এখন A ও B এর ভর হ্রাস যথাক্রমে  $W_A$  ও  $W_B$  এবং C এর উন্নবৃদ্ধি  $W_C$  হলে,  $W_A + W_B = W_C$  এবং  $W_A \propto p_1$  আবার  $W_B \propto (p_1 - p_1')$ । সুতরাং  $(W_A + W) \propto p_1$ .

$$\therefore \frac{p_i^o - p_i}{p_i^o} = \frac{w_B}{w_A + w_B} = \frac{w_B}{w_C} \dots\dots\dots(9)$$

$$\text{কারণ } W_A + W_B = W_C$$

উদাহরণ (১)

0.010 Kg অনুমানী দ্রাব 0.200 Kg জলে প্রবীকৃত হ'লে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবণের বাস্পচাপ হয়  $7.30 \times 10^3$  p<sub>a</sub> (Pascal)। ঐ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জলের বাস্পচাপ  $7.40 \times 10^3$  Pa হলে, দ্রাবটির আগবিক শুরুত্ত কত?

$$\text{সমাধান } W_1 = 0.200 \text{ Kg} \quad W_2 = 0.010 \text{ Kg}$$

$$M_1 = 0.018 \text{ Kg mon}^{-1} \quad M_2 = ?$$

$$P_1 = 7.40 \times 10^3 \text{ Pa} \quad P_2 = 7.30 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(৪) নম্বৰ সমীকৰণ ব্যবহার করে পাই

$$M_2 = \frac{\frac{w_2 m_1}{w_1} - \frac{p_i^e}{\Delta p}}{\frac{0.010 \text{ Kg} \times 0.018 \text{ Kgmol}^{-1}}{0.200 \text{ Kg}}} \frac{\frac{7.40 \times 10^3 p_s}{7.40 \times 10^3 p_a - 7.30 \times 10^3 p_b}}{.009} \\ = \frac{0.010 \times 0.018}{0.2} \frac{7.40 \times 10^3}{0.10 \times 10^3} \text{ Kgmol}^{-1} \\ = 0.06660 \text{ Kg mol}^{-1}$$

অতএব স্মাৰকটিৱ আগবংক শুল্ক ৬৬.৬

आषाढ़ीकाव अंश १

- ## ১. নিম্নলিখিত বঙ্গবাণুলি সঠিক/ বেঠিক বলুন :

- ### i) বাঞ্চাপের অবনমন মাত্রাই কলিগেটিভ ধর্ম

ii) অনুমানী দ্রাবের সমু প্রবণের আপেক্ষিক বাঞ্চাপের অবনমন উচ্ছতার পরিবর্তনে পরিবর্তনশীল নয়।

iii) দ্রাবকের আপেক্ষিক বচ্চপচাপের অবলম্বন তার মোল ভগ্নাখণ্ডের সমান

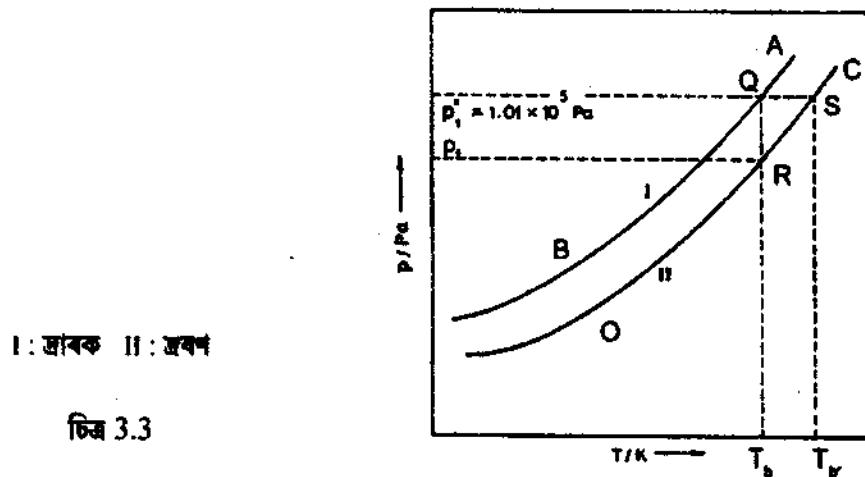
iv) অনুমানী দ্রাবের লঘু প্রবলে দ্রাবকের আগেক্ষিক যাঞ্চাপের অবনমন প্রবলে দ্রাবক ও দ্রাবের ক্ষা-সংখ্যার উপর নির্ভর করে।

### 3.3 স্ফুটনাক্ষ উন্নয়ন (Elevation of boiling point)

আমরা জানি যে' কোন তরলে (দ্রবণ বা দ্রাবকে) দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব এবং তার ফলস্বরূপ তার সংপৃক্ষ বাষ্পচাপ উৎপন্ন হাড়ার সাথে বাড়ে। এখন তরলের নিজস্ব বাষ্পচাপ যখন সাধারণ বহিঃচাপ অর্থাৎ  $1.0133 \times 10^5$  Pascal বা আর্টিমোসফেয়ার চাপের সমান হয়, তখন তরল ফোটে। এখন ধরা যাক কোন বিশুদ্ধ তরলের স্ফুটনাক্ষ  $T_b$ , সূতরাং  $T_b$  উৎপন্নায় বিশুদ্ধ তরলটির বাষ্পচাপ  $p_1^o = 1$  আর্টিমোসফেয়ার। এখন রাউন্টের পরীক্ষা থেকে আমরা জানি, তরলে অনুদ্বায়ী দ্রাব যোগ করলে, দ্রবণের বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ থেকে কম হবে এবং এই ঘটনা পদার্থের তরল অবস্থায় যে কোন উৎপন্নাতেই সত্য। অতএব  $T_b$  উৎপন্নায় দ্রবণের বাষ্পচাপ  $p_1$ , ঐ উৎপন্নায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অর্থাৎ আর্টিমোসফেয়ার চাপের থেকে কম হবে। সূতরাং  $T_b$  উৎপন্নায় অবিশুদ্ধ তরল বা দ্রবণ ফুটবে না। সূতরাং এর জন্য দ্রবণকে আরো উন্নত করতে হবে যতক্ষণ না তার বাষ্পচাপ। আর্টিমোসফেয়ার চাপের সমান হয়। ধরুন  $T'$  হল সেই উৎপন্ন। কাজেই  $T' > T_b$  অর্থাৎ  $\Delta T_b = T' - T_b$  একটি ধনাত্মক রাশি। ইহার অর্থ হল অনুদ্বায়ী দ্রাবের দ্রবণের স্ফুটনাক্ষের উন্নয়ন ঘটে। এখন অনুদ্বায়ী দ্রাবের এই দ্রবণ লয় হলে ইহা আদর্শ দ্রবণের মত ব্যবহার করে এবং বাষ্পচাপ অবনমন সম্বন্ধীয় রাউন্ট সূত্র মেনে চলে। সেক্ষেত্রে দেখান যায় যে এই স্ফুটনাক্ষের উন্নয়ন  $\Delta T_b$  একটি কলিগেটিভ বা সংবিধিক ধর্ম।

#### 3.3.1 অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘুদ্রবণের স্ফুটনাক্ষ উন্নয়নের সাথে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক।

মনে করুন বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ উৎপন্নার সাথে 3.3 নম্বর চিত্রের AB লেখের মতো পরিবর্তিত হয়। অনুদ্বায়ী দ্রাব যুক্ত ইওয়ার ফলে দ্রবণের বাষ্পচাপ CD লেখ বরাবর পরিবর্তিত হয়। যেহেতু যে কোন উৎপন্নাতেই দ্রবণের বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপের চেয়ে কম, তাই CD সর্বদা AB এর মীচে থাকবে। ধরা যাক বহিঃস্ব চাপ  $p_1^o$ । সাধারণ ক্ষেত্রে এই চাপ পৃথিবী পৃষ্ঠের বায়ু চাপ  $1.0133 \times 10^5$  Pa এর সমান হয়। এই চাপকে আর্টিমোসফেয়ার চাপ বলে। কাজেই দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ



যখন  $p_1$ , তে পৌছবে, তখনই তারা ফুটবে।  $Q$  বিন্দুতে দ্রাবকের বাষ্পচাপ  $p_1^*$  হওয়ায় ঐ বিন্দুর উষ্ণতা  $T_b$  ই হবে দ্রাবকের স্ফুটনাক। কিন্তু এই উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ যা কিনা  $R$  বিন্দু দিয়ে পাওয়া যায় তা হল  $p_1$  (ধরন)। যেহেতু  $p_1 < p_1^*$  সুতরাং  $T_b$  উষ্ণতায় দ্রবণের স্ফুটন হবে না।  $S$  বিন্দুতে  $T_b'$  উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ  $P_b^*$  এর সমান হয়। সুতরাং  $T_b'$  হল দ্রবণের স্ফুটনাক। স্পষ্টতই  $T_b' > T_b$  এবং  $T_b' - T_b = \Delta T_b$ , একটি ধনাত্মক রাশি। বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখের প্রতিটি বিন্দুই একটি সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করে। তাই দ্রবণের ক্ষেত্রে CD লেখের S ও R বিন্দুতে ক্ল্যাপেরণ ক্লিসিয়াস (Clapeyron Clausius)

$$\text{সমীকরণ ব্যবহার করে পাই। } \ln p_1^* = \frac{-L_v}{RT_b} + z \text{ এবং } \ln p_1 = \frac{-L_v}{RT_b} + z$$

$$\begin{aligned} \text{যেখানে } L_v &= \text{দ্রাবকের মোলার বাষ্পীভবনের জীনতাপ।} \\ &= \text{বাষ্পীভবন জনিত মোলার এনথ্যালপি পরিবর্তন, } \Delta H_v \end{aligned}$$

এখানে  $z$  = সমাকলন ফ্রেক।  $\Delta H_v$  বা  $L_v$  উষ্ণতার সাথে খুব সামান্য পরিবর্তন হয়। সুতরাং এখানে যেহেতু  $T_b$  ও  $T_b'$  এর মধ্যে পার্থক্য খুব কম, তাই দ্রবণের S এবং R দুটি বিন্দুতে একই  $L_v$  বা  $\Delta H_v$  ধরা হয়েছে।

$$\therefore \ln(p_1/p_1^*) = -\frac{L_v}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b'} \right) = \frac{-L_v}{R} \cdot \frac{T_b' - T_b}{T_b T_b'} \quad \dots\dots\dots(10)$$

এখন লম্ব দ্রবণের ক্ষেত্রে  $\Delta T_b$  খুব অল্প। তাই  $T_b$  এবং  $T_b'$

$$\therefore \ln \frac{p_1}{p_1^*} = -\frac{L_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_b^2} \quad [ \because T_b T_b' = T_b^2 ] \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$\text{অথবা } \ln \left( 1 - \frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} \right) = -\frac{L_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_b^2} \quad \dots\dots\dots(12)$$

এখন  $\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*}$  একটি ভগ্নাংশ এবং লম্ব দ্রবণের ক্ষেত্রে  $p_1^* - p_1$  খুব ছোট।

$$\therefore \ln \left( 1 - \frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} \right) \approx -\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} \quad \dots\dots\dots(13)$$

$$[\because \ln(1 - x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - x]$$

(12) ও (13) নম্বর সমীকরণসম্ম থেকে পাই,

$$\therefore \frac{L_v}{R} \cdot \frac{\Delta T_b}{T_b^2} = \frac{p_1^* - p_1}{p_1^*}$$

$$\text{অথবা } \Delta T_b = \frac{RT_b^2}{L_v} \cdot \frac{p_1^* - p_1}{p_1^*} \quad \dots\dots\dots(14)$$

এখন রাউল্টের স্ত্রানুযায়ী  $\frac{p_1^* - p_1}{p_1^*}$  = দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন =  $x_2$ , যেখানে

$x_2$  = দ্রবণে দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ।

এখন দ্রবণে  $n_1$  মৌল দ্রাবক ও  $n_2$  মৌল দ্রাব থাকলে  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$  কিন্তু দ্রবণটি লঘু বলে  $n_1 > n_2$

$$\therefore x_2 = \frac{n_2}{n_1}$$

এখন দ্রবণে  $w_1$ , kg দ্রাব  $w_1$ , kg দ্রাবকে উপস্থিত থাকলে এবং দ্রাবক ও দ্রাবের আগবিক শুরুত্ব -  
যথাক্রমে  $M_1$  ও  $M_2$  হলে

$$\therefore x_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$$

$$\therefore \Delta T_b = \frac{RT_b^2}{L_v} \cdot \frac{W_2 M_1}{W_1 M_2} = \frac{RT_b^2 M_1}{L_v} \cdot \frac{W_2 / M_2}{W_1} = \frac{RT_b^2 M_1}{L} \cdot \frac{n_2}{W_1}$$

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^2}{(L/M_i)} \cdot \frac{n_i}{W} = \frac{RT_b^2}{L} \cdot m \quad \dots \quad (16)$$

যেখানে  $m$  হল দ্রবণে দ্রাবকের মৌলিকি অর্থাৎ প্রতি  $1\text{ Kg}$  বা  $10^3\text{ gm}$  দ্রাবকে স্বীকৃত দ্রাবকের মোলসংখ্যা। এবং  $C_v = L_v / M$ , হল দ্রাবকের বাষ্পীভবনের আপেক্ষিক শীন তাপ (specific latent heat of vaporization) অর্থাৎ প্রতি  $\text{Kg}$  বা  $1000\text{ gm}$  তরলের বাষ্পীভূত হটে যে তাপ দ্রাগে তার পরিমাণ।

নির্দিষ্ট তরল প্রা঵কের ক্ষেত্রে  $RT^2 / \gamma$  ও নির্দিষ্ট। সুতরাং ইহাকে একটি প্রবক,  $K_p$  দ্বারা প্রকাশ করা হয়। যখন  $1\text{ mol}$  প্রাব ( $w_2 = M_2$ )  $1\text{ Kg}$  প্রা঵কে ( $w_1 = 1\text{ Kg}$ ) প্রবীভৃত হয় অর্থাৎ  $m = 1$ , তখন সমীকরণ (16) থেকে লিখা যায় :

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^2}{L} = \frac{RT_b^2 M_1}{L} = K_b \dots \dots \dots (17)$$

এখন R আদর্শ গ্যাস প্রযুক্তি হওয়ায় এবং  $L_v$ , M, T<sub>b</sub>, C<sub>v</sub> ইত্যাদি একটি নির্দিষ্ট মাবকের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট হওয়ায়  $K_b = RT_b^2 / C_v$  ও একটি প্রযুক্তি। ইহাকে মোলাল উন্নয়ন প্রযুক্তি (molar elevation constant) বা অণবিক স্ফুটমানক প্রযুক্তি (molecular boiling point constant) বা ইবিউলিও স্কেনিক প্রযুক্তি (ebullioscopic constant) বলা হয়।

(17) সমীকরণ হতে দেখা যায়। মোলাল হাইপোথেটিকাল বা (hypothetical) আদর্শ প্রবণে যতটা স্ফুটনাক্ষের উন্নয়ন হয় তাহাই মোলাল উন্নয়ন প্রবক।  $K_h$  এর মান ভাস্তিকভাবে প্রাবকের স্ফুটনাক্ষ ( $T_c$ ) ও বাষ্পীভবনের লীনভাসের সাহায্যে

3.17 নম্বর সমীকরণ ব্যবহার করে নির্ণয় করা যায়। উদাহরণ স্বরূপ দ্রাবক জল হলৈ  $T_b = 373.15\text{K}$ । বাষ্পীভবনের আপেক্ষিক লীন তাপ  $\ell_v = \frac{L_v}{M_{H_2O}} = 2256 \text{ KJ Kg}^{-1}$  এবং  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\therefore K_b(H_2O) = \frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (373.15) \text{ K}^2}{2256 \times 10^3 \text{ JKg}^{-1}} = 0.5131 \text{ Kgrmol}^{-1}$$

এখন (16) ও (17) সমীকরণ দুটিকে ব্যবহার করে পাই

$$\Delta T_b = K_b m \quad \dots \dots \dots (18)$$

সমীকরণ 3.18 হতে আমরা বলতে পারি : অনুদ্বায়ী দ্রাব দ্রবীভূত হয়ে লঘু দ্রবণ তৈরী করলে, দ্রবণের শ্ফুটনাক্ষের উপয়নের পরিমাণ দ্রাবের মোল্যাল গাঢ়ত্বের সমানপ্রাপ্তিক। এই বিবৃতিকে শ্ফুটনাক্ষ উপয়নের সূত্র বলে। এখন সমীকরণ (18) সকল অনুদ্বায়ী দ্রাবের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। সুতরাং দ্রবণে যে দ্রাবই নেওয়া হোক না কেন দ্রাবের গাঢ়ত্ব বা নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাবের মোলসংখ্যা বা অগুসংখ্যা স্থির থাকলে, লঘু দ্রবণে শ্ফুটনাক্ষের উপয়ন একই হবে। অর্থাৎ শ্ফুটনাক্ষের উপয়ন দ্রাবের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না—করে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে উপস্থিত দ্রাবঅণুর সংখ্যার উপর। তাই লঘু দ্রবণের শ্ফুটনাক্ষের উপয়ন একটি কলিগেটিভ ধর্ম। সুতরাং একটি নির্দিষ্ট দ্রাবকের একই পরিমাপের সাথে বিভিন্ন অনুদ্বায়ী দ্রাবের একই মোল পরিমাণ যুক্ত করে বিভিন্ন লঘু দ্রবণ তৈরী করা হলে, তাদের সবায়ের ক্ষেত্রে শ্ফুটনাক্ষের উপয়ন হবে একই। এই বিবৃতিকে শ্ফুটনাক্ষ উপয়নের দ্বিতীয় সূত্র বলা হয়। প্রকৃতপক্ষে, যে কোন কলিগেটিভ ধর্মের জন্যই একাপ একটি সূত্র পাওয়া যায়। মনে রাখা প্রয়োজন শ্ফুটনাক্ষ উপয়নের সূত্র অন্যান্য কলিগেটিভ ধর্মের মতই কেবলমাত্র অনুদ্বায়ী পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য।  
সংগুণিত (associated) ও বিয়োজিত (dissociated) (যথা তড়িৎ বিশ্লেষ্য) পদার্থের ক্ষেত্রে এই সূত্র সরাসরি বাটে না। কারণ সংগুণন ও বিয়োজন হ'লৈ দ্রবণে কণা (অণ বা আয়ন) সংখ্যার পরিবর্তন হয়।

### 3.3.2 স্ফুটনাক্রমের উন্নয়ন থেকে স্নাবের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় (Determination of the molecular weight of a solute from elevation of boiling point).

স্ফটনাকে উন্নয়নের সমানসারে (সমীকৃতণ ১৪ অনুসারে)

$$\therefore M_2 = \frac{K_b}{\Delta T_b} - \frac{w_1}{w_2} \quad \dots \dots \dots (19)$$

(19) সমীকরণ অনুসারে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করা হয়। এরজন্য একটি অনুধায়ী দ্রাবের জ্ঞান ভর ( $w_2$ ) নিয়ে তাকে একটি জ্ঞান ভরের ( $w_1$ ) দ্রাবকে প্রবীভৃত করা হয়। এরপর  $\Delta T$ , পরীক্ষার সাহায্যে মাপা হয়।  $K_1$  এর মান সমীকরণ (17) ব্যবহার করে পাওয়া যাব আবার জ্ঞাত গাঢ়ত্বে বা ঘোলালিটিতে  $\Delta T$ , মেপেও  $K_1$  পাওয়া যেতে পারে।

### সারণী । : কিছু তরলের মোলাল উন্নয়ন ফ্রেক্ষন ( $K_b$ )

দ্রাবক	স্ফুটনাক্ষ	$K_b$	দ্রাবক	স্ফুটনাক্ষ	$K_b/K \text{ Kg mol}^{-1}$
জল	373.2	0.51	ইথাইল অ্যালকোহল	348.4	1.23
অ্যাসিটেন	329	1.71	বেঞ্জিন	353	2.53
কার্বন ট্রাক্সেলাইড	351.8	4.95	ক্লোরোফর্ম	334	3.90
অ্যাসিটিক অ্যাসিড	391.2	3.12	ইথাইল ইথার	307.7	2.16

### উদাহরণ ২

একটি জৈব পদার্থের  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Kg}$ ,  $0.01 \text{ Kg}$  ক্লোরোফর্মে দ্রব্যীভূত হলে দ্রবণের স্ফুটনাক্ষ হয়  $334.60 \text{ K}$ । ক্লোরোফর্মের স্বাভাবিক স্ফুটনাক্ষ  $334.2 \text{ K}$  এবং তার বাষ্পীভবনের শীন তাপ  $246.9 \text{ KJ Kg}^{-1}$  জৈব পদার্থটির আগবিক গুরুত্ব কত ?

সমাধান

$$\Delta T_b = T'_{b'} - T_b = (334.60 - 334.20) \text{ K} = 0.40 \text{ K}$$

$$w_1 = 0.01 \text{ Kg}, w_2 = 2.0 \times 10^{-4} \text{ Kg}, T_b = 334.2$$

$$\ell_v = L_v / M_{\text{CHCl}_3} = 246.9 \times 10^3 \text{ J Kg}^{-1}$$

$$\text{এখন } K_b = RT_b^2/\ell_v = \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} (334.20 \text{ K})^2}{246.9 \times 10^3 \text{ JKg}^{-1}} = 3.761 \text{ Kg mol}^{-1}$$

$$\therefore M_2 = K_b \frac{w_2}{w_1 \Delta T_b} = 3.761 \text{ Kg mol}^{-1} \frac{2.0 \times 10^{-4} \text{ Kg}}{0.01 \text{ Kg} \times 0.40 \text{ K}}$$

$$= 188.05 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1}$$

$$\therefore \text{নির্ণেয় আগবিক গুরুত্ব} = 188.05$$

### 3.3.3 স্ফুটনাক্ষের উন্নয়ন নির্ণয় (Determination of elevation of boiling point)

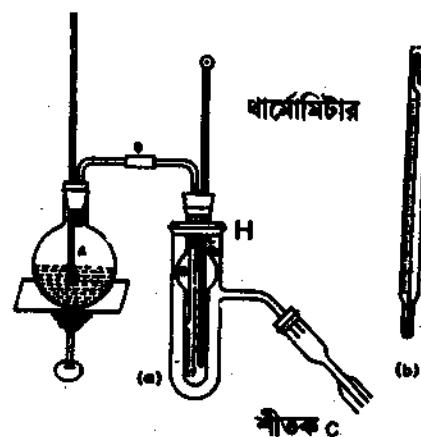
স্ফুটনাক্ষের উন্নয়ন মাপার বেশ কয়েকটি পদ্ধতি আছে। তাদের প্রত্যেকটিতেই তরল যাতে অতিখিংড় উষ্ণ বা অত্যুষ্ণ (super heated) না হয় তার দিকে লক্ষ্য রাখা হয়। এখানে অত্যুষ্ণতা (superheating) বলতে খুব দ্রুত উষ্ণতাবৃদ্ধির ফলে তরলের উষ্ণতা যখন স্ফুটনাক্ষ পেরিয়ে যায় অথচ তরলের স্ফুটন হয় না—সেই অবস্থাকে বোঝান হচ্ছে। খুব সাধারণভাবে ব্যবহৃত পদ্ধতিগুলি নিচে দেওয়া :-

১. ল্যান্ডসবার্গার পদ্ধতি (The Landsberger Method) এই পদ্ধতিতে দ্রাবকের বাষ্প পাঠিয়ে দ্রাবক ও দ্রবণকে তাদের স্ফুটনাক্ষ পর্যন্ত উন্নত করা হয়। ঐ বাষ্প দ্রাবক ও দ্রবণের মধ্য দিয়ে যাওয়ার সময় কিছুটা তরলে পরিণতহয় এবং দ্রাবক ও দ্রবণ সেই শীনতাপ (latent heat) গ্রহণ করে উন্নত হয়। এই পদ্ধতিতে অতাষ্টতা (superheating) প্রায় অসম্ভব। কারণ স্ফুটনাক্ষে পৌছলে দ্রাবক বা দ্রবণ বহিঃস্থ অ্যাটিমোসফেয়ার বায়ুচাপের বা  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pascal}$  চাপের বাষ্পের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে, এই পদ্ধতিতে তার ব্যবহৃত রাখা হয়। এই পদ্ধতির যন্ত্রটি 3.4 নম্বর চিত্রে দেখান হয়েছে।

প্রথমে ফ্লাক্স A ও তার সাথে যুক্ত একটি আয়তন নির্দেশক পরীক্ষানল B তে দ্রাবক নেওয়া হয়। A-এর দ্রাবককে ফোটান হয় যাতে A হ'লে বাষ্প D নলের মধ্য দিয়ে নির্ণত হয়ে B এর দ্রাবকের মধ্যে প্রবেশ করে কতকগুলি ছিদ্রের ভেতর দিয়ে বুদবুদাকারে বের হ'লে পারে। এতে B-এর দ্রাবক উন্নত হতে থাকে যতক্ষণ না তার উষ্ণতা স্ফুটনাক্স T<sub>1</sub> তে এসে হিঁর হয়। বেকম্যান থার্মোমিটারের মত একটি থার্মোমিটার, যা কিম্বা  $0.01\text{K}$  মাপতে পারে, B এর তরলের মধ্যে ডোবান থাকে। তার সাহায্যে তরলের উষ্ণতা মাপা হয়। সবসময় A এর তরলকে তাপ দেওয়ার ফলে যে অতিরিক্ত দ্রাবক বাষ্প তৈরী হয়, তা B এর তরলের ভেতর দিয়ে এসে B এর উপরদিকে একটি ছিদ্র H দিয়ে বের হয়ে একটি শীতক (Condenser) যন্তে ঠাণ্ডা হয়ে পুনরায় তরলে পরিগত হয়। দ্রাবকের স্ফুটনাক্স মাপা হয়ে গেলে, একটি নির্দিষ্ট ভরের দ্রাবক B-এর দ্রাবকে যুক্ত করে মুখীভূত করা হয়। এরপর B-এর হ্রবণচিকে একইভাবে A থেকে দ্রাবক বাষ্প পাঠিয়ে উন্নত করা হয়। যখন B-এর দ্রবণের উষ্ণতা একটি হিঁর বিদ্যুতে অর্ধাং দ্রবণের স্ফুটনাক্স T<sub>2</sub> তে পৌঁছায়, তখন থার্মোমিটারের সাহায্যে তা মাপা হয়। বাষ্প পাঠান তখন বঙ্গ করা হয় ও B এর দ্রবণের আয়তন মাপা হয়। দ্রাবকের ঘনত্ব জানার ফলে, দ্রবণে দ্রাবকের ভর এর থেকে হিসাব করা হয়। এক্ষেত্রে দ্রাবের আয়তন প্রায় শূন্য ধরে নেওয়া হয়। দুটি স্ফুটনাক্সের পার্থক্য T<sub>1</sub> - T<sub>2</sub> থেকে স্ফুটনাক্সের উন্নয়ন জানা যায়।

#### বেকম্যান থার্মোমিটার (Beckmann Thermometer)

অনুদ্বারী দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে স্ফুটনাক্স উন্নয়ন বা হিমাংক অবনমনের মান এতই কম হয় যে তাকে সাধারণ থার্মোমিটার দ্বারা ভালভাবে মাপা যায় না। এই অসুবিধা দূর করতে বেকম্যান একটি থার্মোমিটার আবিষ্কার করেন যা বেকম্যান থার্মোমিটার নামে পরিচিত। এই থার্মোমিটারের সাহায্যে দ্রাবক বা দ্রবণের স্ফুটনাক্স বা হিমাংক বার করা যায় না। শুধু স্ফুটনাক্সের উন্নয়ন বা হিমাংকের অবনমন—অর্ধাং যার মান খুব ছোট যাত্র  $6\text{K}$  এর মধ্যে — তা মাপা যায়। এটা একটি উপযোজ্ঞী (adjustable) থার্মোমিটার। ঠিকমত উপযোজ্ঞ (adjust) করলে এই থার্মোমিটারকে  $234\text{K}$  থেকে  $523\text{K}$  উষ্ণতা পর্যন্ত ব্যবহার করা চলে। যাত্র  $6\text{K}$  কে  $600$  বা  $6000$  এ ডাগ করা থাকে বলে এই থার্মোমিটারের সাহায্যে  $\pm 0.01\text{K}$  বা  $\pm 0.001\text{K}$  এর মধ্যে উষ্ণতার সঠিক মাপ নেওয়া সম্ভব।

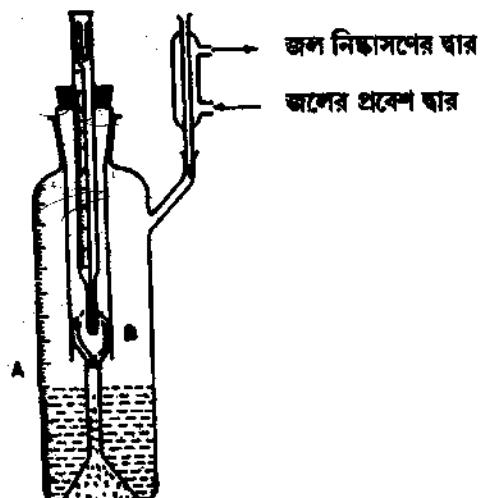


চিত্র 3.4 a) ল্যাভসর্বেলার যন্ত্ৰ  
চিত্র 3.4 b) বেকম্যান থার্মোমিটার

এই থার্মোমিটারের ওপরে ও নীচে দুটি বালবে পারদ থাকে। নীচের বালবটি বেশ বড় এবং পারদ উত্থানের নলটি খুবই কৌশিক ও দূষ্প হওয়ায় অল্প উচ্চতার পরিবর্তনেই কৌশিক নলে পারদের অনেকটা উৎক্ষন হয়। প্রয়োজনমত ওপরে ও নীচের বালবের মধ্যে পারদের স্থানান্তরণ করে, তাদের মধ্যেকার পারদের পরিমাণ নিয়ন্ত্রিত করা হয়। থার্মোমিটারকে কাত করলেই কিছুটা পারদ ওপরের বালব থেকে কৌশিক নলের মাধ্যমে নীচের বালবে আসতে পারে। কিন্তু নীচের বালব থেকে ওপরের বালবে পারদ নেওয়ার জন্য থার্মোমিটারের নীচের বালবটিকে নির্দিষ্ট উচ্চতার গরম তরলে ডুবিয়ে উত্তপ্ত করতে হয়। প্রয়োজনমত পারদ ওপরের বালবে উঠে গেলে গরম তরল সরিয়ে নেওয়া হয় ও থার্মোমিটারকে খাড়া ভাবে রেখে দেওয়া হয়। এতে কৌশিক নলে পারদের সুতো আপনা আপনি কেটে গিয়ে ঐ পারদ নীচের বালবে ঝমা হয়। এই অবস্থায় থার্মোমিটারকে সুনির্দিষ্ট কাজের জন্য ব্যবহার করা চলে।

## 2. কট্রেল পদ্ধতি (Cottrell's Method)

আয়তনের স্কেল করা (graduated) বড় ব্যাসের একটি নল A -এর মধ্যে কিছু নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবক বা দ্রবণ নেওয়া হয়। A-এর পার্শ্বনল শীতকেরসাথে যুক্ত থাকে যাতে Aকে উত্তপ্ত করলে উত্তৃত বাষ্প আবারঠান্ডা হয়ে মূল পাত্র A তে ফিরে আসতে পারে। A এর মুখে ঢাকনার মধ্য দিয়ে একটি বেকম্যান থার্মোমিটার এমনভাবে রাখা হয় যাতে থার্মোমিটারের নীচের মূল পারদ তরা বালবটি A-র তরল-তলের খুব কাছ পর্যন্ত আসে। A 'র তরলে একটি সহিত ঢাকনা রেখে তার ওপর একটি ফানেল উপরে করে রাখা হয়। এই ফানেলের শেষ অংশটা (B) এমনভাবে বিভক্ত থাকে যাতে থার্মোমিটারের বালবটি প্রায় সেই অংশের মধ্যে চুকে যায়। A-তে দ্রাবক নিয়ে বার্ণনের সাহায্যে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করলে স্কুটনের সময় ফানেলের নলের মধ্য দিয়ে দ্রাবক ও দ্রাবকের বাষ্প উঠে থার্মোমিটারের বালবটিকে ভিজিয়ে দেয়। এতে থার্মোমিটারের পারদের যে উত্থান হয়, তা হয় দ্রাবকের স্কুটনাক্ষের জন্য। এরপর যন্ত্রটিকে ঠান্ডা করে জ্ঞাত পরিমাণ দ্রাবকে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাব যুক্ত করে যে দ্রবণ পাওয়া যায়, তার ক্ষেত্রেও একইভাবে পারদের উত্থান ঘটান হয়। এইভাবে দ্রবণ ও দ্রাবকের দুই পারদের উচ্চতার পার্শ্বক্য থেকে স্কুটনাক্ষের উন্নয়নের মাপ পাওয়া যায়।



চিত্র 3.5

### উদাহরণ ৩

একটি জৈব পদার্থের  $5.53 \times 10^{-4}$  Kg ক্লোরোফর্মের  $3.40 \times 10^{-2}$  Kg তে দ্রবীভূত করলে দ্রবণের শুটনাক্ষ হয় 334.55 K, ক্লোরোফর্মের স্বাভাবিক শুটনাক্ষ 334.20K এবং বাষ্পীভবনের আপেক্ষিক তাপ 246.9 KJ Kg<sup>-1</sup> হলে, জৈব পদার্থটির আণবিক গুরুত্ব কত?

#### সমাধান

$$\text{এখানে } \Delta T_b = 334.55 \text{ K} - 334.20 \text{ K} = 0.35 \text{ K}$$

$$\text{এখানে } T_b = 334.20 \text{ K}, \gamma_v = 246.9 \times 10^3 \text{ J Kg}^{-1}$$

$$\therefore K_b = \frac{RT_b^2}{\gamma_v} = \frac{8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} (334.20 \text{ K})^2}{246.9 \times 10^3 \text{ JKg}^{-1}} = 3.761 \text{ K Kg mol}^{-1}$$

∴ (19) সমীকরণ অনুযায়ী

$$\text{দ্রাবের মৌলার ভর, } M_2 = \frac{K_b}{\Delta T_b} \cdot \frac{w_2}{w_1} = \frac{3.761 \text{ K Kg mol}^{-1}}{0.35 \text{ K}} \cdot \frac{5.53 \times 10^{-4} \text{ kg}}{3.40 \times 10^{-2} \text{ kg}}$$

$$= 0.1748 \text{ Kg mol}^{-1}$$

$$\therefore \text{নির্ণেয় আণবিক গুরুত্ব} = 174.8$$

পরবর্তী অংশে আমরা পড়বো অনুদ্বায়ী দ্রাব যোগ করার ফলে দ্রাবকের হিমাক্ষের ওপর ক্রিপ্ট প্রভাব পড়ে।

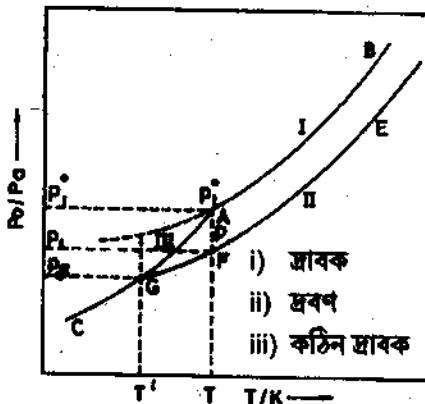
#### আন্তর্সমীক্ষার প্রশ্ন

2. কেন অনুদ্বায়ী দ্রাবের দ্রবণের শুটনাক্ষ দ্রাবকের শুটনাক্ষ থেকে বেশি? — ব্যাখ্যা করুন।

### 3.4 হিমাংক অবনমন (depression of Freezing point)

আমরা জানি তরলের বাষ্পচাপ উষ্ণতা কমার সাথে কমে। সূতরাং তরলকে ধীরে ধীরে ঠাণ্ডা করলে যখন তার বাষ্পচাপ কমতে কমতে ঐ পদার্থের কঠিনের বাষ্পচাপের সমান হবে, তখন তরল কঠিনে রূপান্তরিত হবে। এবং এই সময় উষ্ণতাও স্থির থাকবে। সূতরাং কোন পদার্থের হিমাক্ষ (Normal Freezing point) সাধারণত  $1.01325 \times 10^5$  Pascal বায়ুচাপে মাপা হয়। এখন রাউল্টের পরীক্ষা থেকে আমরা জানি অনুদ্বায়ী দ্রাবের উপরিতে দ্রবণের সংপৃক্ষ বাষ্পচাপ প্রতিটি উষ্ণতাতেই বিশুদ্ধ দ্রাবকের সংপৃক্ষ বাষ্পচাপের চেয়ে কম। সূতরাং বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাক্ষ ( $T_f$ ) এর উষ্ণতাতেও এই বাষ্পচাপ ( $p_1$ ) বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ ( $p_{f^*}$ ) এর চেয়ে কম হবে। সূতরাং  $T_f$  উষ্ণতাতে দ্রবণের কঠিনীভবন হবে না। উষ্ণতাকে আরো কমালে দ্রবণের সংপৃক্ষ বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ কঠিন দ্রাবকের সংপৃক্ষ বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখের অন্য একটি স্থানে মিলিত হবে। এর সংশ্লিষ্ট উষ্ণতাই হবে দ্রবণের হিমাক্ষ। কাজেকাজেই অনুদ্বায়ী দ্রাবের দ্রবণের হিমাক্ষের অবনমন (Depression of freezing point) হয়।

যখন অনুদ্বায়ী দ্রাবের দ্রবণ যথেষ্ট লম্বু হয়, তখন এই হিমাকের অবনমন দ্রাবের মোলালিটি বা পিন্ডিষ্ট ভরের দ্রাবকে দ্রাবের অনুসংখ্যার উপর নির্ভর করে। অর্থাৎ অনুদ্বায়ী দ্রাবের লম্বু দ্রবণে যে হিমাকের অবনমন হয়, তা একটি কলিগেটিভ বা সংযোগিক ধর্ম।



চিত্র 3.6

### 3.4.1 অনুদ্বায়ী দ্রাবের লম্বু দ্রবণের হিমাক অবনমনের সাথে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক।

চিত্র 3.6 এ AB ও AC হল যথাক্রমে বিশুদ্ধ দ্রাবকের তরল ও কঠিন অবস্থার বাষ্পচাপ-উফতা সেখ। এই সেখগুলির প্রতিটি বিশুদ্ধ একটি সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করে। অর্থাৎ এখানে AB ও AC রেখার বিশুদ্ধগুলি যথাক্রমে তরল-বাষ্প ও কঠিন-বাষ্প দশাবস্থার বিভিন্ন উফতা বা চাপের সাম্যাবস্থাগুলিকে বোঝায়। AB ও AC রেখাগুটি A বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। এই বিন্দুতে বিশুদ্ধ তরল দ্রাবক ও কঠিন দ্রাবকের সংগৃহীত বাষ্পচাপ সমান, সূতরাং A এর সংজ্ঞিষ্ঠ উফতা  $T'$  ই হল দ্রাবকের হিমাক বা কঠিন দ্রাবকের গলনাশ, এবং সংজ্ঞিষ্ঠ চাপ  $P_1$  হল বিশুদ্ধ দ্রাবকের কঠিন তরল সাম্যাবস্থার বাষ্পচাপ। এখন যে কোন দ্রাবের লম্বু দ্রবণের আধিক্যিক সাম্য বাষ্পচাপ প্রতিটি উফতাতেই বিশুদ্ধ দ্রাবকের সমরূপ (corresponding) বাষ্পচাপের থেকে কম হয়। সূতরাং লম্বু দ্রবণের বাষ্পচাপ উফতা সেখ EF সর্বদা AB লেখের নীচ দিয়ে যাব। সূতরাং  $T'$ , উফতায় অর্থাৎ 3.6 চিত্রের F বিন্দুতে দ্রবণের বাষ্পচাপ  $P$ , ঐ উফতায় কঠিন বা তরলের দ্রাবকের বাষ্পচাপ  $P_2$  এর থেকে কম। সূতরাং  $T'$ , উফতায় বিশুদ্ধ তরলের বা দ্রাবকের কঠিনীভবন হলেও ঐ উফতায় দ্রবণের কঠিনীভবন হয় না। উফতা আরো কমালে EF রেখা AC কে G বিন্দুতে ছেদ করে। সূতরাং G এর সংজ্ঞিষ্ঠ উফতা  $T''$  ই হল দ্রবণের হিমাক এবং সমরূপ বাষ্পচাপ P হল দ্রবণের কঠিন তরল সাম্যাবস্থার বাষ্পচাপ। এখানে  $T'$ ,  $T''$  এর চেয়ে কম। সূতরাং হিমাক অবনমন  $\Delta T = T'' - T'$ । এখানে মনে রাখা দরকার G বিন্দুটি একটি বিশুদ্ধ কঠিন দ্রাবকের বাষ্পচাপ উফতা সেখের উপর আছে। অর্থাৎ এখানে ধরে নেওয়া হচ্ছে কঠিন অবস্থায় দ্রাবকটির কোন দ্রবণ হয় না। এখন আসুন, লম্বু দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউণ্ট সূত্র ব্যবহার করে তাপগতিক পথে হিমাকের এই অবনমন  $\Delta T$ , কিভাবে গাঢ়ত্বের সঙ্গে সম্পর্কযুক্ত তা বার করা যাক।

চিত্র 3.6 অনুযায়ী A ও G বিন্দুর বাষ্পচাপ যথাক্রমে  $P_1$  এবং  $P_2$  এবং তারা উভয়েই কঠিনের বাষ্পচাপ উফতা সেখ AC'র উপর অবস্থিত। সূতরাং সাম্যাবস্থার এই দুই বিন্দুতে ক্ল্যাপেরণ ক্লসিয়াসের সমাকলিত সূত্র ব্যবহার করে পাই।

$$\ln P_i^o = \frac{LS}{RT_f} + z' \text{ এবং } \ln P_s = -\frac{LS}{RT_f} + z'$$

যেখানে  $L_s$  = মোলার উর্ধপাতন তাপ বা উর্ধপাতনের মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন।  $z'$  একটি সমাকলন ফ্র্যাকশন।  $L_s$  উষ্ণতা পরিবর্তনের সাথে খুব অল্প পরিবর্তিত হয় বলৈ এখানে অল্প উষ্ণতার পরিবর্তনের জন্য দুই উষ্ণতা  $T_f$  ও  $T'_f$ , তেই মোলার উর্ধপাতন তাপ একই ধরা হয়েছে।

$$\therefore \ln \frac{P_s}{P_i^o} = -\frac{L_s}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T'_f} \right) = \frac{-L_s}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f T'_f} = \frac{-L_s}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f^2} \dots\dots (19)$$

এখনে  $T_f$  ও  $T'_f$  এর মান খুব কাছাকাছি বলৈ  $T_f T'_f = T_f^2$  ধরা হয়েছে, আবার F ও G বিন্দুর বাষ্পচাপ  $P_i$  ও  $P_s$  এবং উভয়েই দ্রবণের বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখ DE উপর অবস্থিত। সূতরাং এই বিন্দু দুটিতেও ক্ল্যাপেরন ক্লিসিয়াসের সমাকলিত সূত্র ব্যবহার করে পাই,

$$\ln p_i = \frac{-L_v}{RT_f} + z_i \text{ এবং } \ln P_s = \frac{-L_s}{RT_f} + z_s$$

যেখানে  $z_i$  = একটি ফ্র্যাকশন এবং  $L_s$  = মোলার বাষ্পীভবনের তাপ বা বাষ্পীভবনে এনথ্যালপির পরিবর্তন। উষ্ণতার অল্প পরিবর্তন হেতু এখানেও দুই বিন্দুতে মোলার বাষ্পীভবনের তাপ একই ধরা হয়েছে।

$$\therefore \ln \frac{P_s}{P_i} = \frac{-L_v}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T'_f} \right) = \frac{-L_v}{R} \frac{T_f - T'_f}{T_f T'_f} = \frac{-L_v}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f^2} \dots\dots (20)$$

(19) ও (20) সমীকরণ দুটি বিমোগ করিয়া পাই

$$\ln \frac{P_s}{P_i^o} = \frac{-(L_s - L_v) \Delta T_f}{RT_f^2} = \frac{-L_s \Delta T_f}{RT_f^2}$$

যেখানে মোলার গলন তাপ  $L_f = L_s - L_v$

$$\therefore \ln \left( 1 - \frac{P_i^o - P_i}{P_i^o} \right) = \frac{-L_s \Delta T_f}{RT_f^2} \dots\dots (21)$$

এখন  $\frac{P_i^o - P_i}{P_i^o}$  অর্থাৎ বাষ্পীভবনের আপেক্ষিক অবনমন লম্বু দ্রবণে খুব ছোট হওয়ায় লগারিদ্ম অংশটিকে বর্ধিত করিয়া শুধুমাত্র প্রথম পদটি গ্রহণ করিলে পাওয়া যায় :

$$-\frac{P_i^o - P_i}{P_i^o} = \frac{-L_s \Delta T_f}{RT_f^2} \dots\dots (22)$$

$$[\therefore \ln (1 - x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} + \dots \dots]$$

$\Delta T_f \pm K_f$ । বরং এই সমীকরণ (24) থেকে বলা যায় অনুধায়ী দ্রাবকের লম্বু দ্রবণে দ্রাবকের হিমাকের অবনমন দ্রবণের মোলাল গাঢ়ির সমানুপাতিক। এই বিবৃতিকে হিমাক অবনমন সূত্র বলে। আবার 24 সমীকরণটি যেহেতু যে কোন উদ্বায়ী বা অনুধায়ী দ্রাবকের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য, একথা বলা যায় যে একই দ্রাবকের নির্দিষ্ট পরিমাণে যদি বিভিন্ন দ্রাবকের একই মোল পরিমাণ আলাদা আলাদাভাবে দ্রবীভূত হয়, তবে ঐ প্রত্যেকটি দ্রবণের জন্য দ্রাবকের হিমাকের অবনমন হবে একই। এই বিবৃতিকে হিমাকের অবনমনের দ্বিতীয় সূত্র বলা হয়। এই বিবৃতিটি এবং স্ফুটনাল উপর্যনের ক্ষেত্রের অনুরূপ বিবৃতি দেওয়ার সময় এটা

অবশ্যই মনে রাখা দরকার যে  $\Delta T_r = K_r m$  সমীকরণটি (সমীকরণ 24) যে কোন দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই সত্য। কিন্তু  $\Delta T_o = K_o m$  সমীকরণটি (সমীকরণ 18) কেবলমাত্রে অনুযায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে সত্য।

### 3.4.2 হিমাক্ষের অবনমন থেকে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় :-

#### 3.24 সমীকরণ অনুসারে

$$\Delta T_r = K_r m = K_r \frac{w_2}{w_1} = K_r \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

$$\therefore M_2 = \frac{K_r}{\Delta T_r} \frac{w_2}{w_1} \quad \dots \dots \dots \quad (26)$$

সুতরাং হিমাক্ষের অবনমন  $\Delta T_r$  মাপলে এবং  $w_1$  ও  $w_2$  জানা থাকলে সমীকরণ (26) ব্যবহার করে দ্রাবের মোলার ভর  $M_2$  পাওয়া যেতে পারে। এরজন্য প্রথমে একই দ্রাবকে জ্ঞাত দ্রাবের জানা গাঢ়ত্ব নিয়ে  $\Delta T_r$  বার করে সমীকরণ (24) অনুযায়ী  $K_r$  নির্ণয় করা হয়। অথবা (25) সমীকরণ থেকেও  $K_r$  বার করা যায়। এরপর সেই নির্দিষ্ট দ্রাবকের জানা  $K_r$  কে ব্যবহার করে সমীকরণ (26) এর সাহায্যে নতুন দ্রাবের অঙ্গাত আণবিক গুরুত্ব বার করা হয়। এখানে উল্লেখযোগ্য যে শ্বুটনাক্ষের উন্নয়ন ও হিমাক্ষের অবনমনের ক্ষেত্রে যথাক্রমে  $K_o$  ও  $K_r$  এর সাহায্যে দ্রাবের মোলার ভর বা আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করা হয়। এই নির্ণয় দ্রাবকের মোলার ভর নিরপেক্ষ ভাবেই হয়। ফলে সংগৃহিত দ্রাবকের ক্ষেত্রে দ্রাবকের মোলার ভর যাই ধরা হোক না কেন, তার জন্য দ্রবণে দ্রাবের মোলালিটি কিংবা  $K_o$  বা  $K_r$  দ্রাবের মোলার ভরের কোন অনিশ্চয়তা ঘটে না। কিন্তু রাউন্ট সূত্র যথা  $\Delta p/p^o = x$ , সমীকরণ (সমীকরণ 3) থেকে দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করলে এবং দ্রাবকের কিছু অণু বাস্পাবস্থায় সংগৃহিত হয়ে থাকলে নির্ণীত মোলার ভরের মধ্যে কিছু অনিশ্চয়তা থাকে। কারণ এই সমীকরণ থেকে দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করতে দ্রাবকের মোলার ভর  $M_1$  কে এড়াবার কোন সুযোগ নেই—যা শ্বুটনাক্ষ উন্নয়ন বা হিমাক্ষের অবনমনের ক্ষেত্রে সম্ভব।

সারণী 2 তে কতকগুলি দ্রাবকের মোল্যাল অবনমন ঝুঁক (K<sub>r</sub>) দেখান হয়েছে। সারণী 1 ও 2 তুলনা করলে দেখা যায় যে উভয় সারণীতে আছে এমন দ্রাবকগুলি যথা জল বেঞ্জিন ইত্যাদির ক্ষেত্রে  $K_r$  এর মান  $K_o$  এর তুলনায় বেশি। ফলে কোন নির্দিষ্ট মোলালিটির দ্রবণের ক্ষেত্রে  $\Delta T_r$  এর মান  $\Delta T_o$  এর তুলনায় বেশি হবে। সুতরাং হিমাক্ষের অবনমন ও শ্বুটনাক্ষের উন্নয়ন দুটি পদ্ধতিতেই আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করা গেলেও প্রথম পদ্ধতিতেই পরীক্ষাজাত আপেক্ষিক মোলার ভর নির্ণয়ে সহজে পরিমাণ হবে কম।

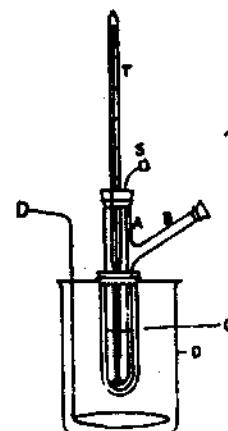
সারণী 2 কতক গুলি দ্রাবকের মোলাল অবনমন ঝুঁক (K<sub>r</sub>)

দ্রাবক	হিমাক	$K_f /$	দ্রাবক	হিমাঙ্স	$K_r /$
		$K \text{ Kg mol}^{-1}$			$K \text{ Kg mol}^{-1}$
জল	273	1.85	সাইক্লোহেক্সেন	279.6	20.20
বেঞ্জিন	278.5	5.12	কর্পুর (ক্যামফর)	—	40.00
নাইট্রোবেঞ্জিন	278.6	6.90	অ্যাসিটিক অ্যাসিড	289.5	3.90
ন্যাপথলিন	353.2	7.0	পাইনিন ডাইগ্রোফাইড	—	81.0

### 3.4.3 হিমাক অবনমন মাপন (Measurement of depression of freezing point)

#### বেকম্যান পদ্ধতি (The Beckmann method)

এই পদ্ধতির যন্ত্রটি চিত্র 3.7b তে দেখান হয়েছে। A একটি পার্শ্বনল (B) যুক্ত বড় ব্যাসের কাচল। এতে নির্দিষ্ট পরিমাণ কিছু দ্রাবক নেওয়া হয়। নলের মধ্যে ছিপি দিয়ে একটি বেকম্যান থার্মোমিটার (T) ও একটি আলোড়ক (Stirrer) S নলের মধ্যে ঢোকান থাকে। থার্মোমিটারের বাস্তু নলের তরলের মধ্যে ডুবে থাকে। A কে আরো বড় ব্যাসের একটি নল C এর মধ্যে রেখে সমস্ত যন্ত্রটিকে অতঃপর D পাত্রে রাখা হিমিশ্রে আংশিক ঢোবান হয়। A ও C এর মধ্যে বায়ু থাকে বলে A এর অতিশীতলীকরণ নির্বারিত হয়। হিমিশ্রের উষ্ণতা সাধারণত বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাক্ষের থেকে  $15K$  কম হয়। এই অবস্থায় A নলের দ্রাবকের উষ্ণতাকে দ্রাবকের হিমাক্ষের থেকে  $0.5K$  নিচ পর্যন্ত কমতে দেওয়া হয় অর্থাৎ দ্রাবককে অতিশীতল (Supercooled) করা হয়। কিছু তরল স্পষ্ট হয়ে গেলে তাদেরকে হাতের গরমে পুনরায় তরলে পরিণত করা হয় ও অতিশীতল করা হয়। এরপর A সমেত C কে D এর মধ্যে রেখে S দিয়ে দ্রাবককে আলোড়িত করা হয়। এতে উষ্ণতা বেড়ে কঠিনীভবন শুরু হয় এবং কঠিনীভবনের সময়ে যে স্থির উষ্ণতা পাওয়া যায়, থার্মোমিটারের সাহায্যে তার পাঠ নেওয়া হয়। এই উষ্ণতা হল বিশুদ্ধ দ্রাবকের উষ্ণতা। এরপর A কে বাইরে এনে দ্রাবকে তরল করে B পার্শ্বনলের মধ্য দিয়ে ঐ তরলে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাব যোগ করা হয়। দ্রাব দ্রবীভূত হবার পর একইভাবে দ্রবণের হিমাক মাপা হয়। দুটি হিমাকের পার্থক্যই হল, হিমাক-অবনমনের পরিমাপ।



চিত্র 3.7

#### রাস্ট পদ্ধতি (Rast's method)

রাস্ট দ্রাবক হিসাবে কর্পুর, কর্পুর জাত বা এ ধরনের যৌগসমূহ ব্যবহার করেন। এই পদ্ধতিতে যে সব পদার্থের মোলাল অবনমন প্রক্রকের মান খুব বেশি যেমন কর্পুর ( $K_f = 40 \text{ K kg mol}^{-1}$ ), বোর্নিয়ল (Bornol), হেজাক্রোরো ইথেন, ট্রিহাইমো মিথেন, কুইনোন (quinone) ইত্যাদিকে দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করা হয়। এইসব দ্রাবকে যে সকল দ্রাব দ্রবীভূত হয় যেমন কর্পুরে অ্যালকালয়ের কেবলমাত্র তাদেরই হিমাক এই পদ্ধতিতে মাপা যায়। এই পদ্ধতিতে দ্রাবকগুলির  $K_f$  খুব বেশি হওয়ায় অনুমানী

দ্রাবকের লখু দ্রবণের ক্ষেত্রেও হিমাঙ্ক অবনমনের পরিমাণ বেশ বেশি হয়। তাই সাধারণ থার্মোমিটারের সাহায্যেই তা মাপা যায়। এই পদ্ধতিতে প্রথমে দ্রাবকের গলনাক নির্ণয় করা হয়। এই সকল দ্রাবকগুলি ঘরের উষ্ণতায় কঠিন হওয়ায় চূর্ণিত দ্রাবকে একটি একমুখ বন্ধ কোশিক নলের মধ্যে নিয়ে নলটিকে একটি থার্মোমিটারের ভিজে বালবে আটকান হয়। এরপর নলটিকে সালফিউরিক অ্যাসিড কটাহে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করে গলনের সময়কার উষ্ণতা লক্ষ্য করা হয়। আবার গলিত দ্রাবকের কঠিনী ভবনের সময়েও উষ্ণতা লক্ষ্য করা হয়। এই দুই উষ্ণতার গড় হল দ্রাবকের গলনাক। এরপর নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকের সাথে নির্দিষ্ট পরিমাণ কঠিন দ্রাব প্রায়  $15 : 1$  অনুপাতে মেশান হয়। একে এবার উত্তপ্ত করে গলিয়ে আবার ঠাণ্ডা করে মিশ্রণকে কঠিন করা হয়। অতঃপর এই কঠিনের গলনাঙ্ক ওপরের পদ্ধতি অনুসারে মাপা হয়। এটিই হ'ল দ্রবণের গলনাঙ্ক। বিশুদ্ধ দ্রাবকের গলনাঙ্কের সাথে এর পার্থক্যই হল হিমাঙ্কের অবনমন। এই পদ্ধতির বিশেষত্ব হ'ল এতে খুব অল্প পরিমাণ দ্রাবক নিয়ে সাধারণ থার্মোমিটারেই হিমাঙ্ক অবনমন মাপা যায়।

#### উদাহরণ 4.

$7.5 \times 10^{-4}$  kg পরিমাণে একটি অনুদ্বায়ী দ্রাবকে  $2.5 \times 10^{-2}$  kg জলে দ্রব্যীভূত করে দেখা গেল দ্রবণের হিমাঙ্ক  $272.65\text{ K}$ , স্বাভাবিক বরফ গলনের উষ্ণতায় বরফ গলনের মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন  $6021\text{ J mol}^{-1}$  হ'লে দ্রাবটির মোলার ভর নির্ণয় করুন।

সমাধান :- বরফ গলনের স্বাভাবিক উষ্ণতা  $273.15\text{K}$  এখানে বরফ গলনের মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন,  $L_f = 6021\text{ J mol}^{-1}$

$$\therefore \text{সমীকরণ } 3.25 \text{ ব্যবহার করে পাই \quad } K_f = \frac{RT_f^2 M_{H_2O}}{L_f}$$

$$\text{অথবা } K_f = \frac{(8.314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1})(273.15\text{K})^2 \times (0.018\text{Kg mol}^{-1})}{6021\text{ Jmol}^{-1}}$$

$$= 1.85\text{ k kg mol}^{-1}$$

$$\text{যেহেতু জলের গলনাঙ্ক } 273.15$$

$$\therefore \Delta T_f = (273.15 - 272.65)\text{K} = 0.50\text{K}$$

$$\therefore 3.26 \text{ সমীকরণ ব্যবহার করে পাই}$$

$$M_2 = \frac{k_f}{\Delta T_f} \cdot \frac{w_2}{w_1} = \frac{1.85\text{ k kg mol}^{-1}}{0.50} \times \frac{7.5 \times 10^{-4}\text{ kg}}{2.5 \times 10^{-2}\text{ kg}}$$

$$= 0.111\text{ kg mol}^{-1}$$

$$\therefore \text{দ্রাবের মোলার ভর} = 0.111\text{ kg mol}^{-1}$$

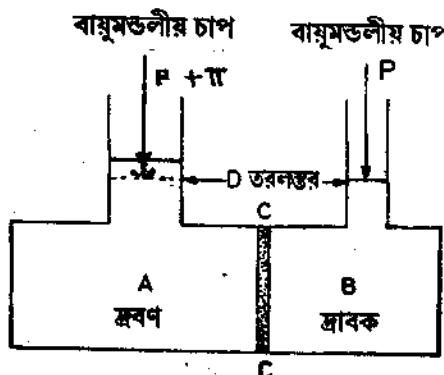
### আস্ত্রসমীক্ষার প্রশ্ন

- 3) যখন কোন অনুদায়ী দ্রাব কোন দ্রাবকে প্রবীভূত করা হয়, ইমাকের অবসমন, স্ফুটনাকের উন্নয়নের তুলনায় বেশি হয় বাধ্যা করুন।
- 4) দ্রাবকটি কঠিন অবস্থাতেও অনুদায়ী দ্রাবটিকে প্রবীভূত করে থাকলে,  
 $\Delta T_r = k_p m$  সূত্রটি খাটবে কি

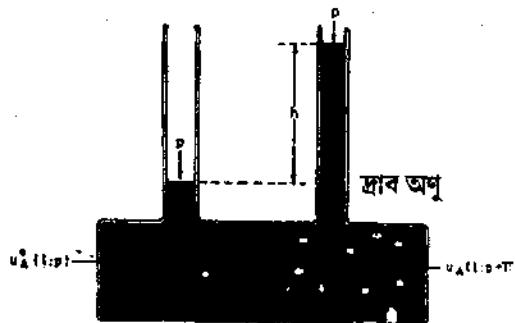
### 3.5 অসমোসিস ও অসমোটিক চাপ (Osmosis and osmotic pressure)

1748 খ্রীস্টাব্দে আবি নলেট (Abbe Nollet) সর্বপ্রথম অভ্যন্তর আশ্চর্যের সাথে লক্ষ করেন যে একটি শূকরের গ্লাডারে (Pig's bladder) (শূকরের দেহের কোন শ্ফীতযোগ্য ধলি) কিছুটা অ্যালকোহল ভরে মুখ বেঁধে তাকে জলের মধ্যে খানিকটা ডুবিয়ে দিলে, ধলি ক্রমশ জলে ভরে গিয়ে অবশ্যেই ফেটে যায়। এই ঘটনার কারণ হ'ল গ্লাডারের দেওয়াল এমনই যে সে জলের অণুকে ধলির মধ্যে আসতে দেয় কিন্তু অ্যালকোহলের অণুকে ধলি থেকে বেরোতে দেয় না। প্রকৃত পক্ষে প্রকৃতিতে এমন কিছু খিল্লী (membrane) আছে বা এমন কিছু খিল্লী তৈরী করা যায়, যারা তাদের ছিদ্রের ভেতর দিয়ে শুধুমাত্র এক ধরনের অণু যথা দ্রাবক অণুকে যাতায়াত করতে দেয় কিন্তু অন্য ধরনের অণু যথা দ্রাব অনুকে যাতায়াত করতে দেয় না। এই ধরনের খিল্লীকে আংশিক অবেশ বা আপ্রবেশ্য খিল্লী (semi permeable membrane) বলে।

যদি কম ও বেশি গাঢ়ত্বের দুটি দ্রবণকে আপ্রবেশ্য খিল্লীর দ্বারা পৃথক করা হয়, খিল্লীর মধ্য দিয়ে শুধু দ্রাবক অণু কম গাঢ়ত্বের দ্রবণ থেকে বেশি গাঢ়ত্বের দ্রবণে অনুপ্রবেশ করে তাকে সুষু করে দেয় এবং এই প্রক্রিয়া চলতে থাকে যতক্ষণ না দুটি দ্রবণের সংযুক্তি বা গাঢ়ত্ব এক হয়ে গিয়ে একটি সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়। আপ্রবেশ্য খিল্লীর মধ্য দিয়ে শুধুমাত্র দ্রাবক অণুর বিশুদ্ধ দ্রাবক থেকে দ্রবণে অথবা কম গাঢ়ত্বের দ্রবণ থেকে বেশি গাঢ়ত্বের দ্রবণে, ব্যপনের এই প্রত্যক্ষ ঘটনা (phenomenon) কে অসমোসিস বলে। এই ঘটনা আসলে স্বতন্ত্র (spontaneous) পরিবর্তনের মাধ্যমে প্রকৃতির সাম্যাবস্থায় (equilibrium) পৌছেবার চেষ্টার একটি উদাহরণ বিশেষ যেহেতু দ্রাব খিল্লীর মধ্য দিয়ে যেতে অপারক, সূতরাং দ্রাবক অসমোসিসের মাধ্যমে সাম্যাবস্থায় পৌছতে চেষ্টা করে। এটা মনে রাখা দরকার দ্রাবক অণু-খিল্লীর দুপাশেই যাতায়াত করে কিন্তু একই সময়ে অপেক্ষাকৃত বেশি দ্রাবক অণু দ্রাবক থেকে দ্রবণে বা লঘু দ্রবণ থেকে গাঢ় দ্রবণে অনুপ্রবেশ করে। অর্থাৎ দ্রাবকের ব্যপনের হার জল থেকে গাঢ় দ্রবণের দিকে বেশি হয়। কম মোলার ভরের দ্রাবের ক্ষেত্রে সবচেয়ে ভাল এবং সবচেয়ে বেশি শ্বাহত আপ্রবেশ্য খিল্লী হ'ল একটি পাত্রের সহিত দেওয়ালে তড়িৎ বিজ্ঞেবণের মাধ্যমে অর্থঃক্ষিপ্ত (deposited by electrolysis) কপার ফেরোসায়ানাইড  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  এর ফিল্ম জৈব দ্রাবকে অপেক্ষাকৃত বেশি মোলার ভরের দ্রাবের ক্ষেত্রে সাধারণত সেলুলোজ অ্যাসিটেট (cellulose acetate) অথবা সেলুলোজ নাইট্রেটের ফিল্ম ব্যবহার করা হয়। অবশ্য এছাড়াও বিভিন্ন জীবদেহের খিল্লী (animal membrane), ডিমের ভেতরের ছাল, আলুর খোসা, জিলেটিন বা সেলোফেন (cello phane) ফিল্মকে বিভিন্ন ক্ষেত্রে আপ্রবেশ্য খিল্লী হিসাবে ব্যবহার করা যেতে পারে।



ચિક્કા 3.8 a



ଟିକ୍ 3.8 b

অসমোটিক চাপ ( $\pi$ ) এর ব্যবহাৰ ও সংজ্ঞা :-

চিত্র 3.8 এ একটি চেম্বারের দুটি অংশ A এবং B আপ্রবেশ্য বিলী C দ্বারা পৃথকীভূত হয়েছে। A অংশ একটি গতিযোগ্য (movable) পিস্টন p দ্বারা সংবল। B একটি একমুখ খোলা অংশ। A ও B তে যথাক্রমে দ্রবণ ও বিশুল্ক দ্রাবক নিলে সাধারণ অবস্থায় দ্রাবক অসমোসিসের কারণে C এর মধ্য দিয়ে B থেকে A তে আসবে। এখন দ্রাবকের এই ব্যপকীরণ গতিকে ঠিক প্রতিহত করে সিস্টেমকে সাম্যাবস্থায় আনতে গেলে অথাঁ দুটি অংশের ডরলম্বয়কে একই ডরলম্বর D তে আনতে গেলে p. পিস্টনের ওপর কিছু অতিরিক্ত যান্ত্রিক (mechanical) চাপ  $\pi$  দেওয়া প্রয়োজন। দ্রবণের দিকে এই অতিরিক্ত যান্ত্রিক চাপ যা দ্রাবকের দ্রবণ অভিমুখে অতিরিক্ত ব্যগম বা অসমোসিসকে ঠিক প্রতিহত করে সিস্টেমকে সাম্যাবস্থায় আনতে সাহায্য করে, তাকে অসমোটিক চাপ  $\pi$  বলে। সুতরাং অসমোটিক চাপের নিম্নলিখিত সংজ্ঞা দেওয়া যেতে পারে। “কোন দ্রবণকে আপ্রবেশ্য বিলীর দ্বারা দ্রাবক থেকে পৃথক করে রাখলে দ্রবণটির মধ্যে দ্রাবকের স্বতঃস্ফূর্ত অনুপ্রবেশ বন্ধ করে সিস্টেমটিকে সাম্যাবস্থায় রাখতে দ্রবণটির ওপরে যে অতিরিক্ত চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন, তাকেই বলে দ্রবণটির নির্দিষ্ট উভয়তায় অসমোটিক চাপ।” সাম্যাবস্থায় এলে দ্রবণ থেকে দ্রাবক এবং দ্রাবক থেকে দ্রবণে অর্ধাঁ দুইকেই দ্রাবকের ব্যপনের হার সমান হয়। অসমোটিক চাপের মান নানান রাশির ওপর নির্ভর করে যেমন তাপমাত্রা, গাঢ়ত্ব ইত্যাদি, কিন্তু বিলীর প্রক্রিয়া ওপর নির্ভর করে না। সুতরাং যদিও আপ্রবেশ্য বিলীর উপস্থিতিতেই অসমোসিস হয়, এটা কিন্তু অসমোসিসের কারণ নয়। দুটি বিশুল মধ্যে ব্যাপন হয় এই দুই বিশুলে রাসায়নিক বিভব (chemical potential) এর পার্থক্যের কারণে। আবার রাসায়নিক বিভব নির্ভর করে গাঢ়ত্বের ওপর। সুতরাং বিশুল দ্রাবক ও দ্রবণে (অথবা সমূহ দ্রবণ ও গাঢ় দ্রবণে) দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব বা গাঢ়ত্বের পার্থক্যই হ'ল দ্রবণে অসমোটিক চাপের কারণ।

ଆମେରା ଜାନି ଲୟ ଦ୍ଵରଗେ ଦ୍ରାବକ୍ରେ ଶାସାଧୁନିକ ବିଭବ

$$L_i(\text{দ্রবণ}) = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i \quad \dots \dots \dots \quad (27)$$

आर यथा  $x_1 = 1$ .

বিশুद্ধ দ্রাবকে দ্রাবক (I) এর রাসায়নিক বিভব.

যেখানে  $\mu_0$  = দ্রাবক এর প্রমাণ রাসায়নিক বিভব।

এখন সমীকরণ (27) ও (28) হইতে পাই

$$\mu_1^\circ(\text{দ্রবণ}) = \mu_1^\circ(\text{দ্রাবক}) + RT \ln x_1 \quad \dots \dots \dots (29)$$

এখন X, ভগ্নাংশ হওয়ায় সমীকরণ (29) হতে আমরা বুঝতে পারি

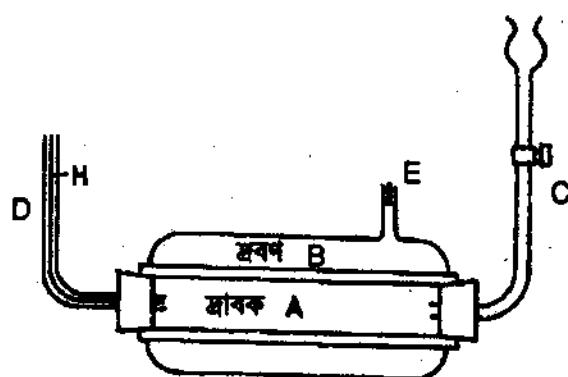
৩. (ক্রবণ) - ৪. (স্বাক্ষ)

এখন তাকে তি অধ্যারে আমরা দেখেছি রায়ায়নিক বিভব মুক্ত ইওয়ার বা বহিগমনের প্রবণতা (escaping tendency) কে প্রকাশ করে। যার μ বেশি তার এই প্রবণতা বেশি। এখানে দ্রবণের তুলনায় বিশুদ্ধ দ্রাবকে দ্রাবকের μ বেশি হওয়ার্থ, দ্রাবক অনু আপ্রবেশ্য খিলির মধ্য দিয়ে অধিক পরিমাণে দ্রাবক থেকে দ্রবণের দিকে ধাবিত হয়। দ্রবণের দিকের অসমোটিক চাপ দ্রাবকের এই ব্যান গতিকে ঠিক প্রতিষ্ঠিত করে। সুতরাং অসমোটিক চাপকে তাপগতিক অনুসারে বলা যায় এটা দ্রবণের ওপর প্রযুক্ত এমন একটি অতিরিক্ত যান্ত্রিক চাপ যার প্রয়োগে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব বিশুদ্ধ দ্রাবক ও দ্রবণ একেই হয়।

অসমোসিস জীবঙ্গ কোষেও (living cell) হয়। যদি একটি কোষকে তার ভেতরের রসের তুলনায় বেশি অসমোটিক চাপ সম্পন্ন কোন তরলে ডোবান হয়; জল আপ্রবেশ্য যিন্হির মধ্য দিয়ে কোষের বাইরে চলে আসে। তখন সাইটোপ্লাসম কুঁচকে (shrink) গিয়ে কোষের দেওয়াল থেকে বিচ্ছিন্ন হয়ে পড়ে। এই ঘটনাকে প্লাসমোলাইসিস (plasmolysis) বলে। একটি পদার্থের বিভিন্ন গাঢ়ত্বের দ্রবণ নিয়ে প্লাসমোলাইসিস ঘটাতে ঠিক অক্ষম এবং প্রয়োগেক্ষে বেশি গাঢ়ত্বের দ্রবণটিকে চিহ্নিত করা হয়। এই দ্রবণের অসমোটিক চাপ কোষের আভ্যন্তরীণ রসের অসমোটিক চাপের সমান হয়। এইরূপ সম্পূর্ণ অসমোটিক চাপ সম্পন্ন দুটি দ্রবণের একটিকে অপরটির আইসোটোনিক (isotonic) বলে। যেমন রক্তের লোহিত ক্ষা 0.91% জলীয় NaCl দ্রবণের সাথে আইসোটোনিক।

### ৩.৫.১ অসমেটিক চাপ মাপন (Measurement of Osmotic pressure)

## ବାର୍କଲେ ଏବଂ ହାର୍ଟଲେର ସମ୍ପଦ



पृष्ठा 3.9

সাধারণভাবে বার্কলে-হার্টলে (Berkeley and Hartley) পদ্ধতিতেই অসমোটিক চাপ মাপা হয়। একটি চীনামাটির নল (A) এর দেওয়ালে তড়িৎ বিশ্লেষণ পদ্ধতিতে কপার ফেরোসায়ানাইড অধিক্ষিণ করা হয়। এরপর এই নলটিকে গান-মেটালের তৈরী অপেক্ষাকৃত একটি বড় নল (B) এর মধ্যে সম অক্ষীয় (coaxially) ভাবে স্থাপন করা হয়। নলটিকে অনুভূমিকভাবে রেখে এর একমুখে খাড়াভাবে রাখা ফানেলের প্রান্তদেশ (C) ও অপরমুখে একইভাবে রাখা কৈশিক নল (D) এর শেষাংশ কর্কের মধ্য দিয়ে সংবক্ষ করা হয়। বাইরের নল B- এর মধ্যে দ্রবণ নেওয়া হয় ও একটি পিস্টন এর সাহায্যে অসমোসিস বন্ধ করার জন্য চাপ দেওয়ার ব্যবস্থা ও চাপ মাপার যন্ত্র (gauge pressure) রাখা হয়। এরপর ফানেলের সাহায্যে নলের মধ্যে দ্রাবক ঢোকান হয়। ফলে দ্রাবকের স্তর কৈশিক নলের একটি নির্দিষ্ট উচ্চতা H তে পৌছায়। অসমোসিসের কারণে এই স্তর উন্নয়ন নেমে যাবার উপক্রম হয়। এবার পিস্টনে চাপ দেওয়া হয় যাতে দ্রাবকের স্তর কৈশিক নলের H উচ্চতায় ছির থাকে। এই অবস্থায় চাপ মাপক যন্ত্রে যে চাপ মাপা হয় তাহাই দ্রবণের অসমোটিক চাপ (π)। এই পদ্ধতির সুবিধা হ'ল যে এই পদ্ধতিতে খুব দ্রুত এবং দ্রবণের গাঢ়ত্বের প্রায় কোন পরিবর্তন না করেই অসমোটিক চাপ মাপা যায়।

নামন বৈজ্ঞানিক বিভিন্ন দ্রবণে বিভিন্ন গাঢ়ত্বে ও উষ্ণতায় অসমোটিক চাপের পরিমাপ করেন। নীচের সারণীতে 287k তে বিভিন্ন গাঢ়ত্বের জরীয় সুক্ষেজ দ্রবণের অসমোটিক চাপ দেওয়া হ'ল।

### সারণী 3

$10^2 \times C / \text{mol dm}^{-3}$	$10^{-5} \pi / \text{Pa}$	হিসাবলক্ষ মান (তাপৰিক মান)
5.88	1.34	1.39
8.09	2.00	1.91
11.90	2.75	2.80
18.00	4.04	4.23

সারণী 3 এর পরীক্ষালক্ষ ফল দেখায় যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় লঘু দ্রবণে অসমোটিক চাপ দ্রবণে দ্রাবের গাঢ়ত্বের সঙ্গে সমানুপাতিক। এই ধরনের পরীক্ষালক্ষ ফলের পর্যালোচনা করে ভাস্ট হফ (Van't Hoff, 1886) অসমোটিক চাপের সূত্রগুলি আবিষ্কার করেন।

### 3.5.2 অসমোটিক চাপের সূত্রবলী (Laws of osmotic pressure)

i) **প্রথম সূত্র :** উষ্ণতা (T), ছির থাকলে দ্রবণের অসমোটিক চাপ (π) তার মোলার গাঢ়ত্ব (C) এর সমানুপাতিক অর্থাৎ  $\pi = K_1 C$ , যখন T ফ্রবক। এখানে  $K_1$  একটি ফ্রবক। যেহেতু দ্রবণের মোলার গাঢ়ত্ব ( $c \text{ mol s dm}^{-3}$ ) দ্রবণের আয়তন ( $v \text{ dm}^3$ ) এর ব্যন্তানুপাতিক অর্থাৎ  $C \propto 1/v$  সূতরাং  $\pi \propto 1/v$  অথবা  $\pi v = \text{ফ্রবক}$ , যখন T ফ্রবক। এই সূত্রটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে বয়েল সূত্রের অনুরূপ।

ii) **দ্বিতীয় সূত্র :** নির্দিষ্ট গাঢ়ত্ব (C) এর দ্রবণের অসমোটিক চাপ (π) ক্ষেত্রিক ক্ষেত্রে

উষ্ণতা (T) এর সাথে সমানুপাতিক। অর্থাৎ  $\pi \propto T$  যখন C প্রবক।

এই সূত্রটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে চার্লস সূত্রের অনুরূপ।

iii) তৃতীয় সূত্র : একই আয়তনের দ্রবণে বিভিন্ন দ্রাব (x, y, z....ইত্যাদি) একই মোল পরিমাণে আলাদা আলাদাভাবে দ্রবীভূত থাকলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবণগুলির অসমোটিক চাপ একই হবে। অর্থাৎ মোলার গাঢ়ত্ব ও উষ্ণতা হিসেবে থাকলে  $\pi_x = \pi_y = \pi_z = \dots$  যেখানে x,y,z .. বিভিন্ন দ্রাবকে নির্দেশ করে। এই সূত্রটিকে এভাবেও বলা যায় যে দ্রবণের হিসেবে আয়তন (V) ও উষ্ণতায় (T) অসমোটিক চাপ দ্রাবের মোল সংখ্যা (n)র সঙ্গে সমানুপাতিক অর্থাৎ  $\pi \propto n$  যখন V ও T প্রবক।

এই সূত্রটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যাডিগ্যাঙ্গো সূত্রের অনুরূপ।

### অনুসিদ্ধান্ত

ভ্যাস্ট হফের (i), (ii) ও (iii) নম্বর সূত্রগুলিকে যুক্ত করিয়া পাই,

$$\pi \propto \frac{nT}{V}$$

যখন n, T এবং P সকলেই সচল (variable) রাশি। অথবা  $\pi V = nKT$  .....(30)

যেখানে K একটি প্রবক।

এখন জ্ঞাত n, v, T তে যখন  $\pi$  পরীক্ষার সাহায্যে নির্ণয় করা হয় এবং সমীকরণ (30) তে বসান হয়; তখন K এর মান পাওয়া যায় 8.314 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> অর্থাৎ K ও আদর্শ গ্যাস প্রবক R একই।

∴ সমীকরণ (30) কে লেখা যায়

$$\pi V = nRT \text{ বা } \pi = n/V \cdot RT \text{ অথবা } \pi = CRT \text{ .....(31)}$$

যেখানে মোলার গাঢ়ত্ব, C = n/V

উপরোক্ত তিনটি সূত্রকে একত্র করে থাণ্ড সমীকরণ (31) কে ব্যাখ্যা করে ভ্যাস্ট হফ বললেন : কোন দ্রাব পদার্থের দ্রবণের অসমোটিক চাপ হল ঐ দ্রাবকে গ্যাসীয় অবস্থায় দ্রবণের আয়তনে ও উষ্ণতায় রাখলে যে গ্যাস চাপ হবে তার সঙ্গে সমান। একে সাধারণত ভ্যাস্ট হফের অসমোটিক চাপের সূত্র বলে।

এখন  $W_2$  ভর পরিমাণ অনুমায়ী দ্রাব V আয়তন দ্রবণে দ্রবীভূত হলে এবং দ্রাবের ভর M<sub>2</sub> হলে, এখানে

$$n = W_2/M_2$$

$$\therefore \pi = \frac{W_2}{M_2 V} \cdot RT \text{ .....(32)}$$

সূতরাং  $W_2$ ,  $M_2$ ,  $V$  ও  $T$  জানা থাকলে সমীকরণ (32) ব্যবহার করে  $\pi$  হিসাব করা সম্ভব। পরীক্ষালক্ষ  $\pi$  এর সাথে তুলনা করতে এই রকমই এক হিসাব লক্ষ ফল সারণী 3 তে দেখান হয়েছে।

উদাহরণ 4, 25kg সুজেজ ( $C_{12} H_{22} O_{11}$ )  $2.00 \text{ m}^3$  দ্রবণে প্রবীভৃত থাকলে 300K উষ্ণতায় দ্রবণের অসমোটিক চাপ কত ?

### সমাধান

দ্রাবের ভর,  $W_1 = 25\text{kg}$ .

দ্রাবের মোলার ভর,  $M_1 = 0.342 \text{ kg mol}^{-1}$

দ্রবণের আয়তন  $V = 2.00 \text{ m}^3$ , উষ্ণতা  $T = 300\text{K}$ .

সমীকরণ 3.32 ব্যবহার করে পাই,

$$\begin{aligned}\text{অসমোটিক চাপ, } \Pi &= \frac{W_1}{M_1 V} RT = \frac{25\text{kg}}{0.342\text{kg mol}^{-1} \times 2.00\text{m}^3} \times (8.314\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}) (300) \\ &= 0.9125 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3} = 0.9125 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 0.9125 \times 10^5 \text{ Pascal.}\end{aligned}$$

### 3.5.3: ভ্যান্ট হফ সূত্রাবলীর তাপগতিক উপপাদন (Thermodynamic derivation of the Van't Hoff's laws)

মনে করা যাক একটি দ্রবণ A একটি বিশুদ্ধ দ্রাবক B থেকে আপোবেশ্য বিলী M দ্বারা পৃথকীকৃত। দ্রবণে দ্রাবকের গাঢ়ত্ব  $X_1$  মোল ভগ্নাংশ এবং দ্রাবের গাঢ়ত্ব  $X_2$  মোল ভগ্নাংশ। অর্থাৎ  $X_1 + X_2 = 1$ । পরীক্ষার সময়ের উষ্ণতা T একটি ফ্রিক। মনে করা যাক দ্রব্য ও দ্রাবকের উপর প্রারম্ভিক চাপ  $P_0$ । এখন ধরন  $\mu_1^0 = P_0$  চাপে বিশুদ্ধ দ্রাবক x- এ দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব এবং  $\mu_1 = P_0$  চাপে দ্রবণে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব। আমরা জানি আদর্শ দ্রবণে বা লঘু দ্রবণে  $\mu_1$  ও  $\mu_1^0$  এর মধ্যেকার সম্পর্ক হল :

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 \quad \dots \dots \dots (27)$$

এই সমীকরণ থেকে বোধা যায়  $\mu_1 < \mu_1^0$  কারণ  $X_1$  একটি ভগ্নাংশ প্রকৃতপক্ষে দ্রবণে দ্রাবের এলোমেলো (random) বস্টন (distribution) এর জন্য অর্থাৎ এনট্রপির কারণে  $\mu_1 < \mu_1^0$  এর থেকে কম হয়। এখন অসমোসিসকে বক্ষ করে সিস্টেমটিকে সাম্যাবস্থায় আনতে দ্রবণের দিকে, মনে করা যাক P চাপ দেওয়ার প্রয়োজন হ'ল। এর ফলে P চাপে দ্রবণে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব  $\mu_1(s)$  হলে, সাম্যাবস্থার নিয়মানুসারে  $\mu_1(s) = \mu_1^0 \dots \dots \dots (33)$  এখন অসমোটিক চাপের সংজ্ঞানুসারে

দ্রবণের দিকে অতিরিক্ত চাপ =  $P - P_0$  = অসমোটিক চাপ,  $\Pi$  এখন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় অতিরিক্ত চাপের ফলে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভবের মান  $\mu_1$  থেকে  $\mu_1(s)$  হয়েছে। সূতরাং

$$\mu_1(s) = \mu_1 + \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp \quad \dots \dots \dots (34)$$

$$\text{এখন দ্রাবকের মোলার আয়তন } V_1 \text{ হলে তাপগতিক নিয়মানুযায়ী আমরা জানি } \bar{V}_1 = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T \dots \dots \dots (35)$$

সুতরাং (34) ও (35) সমীকরণ দুটি থেকে পাই,

সমীকরণ (36) কে (27) এর সাথে যুক্ত করে পাই,

$$\mu_{1(i)} = \mu_1^* + RT \ln x_i + \pi V_1$$

কিন্তু সমীকরণ (33) অনুসারী  $\mu_{1(i)} = \mu_1^*$

$$\therefore \mu_1^* = \mu_1^* + RT \ln x_i + \pi V_1$$

অথবা  $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln x_i = -\frac{RT}{V_1} \ln (1 - x_2)$

এখন X, খুব ছেট বলে আমরা লিখতে পারি

$$\ln(1 - X_2) = -X_2 - \frac{X_2^2}{2} - \frac{X_3^2}{2} \dots \text{at } X_3$$

$$\therefore \pi = -\frac{RT}{V}(-X_2) = \frac{RT}{V}X_2 \dots (37)$$

যেখানে  $v =$  প্রাবকের সমগ্র আয়তন = প্রবাণের সমগ্র আয়তন এবং  $n_1$  ও  $n_2$  হল যথাক্রমে প্রাবক  
ও প্রাবের প্রবাণে উপস্থিতি ঘোষস্থান।

ଶ୍ରୀମଦ୍ଭଗବତ

### 3.5.4 বিভিন্ন কলিগেটিভ ধর্মের মধ্যে পারম্পরিক সম্পর্ক

রাউণ্টের স্তোনুয়ায়ী; অনুমূলী দ্রাবের উপরিতে দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন,

$$\frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = X_2$$

$$\text{আবার স্লুটনাইকের উম্ময়ন } \Delta T_b = \frac{RT_b^2}{L_v} x_2 \text{ অথবা } \frac{L_v \Delta T_b}{RT_b^2} = x_2$$

$$\text{একইভাবে } x_2 = \frac{L_t \Delta T_t}{RT_t^2}$$

$$\text{আবার অসমোসিসের সূত্রাবলী থেকে } \frac{\pi \bar{v}}{RT} = x_2 = \frac{\pi M_1}{PRT}$$

∴ সবগুলিকে মিলিয়ে পাই

$$x_2 = \frac{P_1^* - P_1}{P_1^*} = \frac{L_v}{RT_b^2} \Delta T_b = \frac{L_t}{RT_t^2} \Delta T_t = \frac{\pi \bar{v}}{RT} = \frac{\pi M_1}{PRT} \dots\dots\dots(39)$$

এই সম্পর্কগুলি থেকে একটি কলিগেটিভ ধর্ম সম্পর্কে জানা থাকলে, অন্যটার সহজেও কিছুটা ধ্যান ধারনা করা সম্ভব।

#### আন্তর্সমীক্ষার প্রয়োবালী

5)  $1.3 \times 10^{-2} \text{kg}$  কোন জৈব পদার্থ  $0.1 \text{kg}$  ইথারে (আনবিক শুরুত  $= 74.08$ ) দ্রবীভৃত হলে দ্রবণের বাষ্পচাপ হয়  $5.4662 \times 10^4 \text{ Pascal}$ .  $293 \text{K}$  উষ্ণতায় ইথারের বাষ্পচাপ  $5.8028 \times 10^4 \text{ Pascal}$  হলে জৈব পদার্থটির আণবিক শুরুত কত? দ্রবণটির মোল্যালিটি নির্ণয় করুন।

6)  $0.050 \text{kg}$  জলে ও  $3.345 \times 10^{-3} \text{kg}$  ক্যালসিয়াম নাইট্রেটের দ্রবণের বাষ্পচাপ  $373 \text{k}$  উষ্ণতা  $9.9578 \times 10^4 \text{ Pascal}$  হলে দ্রবণে দুর্বণ্টির শতকরা বিয়োজন কত?

### 3.6 : দ্রবণের অস্বাভাবিক আচরণ (abnormal behaviour of solutions)

লম্বু দ্রবণের সূত্রগুলির ভিত্তি হল রাউণ্ট সূত্র। আবার রাউণ্ট সূত্রের ভিত্তি হল আদর্শ দ্রবণের প্রকৃতি। সুতরাং দ্রবণ আদর্শ না হলে অর্থাৎ স্বাক ও দ্রাব অনুমূলের মধ্যে পার্থক্য সৃষ্টি করী খুব বেশি আকর্ষণ বিকর্ষণ বল ক্রিয়াশীল হলে দ্রবণ কলিগেটিভ ধর্মগুলি ঠিক ঠিক মেনে চলে না। তখন দ্রবণের অস্বাভাবিক আচরণ দেখা দেয়। যেহেতু আস্তরাগবিক আকর্ষণগুলির মধ্যে বেশির ভাগই আস্তরাগবিক দূরত্বের সাথে খুবই সংবেদনশীল, তাই বেশী গাঢ়ত্বের দ্রবণে মেখানে দ্রাবঅণ্গুলির পারম্পরিক দূরত্ব কম, সেখানেই এই অস্বাভাবিক আচরণ বেশি দেখা যায়। এছাড়া দ্রাব উদ্বায়ী হলেও দ্রবণের অস্বাভাবিক

আচরণ দেখা যায়। যেমন জলে দ্রবীভূত ইথানল। এক্ষেত্রে বাস্পচাপের আপেক্ষিক বৃদ্ধি ঘটে এবং স্ফুটনাকের অবনমন হয়। প্রথম (একক 1) অধ্যায়ে আমরা এদের কথা পড়েছি।

এছাড়াও অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণেও কিছু কিছু সময় অস্থাভাবিক আচরণ দেখা যায়। যেখানে দ্রাব অণুর সংগুণন বা বিয়োজন হয়। ভ্যান্ট হফ গুণক (Van't Hoff factor) এর সাহায্যে এই আচরণ ব্যাখ্যা করা যায়।

### ভ্যান্ট হফ গুণক (Van't Hoff factor)

কলিগেটিভ ধর্ম নির্ভর করে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে উপস্থিত দ্রাব অণুর সংখ্যার উপর। তাই দ্রাব অণুর সংগুণন (association) বা বিয়োজন (dissociation) হলে অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণেও অস্থাভাবিক আচরণ দেখা দেবে।

সংগুণনের ক্ষেত্রে দ্রবণে প্রকৃত অণুর সংখ্যা কমে। সুতরাং, কলিগেটিভ ধর্মের পরীক্ষালক্ষ মান দ্রাবের অণুকে অসংগুণিত ধরে হিসাব করা মানের তুলনায় কম হয়। সংগুণনের ফলে একাধিক অণু যুক্ত হয়ে একাধিক অণুর একটি বহুগুণিত বা ক্লাস্টার তৈরী করে। সেজন্য পরীক্ষালক্ষ কলিগেটিভ ধর্মের মান থেকে হিসাব করা আপেক্ষিক মোলার ভরের তুলনায় কম হয়।

বিয়োজনের ক্ষেত্রে দ্রবণে কার্যকরী কণার সংখ্যা বাঢ়ে। সুতরাং পরীক্ষালক্ষ সংখ্যিক (কলিগেটিভ) ধর্ম দ্রাবের অণুকে অবিয়োজিত ধরে হিসাব করা মানের তুলনায় বেশি হয়। দ্রাবের পরীক্ষালক্ষ মোলার ভর তাই প্রকৃত মোলার ভরের তুলনায় কম হয়। ভ্যান্ট হফ পরীক্ষালক্ষ ও তাত্ত্বিক (theoretical) মানের পার্থক্য বোঝাতে একটি গুণক /factor ব্যবহার করেন যা বর্তমানে ভ্যান্ট হফ গুণক (i) নামে পরিচিত। অর্থাৎ ভ্যান্ট হফ গুণক হল

$$i = \frac{\text{কলিগেটিভ ধর্মের পরীক্ষালক্ষ মান}}{\text{কলিগেটিভ ধর্মের তাত্ত্বিক মান}} \quad \dots \dots \dots \quad (40)$$

$$\text{অর্থাৎ } i = \frac{\pi_{\text{পরীক্ষালক্ষ}}}{\pi_{\text{তাত্ত্বিক}}} = \frac{(\Delta T)_\text{পরীক্ষালক্ষ}}{(\Delta T)_\text{তাত্ত্বিক}} = \frac{(\Delta T)_\text{পরীক্ষালক্ষ}}{(\Delta T)_\text{তাত্ত্বিক}} = \frac{(\Delta p)_\text{পরীক্ষালক্ষ}}{(\Delta p)_\text{তাত্ত্বিক}} \quad \dots \dots \dots \quad (41)$$

এখানে তাত্ত্বিক মান বলতে সংগুণন বা বিয়োজন না ধরে অর্থাৎ দ্রাবের বৈশ্রেণিক সমগ্র গাঢ়ত্ব ধরে কলিগেটিভ ধর্মের হিসাব করা মানকে বোঝাচ্ছে।

যেহেতু কলিগেটিভ ধর্ম দ্রাবের আপেক্ষিক মোলার ভরের সঙ্গে ব্যাস্থানুপাতে পরিবর্তিত হয়, আমরা সমীকরণ 40 থেকে সিদ্ধান্তে পারি :

$$i = \frac{\text{তাত্ত্বিক মোলার ভর}}{\text{পরীক্ষালক্ষ মোলার ভর}} \quad \dots \dots \dots \quad (42)$$

এবার দেখা যাক ভ্যান্ট হফ গুণক i কি করে দ্রাবের সংগুণনের একাংশ মাত্রা বা সংগুণক শুনান্ত

(x) ও বিয়োজনের একাংশ মাত্রা বা বিয়োজন শুণাক্ষ ( $\alpha$ ) হিসাব করতে সাহায্য করে।

সংগৃহণ মাত্রার গুণাঙ্ক (degree of association) এর হিসাব

প্রতি মোলসংখ্যার যত অংশ সংগুণিত হয়ে বড় অগু তৈরী করে; তাকে সংগুণক গুণাংক বলে। মনে করা যাক দ্রাব A এর 1 মোল দ্রাবকের কোন নির্দিষ্ট ভরে দ্রবীভূত হয়েছে। যদি n সংখ্যক A অণু সংগুণিত হয়ে A<sub>n</sub> গঠন করে, তবে উক্ত রাসায়নিক সম্যাবস্থা (chemical equilibrium) কে নিম্নলিখিত ভাবে উপস্থাপিত করা যায়।



এখন সংশ্লেষক  $x$  হলে সাম্যাবস্থায় প্রবর্গে অঙ্গীকৃত সরল অণুর মোল সংখ্যা =  $1 - x$  এবং সংশ্লেষিত  $A_n$  অণুর মোল সংখ্যা =  $x/n$ .

$$\therefore \text{দ্রাব অণুর কার্যকরী বা প্রকৃত মোলসংখ্যা} = 1 - x + x/n$$

এখন সহজেই অনুমান করা যায় যে পরীক্ষালক্ষ কলিগেটিভ ধর্ম, দ্রাব অণুর কার্যকরী বা প্রকৃত মোলসংখ্যার সঙ্গে সমানুপাতিক হবে। কিন্তু এক্ষেত্রে কলিগেটিভ ধর্মের তাত্ত্বিক মান হবে A এর বৈজ্ঞানিক (analytical) মোলসংখ্যা অর্ধাং 1 এর সমানুপাতিক। কাজেই (40) ও (42) সমীকরণ দ্বয় থেকে আমরা পাই,

$$i = \frac{\text{তাত্ত্বিক মোলার ভর}}{\text{পরীক্ষালক মোলার ভর}} = \frac{\text{পরীক্ষালক কলিগেটিভ ধর্ম}}{\text{তাত্ত্বিক কলিগেটিভ ধর্ম}} = 1 - x + x/n \quad \dots\dots\dots(44)$$

সুতরাং n ও i জানা থাকলে x কে নির্ণয় করা যাবে। যেমন দ্রাবের তাত্ত্বিক মোলার ভর অর্থাৎ সরল অণুর প্রকৃত ভর  $M_0$  হ'লে এবং দ্রাবের বিছুটা সংগুণিত হওয়ার ফলে দ্রাবের পরীক্ষালক্ষ মোলার

$$\text{भर } M \text{ हैले } i = \frac{M_0}{M} = 1 - x + x/n \quad \text{अर्थात् } x - \frac{x}{n} = 1 - \frac{M_0}{M} = \frac{M - M_0}{M}$$

$$\text{অথবা } x \left( \frac{n-1}{n} \right) = \frac{M - M_o}{M} \quad \text{অথবা} \quad x = \frac{n(M - M_o)}{M(n-1)} \quad \dots \dots \dots (45)$$

সংগুণন সাধারণতঃ ঘটে অ-হাইড্রজিলীয় দ্রাবকে। অ্যাসিটিক অ্যাসিড, বেনজোফ্রিক অ্যাসিড প্রভৃতি দ্রাব বেঞ্জিন, টলুইন ইত্যাদি দ্রাবকে প্রায় সম্পূর্ণ পরিমাণে বিশুণিত অণু বা ডাইমার (dimer) হিসাবে অবস্থান করে, যদিও এরা জলীয় দ্রবণে সরল অণু হিসাবেই থাকে। দ্রাবকগুলির সরল এক-অণু বা মনোমার (monomer) ও বিশুণিত অণু বা ডাইমার (dimer) এর প্রতি বিভিন্ন ধরনের আকর্ষণ বল ভিন্ন মাত্রায় ক্রিয়ার ফলে কোন দ্রবণে দ্রাবের সংগুণন হয়, কোন দ্রবণে হয় না।

গাঢ় দ্রবণে দ্রাব অণুগুলি পরম্পরারের বেশি কাছাকাছি আসে বলে ঐ দ্রবণে সংগুণনের মাত্রা বাড়ে। আবার গাঢ় দ্রবণে সংগুণন বিয়োজন না হলেও অনাদর্শ প্রকৃতি বাড়ে। সুতরাং গাঢ় দ্রবণে দ্রবণের অস্থান্তরিক আচরণ উভয় কারণেই হতে পারে। উদাহরণ স্বরূপ বেঞ্জিনে নাইট্রোবেঞ্জিন (মোলার ভৱ =

0.123kg) দ্রবণের অসমিটিক চাপ নির্ণয় করে তার থেকে প্রাপ্ত অর্ধৎ পরীক্ষালক্ষ মোলার ভর দেখা যায় দ্রবণের গাঢ়ত্ব বাড়ার সঙ্গে বাড়ে। অথচ অন্যান্য পর্যবেক্ষণ থেকে দেখা যায় বেঞ্জিনে নাইট্রোবেঞ্জিনের কোন সংগুণ হয় না। সুতরাং প্রকৃত মান থেকে পরীক্ষালক্ষ মানের এই পার্থক্যের কারণ দ্রবণের অনাদর্শ ব্যবহার — যা গাঢ়ত্ব বাড়ার সঙ্গে বাড়ে।

**উদাহরণ 5.**  $5.28 \times 10^{-3}$  kg অ্যাসিটিক অ্যাসিডকে 0.160kg বেঞ্জিনে দ্রবীভূত করে দ্রবণের স্ফুটনাক্ষ দেখা গেল 0.72K বেড়ে গেছে। অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণে দ্বিগুণিতক অণু বা ডাইমার তৈরী করে ধরে নিয়ে ভ্যাস্ট হফ গুণাক এবং সংগুণ গুণাক বার করুন। বেঞ্জিনের  $K_f$  দেওয়া আছে  $2.53 \text{ K kg mol}^{-1}$

সমাধান অ্যাসিটিক অ্যাসিডের তাত্ত্বিক বা প্রকৃত মোলার ভর =  $0.060\text{kg mol}^{-1}$

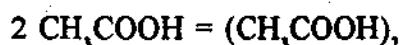
সমীকরণ 26 ব্যবহার করে পাই, অ্যাসিটিক অ্যাসিডের পরীক্ষালক্ষ মোলার ভর,

$$(M_2)_{\text{পরীক্ষালক্ষ}} = \frac{K_f}{\Delta T_f} \cdot \frac{W_2}{W_1}$$

$$\text{অথবা } (M_2)_{\text{পরীক্ষালক্ষ}} = \frac{2.53 \text{ K kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{0.72\text{K}} \times \frac{5.28 \times 10^{-3} \text{ kg}}{0.160\text{kg}} = 0.116 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\therefore \text{ভ্যাস্ট হফ গুণাক } i = \frac{(M_2)_{\text{তাত্ত্বিক}}}{(M_2)_{\text{পরীক্ষালক্ষ}}} = \frac{0.060 \text{ kg mol}^{-1}}{0.116 \text{ kg mol}^{-1}} = 0.517$$

যেহেতু অ্যাসিটিক অ্যাসিড বেঞ্জিনে দ্বিগুণিতক অণু তৈরী করে, আমরা ঐ সাম্যাবস্থাকে এভাবে লিখতে পারি যে,



এখন সংগুণক গুণাক  $x$  হলো সাম্যাবস্থায় 1 মোল অ্যাসিটিক অ্যাসিড থেকে মাত্র  $1-x$  মোল অ্যাসিটিক অ্যাসিড অনুণিত থাকবে এবং  $x/2$  মোল দ্বিগুণিতক অণু অর্ধৎ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )<sub>2</sub> তৈরী হবে। সুতরাং দ্রবণে কার্যকরী বা প্রকৃত মোলের ঘোট সংখ্যা  $1-x+x/2 = 1-x/2$

$$\therefore \text{সমীকরণ 44' অনুযায়ী, } i = \frac{1 - x/2}{1}$$

$$\text{অথবা } x/2 = 1 - i = 1 - 0.517 = 0.483$$

$\therefore x = 0.966$  অর্ধৎ অ্যাসিটিক অ্যাসিড ঐ গাঢ়ত্বে 96.6% সংগুণিত হয়েছে। দ্রবণে আণবিক বিয়োজন (molecular dissociation in solution) ও বিয়োজন মাত্রার গুণাকের হিসাব (calculation of degree of dissociation) প্রতি মোলের যত অংশ বিয়োজিত হয়ে অপেক্ষাকৃত ছেট কলা যথা স্থায়নের সূষ্টি করে, তাকে বিয়োজন মাত্রার গুণাক বলে। এখন মনে করা যাক তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ MA

তার প্রবলে কিছুটা বিয়োজিত হয়ে M- ও A- আয়ন তৈরী করে। মনে করুন  $\alpha$  হল এই বিয়োজনের বিয়োজন মাত্রার শুণ্ড।

এবং সাম্যবস্থায় 1 মোল বৈজ্ঞানিক MA এর জন্য বিভিন্ন উপাদানের মোলসংখ্যার পরিমাণ :

$$\therefore \text{সাম্যাবস্থায় কার্যকরী মোল সংখ্যা} = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

$$\therefore i = \frac{\text{তাত্ত্বিক মোলার ভর}}{\text{পরীক্ষালক্ষ মোলার ভর}} = \frac{\text{পরীক্ষালক্ষ কলিগেটিভ ধর্ম}}{\text{তাত্ত্বিক কলিগেটিভ ধর্ম}} = \frac{1 + \alpha}{1} \quad \dots \quad (46)$$

সুতরাং ; জানা থাকলে  $\alpha$  এর মান জানা যাবে। জলীয় লবু দ্রবণে  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgSO}_4$  ইত্যাদি শক্তিশালী তড়িৎ বিক্ষেপ পদার্থের জন্য পরীক্ষামূলক ; = 2

সুতরাং (47) সমীকরণ থেকে আমরা পাই,  $\alpha = 1$  অর্থাৎ এই তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থগুলি তাদের জলীয় দ্রবণে সম্পূর্ণভাবে বিয়োজিত হয়। আবার  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  ইত্যাদির জলীয় দ্রবণের ফেজে  $1 < i < 2$ । সুতরাং এসবক্ষেত্রে  $0 < \alpha < 1$ , অর্থাৎ এই তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থগুলি জলে বিয়োজিত হয় কিন্তু সম্পূর্ণভাবে বিয়োজিত হয় না। এই ভাবে কলিগেটিভ ধর্মের এই পরীক্ষালক্ষ ফলগুলি আরহেনীয়াস তত্ত্বকে সমর্থন করে।

সাধারণভাবে বলা যায় যখন C মোলার গাঢ়ত্বের প্রবলে একটি অণু বিয়োজিত হয়ে n সংখ্যক আয়ন তৈরী করে এবং c ঐ স্থাবের বিয়োজন শুরু হয়। তবে সামান্যস্থায়

অবিয়োজিত অগ্রর গাত্ত =  $(1 - q)C$  এবং

বিয়োজিত আয়গের গাত্র =  $n \alpha c$

$$\text{সূতরাং দ্রবণে দ্বাবের কার্যকরী গুরুত্ব} = (1 - \alpha)c + n\alpha c = c[1 + \overline{n} - \alpha]$$

সুতরাং দ্রবণের পরিস্কালক অমিথোটিক চাপ (P<sub>amphotropic</sub>) হবে

কিন্তু সমীকরণ 41 থেকে পাই

$$\Pi_{\text{পরিস্থিতি}} = i \cdot \Pi_{\text{অবস্থা}} = iCRT \quad \dots \dots \dots (49)$$

ଓপାସ୍ତ୍ରୀ - 6

একটি অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদাৰ্থ (যাৱ অণবিক শুল্ক 200) এৰ জগীয়া দ্রবণ 0.1 (M) সোডিয়াম

ক্লোরাইড দ্রবণের সাথে আইসোটেনিক। সোডিয়াম ক্লোরাইডের বিয়োজন-মাত্রা 0.1(N) দ্রবণে 80% হলে অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের গাঢ়ত্ব  $\text{kg dm}^{-3}$  এককে বার করুন।

$$\begin{aligned}\text{সমাধান মনে করি অঙ্গাত অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির গাঢ়ত্ব } w \text{ kgdm}^{-3} \text{ এখন সোডিয়াম ক্লোরাইড} \\ \text{ দ্রবণের অসমোটিক চাপ, } \pi = (1 + \alpha) \text{ CRT} \\ = (1 + \alpha) (0.1 \text{ mol dm}^{-3}) (RJ\text{k}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (TK) \\ = (1 + 0.8) (0.1) RT \text{ Jdm}^{-3} = 0.18RT \text{ Jdm}^{-3}\end{aligned}$$

এখন অঙ্গাত দ্রাবটির মোলার গাঢ়ত্ব C হলো

$$C = \frac{W \text{ kgdm}^{-3}}{0.200 \text{ kgmol}^{-1}} = \frac{W}{0.200} \text{ mol dm}^{-3}$$

$\therefore$  অঙ্গাত দ্রাবের অসমোটিক চাপ =  $C \text{ mol dm}^{-3} (RJK^{-1} \text{ mol}^{-1}) (TK)$ .

$$= \frac{W}{0.2} RT \text{ Jdm}^{-3}$$

$$\text{দ্রবণ দুটি আইসোটেনিক বলে, } 0.18 RT = \frac{W}{0.2} RT$$

$$\text{অথবা } W = 0.036$$

সূতরাং অতড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের গাঢ়ত্ব  $0.036 \text{ kgdm}^{-3}$

উদাহরণ 7 0.160kg জলে  $5.2 \times 10^3 \text{ kg}$  সোডিয়াম ক্লোরাইড প্রবীভৃত করলে 298 K উচ্চতায় দ্রবণের অসমোটিক চাপ দেখা গেল  $2.54 \times 10^6 \text{ pascal}$ , দ্রবণের ঘণ্টা  $1.03 \times 10^3 \text{ হলে}$  ভ্যাট্ট হফ গুণাক এবং বিয়োজন গুণাক বার করুন।

$$\text{সমাধান দ্রবণের আয়তন} = \frac{0.16\text{kg} + 5.2 \times 10^3 \text{ kg}}{1.03 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}} = 1.604 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

এখন 32 সমীকরণ থেকে তাত্ত্বিক অসমোটিক চাপ,  $\pi$  তাত্ত্বিক পাওয়া যেতে পারে,

$$\begin{aligned}\therefore \pi \text{ তাত্ত্বিক} &= \frac{w_2 RT}{M_2 v} = \frac{5.2 \times 10^3 \text{ kg} \times 8.314 \text{ jk}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298\text{k}}{0.0585 \text{ kgmol}^{-1} \times 1.604 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \\ &= 1372996 \text{ Jm}^{-3}\end{aligned}$$

$$\therefore \text{ভ্যাট্ট হফ গুণাক } i = \frac{\pi \text{ পরীকলক}}{\pi \text{ তাত্ত্বিক}} = \frac{2540000}{1372996} = 1.85$$

3.47 নম্বর সমীকরণ অনুযায়ী  $i = 1 + \alpha$

$$\therefore 1.85 = 1 + \alpha \text{ অথবা } \alpha = 0.85$$

সুতরাং বিয়োজন মাত্রার গুণাঙ্ক = 0.85

আনুমানিক প্রক্রিয়া

(7) নীচের বক্তব্যগুলি সঠিক না বেঠিক বলুন :

i) অসংগুণিত বেং অবিযোজিত দুটি দ্রাবের দুটি লঘু দ্রবণ একই উক্ষেত্রে আইসোটেনিক হয়।

$$\text{ii) ভ্যাট্ট ইফ গুণাঙ্ক ; } = \frac{(\Delta T_p)_{\text{পরিকল্পিত}}}{(\Delta T_p)_{\text{তাপিক}}}$$

iii) সমান গাঢ়ত্বের দুটি লঘু দ্রবণ সকল অবস্থাতেই আইসোটেনিক।

$$\text{iv) } \frac{\Delta p}{P_1} \text{ পরিকল্পিত} = \frac{(\Delta T_p)_{\text{পরিকল্পিত}}}{(\Delta T_p)_{\text{তাপিক}}} \times \left( \frac{\Delta p}{P_1} \right) \text{ তাপিক}$$

8) নীচের দ্রবণের কোনটির অসমোটিক চাপ বেশি? মানের ক্রমানুসারে সাজান।

i) 0.10M KCl অথবা 0.15M সুক্ষেজ দ্রবণ? কারণ কী?

ii) 0.01(M) NaCl, 0.01 (M) HCl, 0.01(M) CH<sub>3</sub>COOH,  
0.015(M) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.01 M শুকোজ

### 3.7: সারাংশ (Summary)

অনুধারী দ্রাবের লঘু দ্রবণের কলিগেটিভ বা সংখ্যিক ধর্ম-নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাব করা (অণু বা আয়ন) সংখ্যার ওপর নির্ভর করে — তাদের প্রকৃতির ওপর করে না। লঘু দ্রবণের কলিগেটিভ ধর্মগুলি হল বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন, শুনাক্তের উপয়ন, হিমাক্তের অবনমন ও অসমোটিক চাপ। দ্রবণ লঘু না হলেও অনুধারী দ্রাবের ক্ষেত্রে এই সকল ধর্মগুলি দেখা যায়। কিন্তু তারা কলিগেটিভ বা সংখ্যিক অর্থাং দ্রাবের মৌল ভগ্নাংশের সাথে ঠিক সমানুপাতিক হয় না। রাউন্টের সূত্র শুধু আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হওয়ায় এই সূত্রানুসারে অনুধারী দ্রাবের লঘু দ্রবণের আপেক্ষিক বাষ্পচাপের অবনমন দ্রাবের মৌল ভগ্নাংশের সঙ্গে সমান। আবার অনুধারী দ্রাবের উপস্থিতিতে দ্রবণের বাষ্পচাপের এই অবনমন হয় বলেই দ্রবণে শুটনাংকের উপয়ন ও হিমাক্তের অবনমন হয়। এই উপয়ন বা অবনমন ঠিক সংখ্যিক হয় লঘু দ্রবণেরক্ষেত্রে অর্থাৎ যখন দ্রবণ আদর্শ দ্রবণের মতো ব্যবহার করে এবং রাউন্ট সূত্র মেনে চলে। যখন তিনি গাঢ়ত্বের দুটি দ্রবণ আপেক্ষ্য বিন্দীর দ্বারা পৃথকীকৃত হয়, তখন দ্রাবক তার রাসায়নিক বিভিন্ন পার্থক্যের কারণে কম গাঢ়ত্বের দ্রবণ থেকে অধিকমাত্রায় বেশি গাঢ়ত্বের দ্রবণে অনুপবেশ করে। এই ঘটনাকে অসমোসিস বলে। ভ্যাট্ট ইফ দেখান দ্রবণের অসমোটিক চাপ গাঢ়ত্ব ও তাপমাত্রার সাথে যে সমীকরণ দ্বারা সম্পর্কযুক্ত, আদর্শ গ্যাসের চাপও আদর্শ গ্যাসের গাঢ়ত্ব ও তাপমাত্রার সাথে অনুরূপভাবে সম্পর্কযুক্ত। যখন দুটি দ্রবণের অসমোটিক চাপ সমান হয়, তখন তাদের একটিকে

অপৰটির আইসোটেনিক (isotonic) দ্রবণ বলোয়খন কোন দ্রাব দ্রবণে সংগঠিত বা বিয়োজিত হয়, দ্রবণের কলিগেটিভ বা সংখিক ধর্মের নিয়ম থেকে আপাতভাবে আলাদা অস্থাভাবিক ফল পাওয়া যায়। এই অস্থাভাবিক ব্যবহারকে বুঝতে ভ্যাট ইফ, ভ্যাট ইফ গুণক (i) এর অবতারণা করেন।

### 3.8 : সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

- 1) কলিগেটিভ ধর্মের সংজ্ঞা দিন। তাদের চারটির নাম করুন।
- 2)  $\Delta T_b = K_b m$  সম্পর্কটি প্রতিপন্ন করুন।
- 3) মোলাল অবনমন প্রক্রিয়া কীভাবে কঠিনীভবনের এনথ্যালিপি পরিবর্তনের সাথে সম্পর্কযুক্ত? তার একক কী?
- 4) নিম্নলিখিত জলীয় দ্রবণগুলিকে কলিগেটিভ ধর্মের মান অনুযায়ী ক্রমানুসারে সাজান।
  - (i) 0.01M NaCl
  - (ii) 0.01M সুক্ষেজ
  - (iii) 0.01M  $H_2SO_4$
  - (iv) 0.005M সোডিয়াম ফসফেট।
- 5) জলের মোল্যাল অবনমন প্রক্রিয়া কীভাবে কঠিনীভবনের তুলনায় 3.63 গুণ হলে, যে দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক 373.40 K, তার হিমাংক কত? ধরে নিন বিশুদ্ধ জলের স্ফুটনাঙ্ক ও হিমাঙ্ক ঘৰাকুমে 373K ও 273K.
- 6) 0.0025kg সুক্ষেজকে 0.50kg জলে প্রবীভৃত করলে দ্রবণটি কত উষ্ণতায় ফুটবে? দেওয়া আছে, জলের স্ফুটনাঙ্ক 373.15 K তে জলের বাস্পীভবনে এনথ্যালিপির পরিবর্তন  $40.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 7) 0.43Kg পরিমাণ একটি মনোবেসিক অ্যাসিড HA (আণবিক গুরুত্ব = 60.032) 100 kg জলে প্রবীভৃত করে দেখা গেল দ্রবণটি 272.90 K তে কঠিনীভৃত (freeze) হয়। ভ্যাট ইফ গুণক এবং দ্রবণে দ্রাবের বিরোজন গুণাঙ্ক কার করুন। দেওয়া আছে জলের মোলাল অবনমন প্রক্রিয়া  $K_b = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$  এবং বিশুদ্ধ জলের হিমাঙ্ক = 273.15 K.

### 3.9 উত্তরালা

আরসমীকার প্রশ্ন

- 1) i) বেঠিক ii) সঠিক iii) বেঠিক iv) সঠিক
- 2) 12.3 বিভাগ দেখুন
- 3) যে কেন্দ্র জাহিকে  $K_b$  এর মান  $K_b$  এর তুলনায় যেনি হওয়ার কোন অনুযায়ী দ্রাবের নির্দিষ্ট

মোলালিটি (m)র লঘু দ্রবণে হিমাক্ষের অবনমন, স্ফুটনাল্ক উন্নয়নের তুলনার বেশি হবে।

4) না।

5) মনে করি জৈব পদার্থটির আণবিক গুরুত্ব  $M_2$

এখানে দ্রবণে দ্রাবের ভর,  $W_2 = 0.013 \text{ Kg}$ , দ্রবণে দ্রাবকের ভর  $W_1 = 0.1 \text{ Kg}$

$293\text{K}$  উষ্ণতায় দ্রাবকের বাস্পচাপ,  $P_1^o = 5.8928 \times 10^4 \text{ Pa}$

$293\text{K}$  উষ্ণতায় দ্রবণের বাস্পচাপ  $P_2 = 5.4662 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$\therefore \text{বাড়প্টের সূত্রানুযায়ী, } \frac{P_1^o - P_2}{P_1^o} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{W_2 / M_2}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}}$$

যেখানে  $x$  মোল ভগ্নাংশ  $n$  মোলসংখ্যা ও  $M$  মোলার ভর বোঝায় এবং 1 ও 2 বলতে যথাক্রমে দ্রাবক ও দ্রাব বোঝায়।

$$\therefore \frac{5.8928 \times 10^4 \text{ Pa} - 5.4662 \times 10^4 \text{ Pa}}{5.8928 \times 10^4 \text{ Pa}} = \frac{0.013 \text{ Kg} / M_2 \text{ Kgmol}^{-1}}{\frac{0.10 \text{ Kg}}{0.0748 \text{ Kgmol}^{-1}} + \frac{0.013 \text{ Kg}}{M_2 \text{ Kgmol}^{-1}}}$$

$$\text{অথবা } \frac{0.4266 \times 10^4 \text{ pa}}{5.8928 \times 10^4 \text{ Pa}} = \frac{0.013 / M_2}{1.3499 - 0.013 / M_2}$$

$$\text{অথবা } 0.0724 = \frac{0.013}{1.3499 M_2 + 0.013}$$

$$\text{অথবা } 1.3499 M_2 + 0.013 = 0.1796$$

$$\text{অথবা } M_2 = \frac{0.1796 - 0.013}{1.3499} = 0.1234$$

$$\text{সুতরাং জৈব পদার্থটির আণবিক গুরুত্ব} = 123.4.$$

আবর 0.1 Kg ইথারে দ্রবীভূত আছে  $1.3 \times 10^{-2} \text{ Kg}$  জৈব পদার্থ অর্ধাং  $\frac{0.013}{1234} \text{ mol}$  জৈব পদার্থ

$$\therefore 1 \text{ Kg ইথারে দ্রবীভূত হয় } \frac{0.013}{1234} \cdot \frac{1}{1} \text{ mol} = 1.053 \text{ mol জৈব পদার্থ}$$

∴ দ্রবণে জৈব পদার্থটির মোলালিটি 1.053 m

6)  $373\text{K}$  উষ্ণতায় বিশুद্ধ জলের বাস্পচাপ =  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101325 \text{ Pa}$

আবার 373 K উষ্ণতায় ক্যালসিয়াম নাইট্রেট দ্রবণের বাষ্পচাপ  $P_1 = 9.9578 \times 10^4 \text{ Pa} = 99578 \text{ Pa}$

$$\therefore \text{পরীক্ষালক্ষ বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন}, \left( \frac{\Delta p}{p_1^\circ} \right) \text{ পরীক্ষালক্ষ} \\ = \frac{101325 \text{ Pa} - 99578 \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}} = 0.0172$$

আবার বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমনের তাত্ত্বিক মান, অর্থাৎ

$$\left( \frac{\Delta p}{p_1^\circ} \right)_{\text{তাত্ত্বিক}} = \text{দ্রবের মোল ভগ্নাংশ}, x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_2}{M_2} + \frac{w_1}{M_1}} \\ = \frac{0.003345}{\frac{0.164078}{0.003345} + \frac{0.050}{0.018016}} = \frac{0.02039}{0.02039 + 2.7753} \\ = 0.007293$$

$$\therefore \text{ভ্যাট ফফ গুণক } i = \frac{\text{কলিগেটিভ ধর্মের পরীক্ষালক মান}}{\text{কলিগেটিভ ধর্মের তাত্ত্বিক মান}} \\ = \frac{0.0172}{0.007293} = 2.3584$$

এখন আমরা জানি  $i$ , বিয়োজন গুণাঙ্ক  $\alpha$  এর সাথে এইভাবে সম্পর্কযুক্ত

$\alpha = \frac{i-1}{n-1}$  যেখানে তড়িৎ বিক্রিয় পদার্থটি 1 মোল থেকে  $n$  মোলে বিয়োজিত হয়।

এখানে  $n = 3$  কারণ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , এর বিয়োজন এইরূপঃ



$$\therefore \text{এখানে } \alpha = \frac{2.3584 - 1}{3 - 1} = 0.679$$

$\therefore$  জলে লবণাচির শতকরা বিয়োজন 67.9%

7) i) সঠিক ii) সঠিক iii) বেষ্টিক iv) সঠিক

8) i) 0.10MKCl এর অসমোটিক চাপ  $> 0.15M$  সুত্রেজ দ্রবণের অসমোটিক চাপ

কারণ 0.10MKCl দ্রবণে আয়ন সংখ্যা  $\neq 2 \times 6.023 \times 10^{23}$

আবার 0.15M সুত্রেজ দ্রবণে আণু সংখ্যা  $\neq 1.5 \times 6.023 \times 10^{23}$

ii)  $0.01\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4 > 0.01\text{M}\text{HCl} \geq 0.01\text{M}\text{NaCl} > 0.01\text{M}\text{CH}_3\text{COOH} > 0.01\text{M}$  সুক্রোজ

**সর্বশেষ প্রক্ষালনী**

i) অনুমানী দ্রাবের লব্ধ দ্রবণের যে ধর্মগুলি দ্রাবের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে না কিন্তু নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাব কণা (অণু বা আয়ন) সংখ্যার ওপর নির্ভর করে, তাদের উক্ত দ্রবণের কলিগেটিভ ধর্ম বলে। এই ধর্মগুলি হ'ল i) বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন ii) শুটনাক্রে উন্নয়ন iii) হিমাক্রে অবনমন iv) অসমোটিক চাপ

2) বিভাগ 3.3.1 তে দেখুন

$$3) K_f = \frac{RT_f^2}{L_f} = \frac{RT_f^2 M_1}{L_f} = \frac{RT_f^2 M_1}{\Delta H_f}$$

$$\text{যেখানে } L_f = \text{গলনের মৌলার জীনতাপ. } L_f = -\frac{L_f}{M_1}$$

যেখানে  $L_f = \text{গলনের মৌলার জীনতাপ} = \Delta H_f = \text{গলনের মৌলার এনথ্যালপির পরিবর্তন।}$

$K_f$  এর একক  $\text{K Kg mol}^{-1}$

4)  $0.01\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4 > 0.005\text{M}\text{সোডিয়াম ফসফেট}(\text{Na}_3\text{PO}_4) \geq 0.01\text{M}\text{NaCl} > 0.01\text{M}$  সুক্রোজ

5) আমরা জানি,  $\Delta T_f = K_f m$  এবং  $\Delta T_b = K_b m$

যেখানে  $\Delta T_f$ ,  $\Delta T_b$  যথাক্রমে দ্রবণের হিমাক্রে অবনমন ও শুটনাক্রে উন্নয়ন। এবং  $K_f$  ও  $K_b$  যথাক্রমে মৌলাল অবনমন ও মৌলাল উন্নয়ন প্রক্রিয়া।

যেহেতু দ্রবণের গাঢ়ত্ব (m) একই

$$\therefore \frac{\Delta T_f}{\Delta T_b} = \frac{K_f}{K_b} = 3.63$$

$$\therefore \Delta T_f = 3.63 \times (\Delta T_b) = 3.63 \times (373.40 - 373) \text{ K} = 3.63 \times 0.40 \text{ K} \\ = 1.452 \text{ K}$$

$$\therefore \text{দ্রবণের হিমাক্র} = 273 \text{ K} - 1.452 \text{ K} = 271.548 \text{ K}$$

6) সুক্রোজ ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) এর আণবিক গুরুত্ব = 342.165

$$\text{সুতরাং দ্রবণে সুক্রোজের গাঢ়ত্ব} = \frac{0.0025 \text{ kg} / 0.342165 \text{ kg mol}^{-1}}{0.50 \text{ kg}} \\ = 0.0146 \text{ mol kg}^{-1} \\ = 0.0146 \text{ m}$$

$$\text{এখন জলের মোলাল উরয়ন ধ্রুবক, } K_b = \frac{RT_b^2 M_1}{L_v} = \frac{RT_b^2 M_1}{\Delta H_v}$$

যেখানে  $L_v = \Delta H_v = \text{প্রতিমোল বাস্পীভবনে এনথ্যালপির পরিবর্তন} = 40.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

এখানে  $\Delta T_b = 373.15 \text{ K}$  এবং জলের মোলার ভর  $= 0.018016 \text{ Kgmol}^{-1}$

$$\therefore K_b = \frac{(8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(373.15 \text{ K})^2 \times 0.018016 \text{ Kgmol}^{-1}}{40.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$= 0.5137 \text{ K Kg mol}^{-1}$$

$$\therefore \text{স্ফুটনাক্ষের উরয়ন, } \Delta T_b = K_b m = (0.5137 \text{ KKgmol}^{-1}) \times 0.0146 \text{ molKg}^{-1}$$

$$= 0.0075 \text{ K}$$

সুতরাং দ্রবণের স্ফুটনাক্ষ  $= 373.15 \text{ K} + 0.0075 \text{ K} = 373.1575 \text{ K}$

অতএব দ্রবণ  $373.1575 \text{ K}$  উক্ততায় ফুটবে।

$$7) \quad \text{দ্রবণটির গাঢ়ত্ব} = \frac{0.43 \text{ kg}}{0.060032 \text{ kgmol}^{-1}} / 100 \text{ kg}$$

$$= 0.0716 \text{ molKg}^{-1} = 0.0716 \text{ m}$$

$\therefore$  হিমাক্ষের অবনমনকে  $\Delta T_f$  ধরলে এখানে

$$(\Delta T_f)_{\text{অক্ষ}} = K_m = (1.85 \text{ K kgmol}^{-1}) \times 0.0716 \text{ molkg}^{-1}$$

$$= 0.132 \text{ K}$$

$$\text{আবার } (\Delta T_f)_{\text{পরিকলন}} = 273.15 \text{ K} - 272.90 \text{ K} = 0.25 \text{ K}$$

$$\therefore \text{ভ্যাট হফ শুণক } i = \frac{(\Delta T_f)_{\text{পরিকলন}}}{(\Delta T_f)_{\text{অক্ষ}}} = \frac{0.25 \text{ K}}{0.132 \text{ K}} = 1.894$$

এখন আমরা জানি তড়িৎ বিশ্লেষ্যের বিয়োজনের ক্ষেত্রে, বিয়োজন শুণাক্ষ

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad \text{যেখানে 1 মোল তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ বিয়োজিত হয়ে } n \text{ মোল তৈরী করে।}$$

এখানে মনোবেসিক অ্যাসিডটির ((HA) বিয়োজন হবে নিম্নরূপঃ



সুতরাং এখানে  $n = 2$

$$\therefore \alpha = \frac{1.894 - 1}{2 - 1} = 0.894$$

সুতরাং এখানে বিয়োজন শুণাক্ষ  $= 0.894$ .

---

## একক - 4 □ দশা সাম্য (Phase equilibrium)

---

গঠন

4.1 প্রস্তাবনা (Introduction)

উদ্দেশ্য (Objective)

4.2 সংশ্লিষ্ট বিভিন্ন রাশির সংজ্ঞা ও মান (The definition and meaning of different related terms)

4.2.1 দশা বা ফেস (Phase)

4.2.2 অবস্থা সংখ্যা (Number of Components)

4.2.3 স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা বৈব্যবস্থার মান (Number of degrees of freedom or degrees of variance)

4.3 সাম্যবস্থার শর্ত (Condition for equilibrium)

4.4 দশা নিয়ম (Phase rule)

4.4.1 দশা নিরয়ের উপপাদন (Derivation of phase rule)

4.4.2 দশা নিরয়ের ক্ষেত্রে মুখ্য বিশেষত্ব (A few salient points of phase rule)

4.5 একটি বিশুদ্ধ পদার্থের দশা স্থায়ীতা (Stability of the phases of a pure substance )

4.5.1. যে সব পদার্থের উর্জপাতন হয় না তাদের দশা স্থায়ীতা

4.5.2. যে সব পদার্থের উর্জপাতন হয় তাদের দশা স্থায়ীতা

4.6 দশা সংক্রমণ এবং বিশুদ্ধল তাপঘাতীতা (Phase transition and anomalous heat capacities)

4.7 এক অবয়বী সিস্টেমে দশা নিরয়ের ব্যবহার ও দশাচিত্র তৈরীর বিভিন্ন পদ্ধতি।

4.8 জলের দশাচিত্র

4.8.1 কোন প্রক্রিয়ার দশা চিকিৎসাল্যের নতি ধনাত্মক

4.8.2 কোন প্রক্রিয়ার দশাক লেখের নতির পরম মান বেশি

4.8.3 লেখচিত্রের রেখাগুলিতে দশা নিরয়ের ব্যবহার

4.8.4 লেখচিত্রের সমতলক্ষেত্রে দশা নিরয়ের ব্যবহার

4.8.5 ত্বরিতিমূল

- 4.9 গন্ধক বা সালফারে দশাচিত্র
  - 4.10 কার্বন ডাইঅক্সাইডের দশাচিত্র
  - 4.11 বহুরূপতা
  - 4.12 সারাংশ
  - 4.13 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি
  - 4.14 উত্তরামালা
    - 4.14.1 অনুশীলনীর উত্তর
    - 4.14.2 সর্বশেষ প্রশ্নের উত্তর
- 

## 4.1 প্রস্তাবনা

একটি অসমসংক্ষিপ্ত সিস্টেমে উপাদানগুলি একাধিক ভৌত অবস্থায় বা ভৌত দশায় - গ্যাস - তরল - কঠিন - ধাতে। বিভিন্ন প্রাথমিক চলরাশি যথা - চাপ, উচ্চতা বা সংযুক্তির প্রভাবে অসমসংক্ষিপ্ত সিস্টেমের বাহ্যিক অবস্থার যে পরিবর্তন হয় - তার পাঠই হল দশা-সামোর বিষয়বস্তু। এই এককের 4.3 বিভাগে আমরা অসমসংক্ষিপ্ত সিস্টেমে সাম্যাবস্থার শর্ত পড়বো, পরবর্তী কোন ইউনিটে রাসায়নিক সাম্যাবস্থার বিভিন্ন দিক নিয়ে আলোচনা করা হবে এই এককে আমরা প্রধানত বাহ্যিক সাম্যাবস্থার আলোচনা করবো। এর মানে

- সিস্টেমের বাহ্যিক অবস্থার সাম্যের ওপর আমাদের মনোযোগ কেন্দ্রীভূত হবে, —— তার রাসায়নিক সাম্যাবস্থার ওপর নয়।
- দশা নিয়ম ব্যবহার করে বিভিন্ন প্রাথমিক চলরাশি যথা চাপ, উচ্চতা ও সংযুক্তির সাথে দশা-সামোর সম্পর্ক নির্ধারণ করবো।

আমরা 4.2 অংশে দশা, অবয়ব, আতঙ্গামালা, দশাত্তর (phase transition) প্রভৃতি রাশির সংজ্ঞা ও মানে আলোচনা করবো। 4.4 এতে দশা নিয়ম উপাদান করা হবে। এরপর দশা নিয়মের আলোকে এক অবয়বী সিস্টেমসমূহ পাঠ করা হ'বে। পরবর্তী ইউনিট অর্ধাং ইউনিট 5তে হি ও জি অবয়ব বিশিষ্ট সিস্টেমসমূহের দশা-সামোর পাঠ হ'বে।

## উদ্দেশ্য

এই ইউনিট পড়া হলে আপনারা নিম্নলিখিত বিষয়গুলি করতে সমর্থ হবেন ——

- দশা অবয়ব, আতঙ্গামালা প্রভৃতি রাশিগুলির সংজ্ঞা দিতে।
- একটি সিস্টেমে দশা, অবয়ব ও আতঙ্গামালার সংখ্যা হিসাব করতে।
- দশা নিয়ম জানতে ও উপাদান করতে।

- উর্ধপাতন-যোগা ও উর্ধপাতন - অযোগ) সাধারণ পদার্থের দশা হায়ীত সমস্তে মন্তব্য করতে।
- দুটো ভিন্ন ধরনের দশাগুলির বাখ্য করতে।
- এক অবয়বী সিস্টেমের ক্ষেত্রে দশানিয়ম প্রয়োগ করতে।
- বৈধবিন্দু বাখ্য করতে।

## 4.2 সংশ্লিষ্ট বিভিন্ন রাশির সংজ্ঞা ও মানে

বখন এক বা একাধিক পদার্থের সমন্বয়ে গঠিত কোন সিস্টেমে একাধিক ভিন্ন সমস্ত (Homogenous) অংশের সহাবস্থান লক্ষিত হয়, তখন একে অসমস্ত সিস্টেম (Heterogeneous system) বলে এবং ভিন্ন ভিন্ন সমস্ত অংশের এই সমর নিরপেক্ষ সহাবস্থানকে অসমস্ত সাম্যাবস্থা (heterogeneous equilibrium) বলে। ১৮৭৬ খ্রীষ্টাব্দে উইলিয়ার্ড গিবস (Willard Gibbs) একটি সমীকরণের দ্বারা এই বিভিন্ন সমস্ত অংশের সাম্য-সহাবস্থানের শর্ত ও স্থৱর্প প্রকাশ করেন। এই সমীকরণটিকেই দশা নিয়ম (Phase rule) বলে। এটি আসলে সমস্ত বা অসমস্ত সিস্টেমের দশা সংখ্যা (P) অবয়ব সংখ্যা (C) ও স্থান্ত্রিকমাত্রা (F) একটি সরল সম্পর্ক। এই নীতিটি আলোচনার করবার আগে সিস্টেমের দশা, অবয়ব ও স্থান্ত্রিকমাত্রা বলতে কি বোঝার তার ব্যাখ্যার প্রযোজ্য।

### 4.2.1 দশা বা ফেস (phase) (p)

অসমস্ত সিস্টেমকে একটু ভালভাবে শক করলেই দেখা যায় যে সিস্টেমের বিভিন্ন সমস্ত অংশগুলির প্রত্যেকটিই অন্তর্ভুক্ত বাহ্যিকভাবে স্থতন্ত্র এবং একে অপরের থেকে সুলিঙ্গিষ্ঠ সীমাপৃষ্ঠের দ্বারা পৃথক এই সমস্ত অংশগুলিকে যান্ত্রিকভাবে আলাদাও করা যায়। অসমস্ত সিস্টেমের এইরূপ প্রত্যেকটি সমস্ত অংশকে এক একটি দশা বলে। সুতরাং অসমস্ত সিস্টেমে দশা বলতে আমার সিস্টেমের অন্যান্য সমস্ত অংশ থেকে ভেততভাবে স্থতন্ত্র বা আলাদা ও যান্ত্রিকভাবে পৃথকযোগ্য কোন সমস্ত অংশকে বুঝি।

দশার ইংরাজী প্রতিশব্দ 'ফেস' (phase) কথাটি বাহ্য অবস্থার প্রকাশ বা উপস্থিতি appearance এর গ্রীক প্রতিশব্দ থেকে এসেছে। গিবসের দেওয়া এর বিধিবৎ বা নিরমমাফিক (formal) সংজ্ঞা হলো :

দশা পদার্থের এমন এক অবস্থা যা শুধু রাসায়নিক সংযুক্তিতে নয়, ভেততঅবস্থাতেও সর্বজ্ঞ সমান বা সমসাধিক বা এক রূপের (uniform)।

এ সংজ্ঞাটি 'দশা' শব্দের সাধারণ অর্থের সঙ্গে বেশ সঙ্গতিপূর্ণ। কারণ এই সংজ্ঞা থেকে সহজেই বোঝা যায় যে এক একটি দশার ভেতত ও রাসায়নিক ধর্ম তার সমস্ত অংশে একইরকম হয়। তবে বিভিন্ন চলরাশির মানের ওপর নির্ভর করে একই পদার্থ একই সমস্তে একাধিক দশায় সহাবস্থান করতে পারে। যেমন  $373.15\text{K}$  উক্তায় ও  $1.01325 \times 10^5\text{Pa}$  চাপে একই সঙ্গে জল ও জলীয় বাষ্প সহাবস্থান করে। আবার  $273.16\text{K}$  উক্তায় ও  $610\text{প্যাস্কাল(Pa)}$  চাপ একইসঙ্গে বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প সহাবস্থান করে। একেবে যবহু জল ও জলীয় বাষ্প একই রাসায়নিক পদার্থ জলের তিনটি বিভিন্ন দশা। সুতরাং কোন একটি নিশ্চিত অবস্থার সিস্টেমে কাটি দশা তা নিশ্চিতভাবে একটি আলোচ্য বিষয়। কয়েকটি উদাহরণের মাধ্যমেই আমরা তা বুঝতে চেষ্টা করব।

এক একটি বিশেষ স্ফটিকাকার কঠিন বা কেলাস (crystal) এক একটি দশা সৃষ্টি করে এমনকি তাদের একই রাসায়নিক সংযুক্তি হলেও। যেমন গ্লাফাইট ও হীরার একটি মিশ্রণ সিস্টেমে দুটি দশাৰ সৃষ্টি করে, যদিও গ্লাফাইট ও হীরা একই রাসায়নিক পদার্থ কাৰ্বনেৰ দুটি বহুরূপ (allotropes)। বিভিন্ন কেলাসিত গঠনেৰ বিভিন্ন কঠিন পদার্থ প্ৰায় সৰ্বদা ভিন্ন দশাৰ সৃষ্টি কৰে।

একটি বিশুদ্ধ তরল, একটি গ্যাস বা গ্যাসেৰ মিশ্রণ, সম্পূৰ্ণ মিশ্রণযোগ্য একাধিক তরলেৰ মিশ্রণ, বিভিন্ন তরল দ্রবণ, সম্পূৰ্ণ মিশ্রণযোগ্য বিশেষ কেলাসিত কঠিনেৰ মিশ্রণ বা কঠিন দ্রবণ - এগুলি সবই একটি দশা সৃষ্টি কৰে। কাৰণ এসবক্ষেত্ৰে সিস্টেমে বেথালে একাধিক উপাদান আছে, তাৰা পৱন্স্পৰেৰ সাথে সম্পূৰ্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং তাদেৰ মধ্যে কোন সীমাবেধ বা আন্তঃদশাৰেখা থাকে না। যেমন বায়ু হলো এক দশাৰ সিস্টেম, যদিও তা অনেকগুলো গ্যাসেৰ সমষ্টি। অপৰপক্ষে বৰফ একটি একদশাৰ সিস্টেম - এমন কি তাকে ছোট ছোট কৰেকটি অংশে বিভক্ত কৰলেও সম্পূৰ্ণ মিশ্রণযোগ্য দুটি ধাতুৰ কঠিন ধাতুমিশ্রণ একটি একদশাৰ সিস্টেম। যেমন Ag-Pd, Co-Mn, Cu-Au, Mn-Ni ইত্যাদি ধাতুমিশ্রণ। আবাৰ একটি ধাতুৰ মধ্যে অন্য ধাতুৰ বিকীৰ্ণকৰণ হয়ে কঠিন ধাতুমিশ্রণ বা আলয় (alloy) তৈৰী হলে তাতে দশা সংখ্যা হবে দুই। যেমন Zn-Cd, Au-Tl, Bi-Cd, Pb-Sb ইত্যাদি।

সম্পূৰ্ণ মিশ্রণযোগ্য দুটি তরল বা কঠিন কেবলমাত্ৰ একটি দশাতোই অবস্থান কৰে। সাম্যাবস্থায় সঙ্গে বাষ্প থাকলে একপ তরল / কঠিন সিস্টেমে মোট দুটি দশা থাকে। একটি তরল / কঠিন দশা ও অপৰাটি তাদেৰ বাষ্প দশা। এই দুটি দশা তরল বা কঠিনেৰ পঢ়েৰ ধাৰা পৃথকীকৃত থাকে। আবাৰ তরল বা স্ফটিকমৰ অমিশ্রণযোগ্য হ'লো সিস্টেমে তিনিটি দশা থাকে - দুটো দশা দুটো তরলতন্ত্ৰেৰ বা স্ফটিক দহয়েৰ এবং অপৰটি হ'লো তাদেৰ মিশ্রিত বাঞ্চেৰ বাষ্পদশা। এই হিসাবে গ্যাসীয় দশা বাদ দিলে যেমন ওপৱে বলা হয়েছে দুটো অমিশ্রণযোগ্য ধাতুৰ ধাতুমিশ্রণ একটি দ্বিদশাৰ সিস্টেম।

আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় তাদেৰ সংযুক্তি ও উক্ততাৰ ওপৱে নিৰ্ভৰ কৰে কখনো একদশা এবং কখনো দুই দশাৰ হয়ে থাকে। অবশ্য তাদেৰ বাঞ্চেৰ কথা ধৰলে দশাৰ সংখ্যা আৱো একটি বাড়ে। এইসব উদাহৰণ থেকে বোৰা যায় দশা নিৰ্যায় সবসময় খুব সহজ নয়। জল ও বৰফটুকৰো নিয়ে একটি সিস্টেম হ'লো তা দ্বিদশাৰ সিস্টেম যদিও ত্ৰি দশাৰ সীমাবেধ বোৰা বেশ শক্ত। কঠিন দ্রবণ বোৰা বেশ শক্ত। কঠিন B তে কঠিন A এৰ দ্রবণ আগবিক ক্ষেলে সৰ্বত্র সমান। অৰ্থাৎ A-এৰ কণা A ও B এৰ কণাবৰা সিস্টেমটিৰ সৰ্বত্র একইভাৱে আৰক্ষ এবং সিস্টেমেৰ যে কোন বিচ্ছিন্ন অংশে - তা সেই অংশ ক্ষতই ক্ষতি হোক না কেন - সমগ্ৰ সিস্টেমটিৰ সংযুক্তিৰ পৰিচাৱক। কিন্তু একটি বিকীৰ্ণজাত (a dispersion) সিস্টেম কেবলমাত্ৰ অপেক্ষাকৃত বড় ক্ষেলেই সমতাজ্ঞাপক নিকট নজৱদারিতে (close inspection) ধৰা পড়ে যে এৱা একটি সংঘটকেৰ ভিতৰ (matrix) অন্য সংঘটকেৰ ক্ষত্ৰ কঠিন টুকুৰা বা তৰলৰ্গেটা (droplets)। এক্ষেত্ৰে সিস্টেমেৰ আগবিক তন্ত্ৰে একটি অতি ক্ষত্ৰ অংশে কেবলমাত্ৰ বিশুদ্ধ A বা B ব একটি অংশই আসতে পাৱে। কাজেই স্টো সমগ্ৰ সিস্টেমেৰ সংযুক্তিৰ থেকে আলাদা। এৱা অৰ্থ যে কোন বিকীৰ্ণজাত সিস্টেম একদশাৰ সিস্টেম নয়।

#### 4.2.2 অবয়ব সংখ্যা (Number of components)

সাম্যাবস্থায় কোন সিস্টেমেৰ প্ৰতিটি দশাৰ সংযুক্তি প্ৰকাশেৰ জন্য নৃনতম যে কয়টি অন্তৰ্ভুক্ত রাসায়নিক উপাদানেৰ প্ৰয়োজন হয়, সেই সংখ্যাকে সিস্টেমেৰ অবয়ব সংখ্যা বলে। কাজেই এটা সহজেই বোৰা যায় যে অবয়ব সংখ্যা কখনই সিস্টেমে উপনিষিত রাসায়নিক উপাদানেৰ সংখ্যাৰ চেৱে বেশি হতে পাৱে না। সুতৰাং অবয়ব সংখ্যা কে উপাদানসংখ্যা।

যখন সিস্টেমে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া হয় না, তখন উপাদানের সংখ্যা গণনা করে খুব সহজেই উপরোক্ত সংজ্ঞা অনুযায়ী অবয়ব সংখ্যা নির্ণয় করা যায়। যেমন কোন সিস্টেমে বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প - এই তিনটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকলেও তা এক অবয়বী (One Component) সিস্টেম ইবে। কারণ এখানে প্রতিটি দশার সংযুক্তি কেবলম্বাত্র একটি স্থিনিভর্ত উপাদান  $H_2O$  দ্বারা প্রকাশ করা সম্ভব। আবার চিনির দ্রবণ হ'বে একটি দ্বিঅবয়বী সিস্টেম কারণ এখানে দুটি স্থিনিভর্ত রাসায়নিক পদার্থ যথা  $H_2O$  এবং  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ও (ইকুচিলি) দ্রবণের সংযুক্তি নির্ধারণ করে। একইভাবে ইথানল - জল মিশ্রণও একটি দ্বি-অবয়বী সিস্টেম।

বদি সিস্টেমের এক বা একাধিক উপাদান রাসায়নিক বিজ্ঞয়ায় অংশগ্রহণ করে, তবে সিস্টেমের স্বনির্ভুল রাসায়নিক উপাদান নির্ণয়ে আমাদের বিশেষ যত্নবান ইওয়া প্রয়োজন। যেমন একটি বজ্জ পাত্রে উচ্চ উক্তভাবে কঠিন ক্যালসিয়াম কার্বনেট ভেঙে সিস্টেমে ডিস্টি উপাদানের সৃষ্টি করে। যথা ক্যালসিয়াম কার্বনেট (কঠিন, S), ক্যালসিয়াম অক্সাইড (কঠিন, S) ও কার্বন ডাই অক্সাইড (গ্যাস, g) বিজ্ঞয়াটি হ'ল



এখানে ডিস্টি দশাৰ বে কোন দশাৰ রাসায়নিক সংযুক্তি-ই ডিস্টি উপাদানেৰ বে কোন দৃটিৰ ক্লোরাই প্ৰকাশ কৰা সত্ত্ব। কোন দশা ক্লোসিয়াম কাৰ্বলেট (ক) এৰ সংযুক্তি হ'ল  $m\text{CaO} + n\text{CO}_2$  দশা ক্লোসিয়াম ক্লোরাইড (ক') এৰ সংযুক্তি হ'ল  $m\text{CaO} + 0(\text{শূন্য})\text{CO}_2$  এবং কাৰ্বনডাইঅক্লোরে গ্যাসীয় দশা (গ)-ৰ সংযুক্তি হ'ল  $0(\text{শূন্য})\text{CaO} + m\text{CO}_2$ । সুতৰাং আমোনিয়াৰে সিস্টেমেৰ অবয়ৰ সংখ্যা ডিস্টি মনে হজোও আসলে সিস্টেমেৰ অবয়ৰ সংখ্যা দুই। এখানে রাসায়নিক বিজিল্যাটি হল অবয়ৰ হওয়াৰ পথে একটি বাধা (restriction) (R)। আবাৰ মনে কৰলুন একটি আবন্ধ পাত্ৰে কঠিন আমোনিয়াম ক্লোরাইড এবং তাৰ বাষ্প - যা আসলে আমোনিয়া ও হাইড্ৰোজেন ক্লোরাইড গ্যাস দৃটিৰ মিশ্রণ - উপছিত আছে যেহেতু গ্যাস ও কঠিন দৃটি দশাৰই বাহ্যিক আকাৰগতি সংযুক্তি  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , এটা একটা এক অবয়ৰী সিস্টেম। যদি বাহ্যে থেকে আমোনিয়া বা হাইড্ৰোজেন ক্লোরাইড সিস্টেমে যুক্ত কৰা হয়, তবে হাইড্ৰোজেন ক্লোরাইড ও আমোনিয়াৰ আপেক্ষিক পৱিত্ৰতাৰ সিস্টেমে সমান হবে না। সুতৰাং সিস্টেমেৰ দৃটি দশাৰ সংযুক্তি নিৰ্ধাৰণ কৰতে এখানে কমপক্ষে দৃটি অনিবৰ্ত্ত রাসায়নিক উপাদানেৰ প্ৰযোজন হবে। তাই এখানে অবয়ৰ সংখ্যা হবে দুই।

যদি কোন স্টিমে  $S$  সংখ্যক উপাদান (Constituent) অর্থাৎ যৌগ, মৌল ও আয়ন মিলিয়ে  $S$  সংখ্যক পদার্থ থাকে এবং তারের মধ্যে  $R$  সংখ্যক সম্পর্ক যথা রাসায়নিক সামগ্র্য বা আধান সমতা ইত্যাদি প্রকাশের সমীকরণ বর্ত্তমান থাকে, তাহলে অবশ্যই  $R$  থেকে,  $C$  নিয়মিতি সমীকরণ ছাড়া হিসাব করা যাব :  $C=S-R.....(4.2)$

সর্বীকৃত  $S=4.2$  যাখ্যা করার জন্য দুটো উদাহরণ নেওয়া যাক। যদি চিনির জলীয় প্রবণকে সিস্টেম হিসাবে বেছে নেওয়া হয়, তবে এখানে  $S=2$ । কিন্তু জল ও চিনি এই উপাদানদুটোর ভেতরে কোন সম্পর্ক না থাকায় এখানে  $R=0$ । সূত্রাং  $C=S-R=2$  অর্থাৎ এটি একটি পুরুষ সিস্টেম।

ଆবାର କଟିନ ଆୟୋମିନିଆସ କ୍ଲୋରାଇଡ ଓ ତାର ବାପକେ ସିସ୍ଟେମ ହିସାବେ ବେହେ ନିଲେ ଦେଖା ଯାଏ,  $S=3$  କାରଣ ଏଥାମ ଡିସଟି ପଦାର୍ଥ ସଥା  $\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$  ଏବଂ  $\text{HCl}$  କିମ୍ବା  $R=2$  କାରଣ ଏଥାମ ମିଶ୍ରମିତିତ ଦୃଢ଼ୀ ସଂପର୍କ ସିସ୍ଟେମ ଥାଏ ।



सूत्रां  $C=S=R=3-2=1$  । ताई एटा एक अवयवी सिस्टेम । यदि अभिरिक HCl गास सिस्टेमे योग करा हय, तब द्वितीय सम्पर्कट अर्थां समीकरण (4.4) आर खाटवे ना । तर्थन  $R=1$  यदि  $S=3$  । सूत्रां तर्थन  $C=S=R=3-1=2$  । अर्थां सिस्टेमट इवे द्विअवयवी । निचे आमरा किन्तु उदाहरण व तार समाधान एकत्र देखालाय । एते आपनादेव विश्वाट बुकते सुविधे हवे ।

### उदाहरण :-

निम्नलिखित सिस्टेमे कठोरले अवयव आहे वलून : i) जले खावार नून (NaCl) ii) फसफोरिक आसिडेर जलीय मध्य । iii) यदि एই दूटी सिस्टेमे जलीय वाप्त अर्णवूक करा हय, तबे सिस्टेमेर अवयव संख्या परिवर्तन हवे कि

**प्रश्नति :-** सिस्टेमेर प्रतिटी दशाय यत्तत्त्व (S) विभिन्न उपादान यथा योल, योग, आयन इत्यादि आहे । तादेव प्रथमे चिह्नित करलन । एरपर उपादानांत्वार घड्या यत्तत्त्व (R) सम्पर्क आजे, सेइ संख्या चिह्नित करलन । एखन समीकरण 4.2 अनुशासी सिस्टेमे अवयव संख्या,  $C=S=R$

**समाधान :-** (i) उपादानांत्वाले हल जल  $Na^+$ ,  $Cl^-$  । सूत्रां  $S=3$  येहेतु द्विगटी समर्थावे आधान निरपेक्ष (electrically neutral) द्वाले  $Na^+$  व  $Cl^-$  एर संख्या समान । सूत्रां  $R=1$  । अजेव  $C=3-1=2$  ।

ii) फसफोरिक आसिडेर जलीय मध्याले उपस्थित उपादानांत्वाले हलो  $H_2O$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $H^+$  । सूत्रां  $S=6$  । आवार सिस्टेमे आसिडे विज्ञानांत्वाले साम्यावस्थाय थाके ।



सूत्रां उपादानांत्वालेर घड्ये तिसाटी सम्पर्क । आवार समर्थावे द्विगटी डिडिताथान निरपेक्ष हवोयाय एकमात्र काटायन  $H^+$  एर योट आधान विभिन्न आनायानांत्वालेर आधानेर समष्टिर समान । सूत्रां एखाले  $R=4$  । अजेव अवयव संख्या  $C=6-4=2$  । iii) सिस्टेमे जलीय वाप्त अर्णवूक कराव अर्थ सिस्टेमे एकटी अभिरिक गासीय दशा युक्त करा । सेकेत्रे सिस्टेमेर दशा-संख्या वाढवे । किन्तु येहेतु गासीय दशाटी जालेर एवं जलके अवयव हिसावे आणेही गण्य करा हयेहे, ताई एर यले सिस्टेमेर अवयव संख्यार वाढा-कमा हवे ना । सूत्रां (i) एवं (ii) उज्ज्वरेर क्रेत्रेही सिस्टेमेहर विसंघटक सिस्टेमही थाकवे ।

### अनुशीलनी 1

निम्नलिखित सिस्टेमे अवयव संख्या निर्णय करलन ।

(a) जल व तार आकृत विज्ञानित अवयव (b) आसिटिक आसिडेर जलीय मध्य (c)  $PCl_3$  (g) व  $Cl_2$  (g) एर साम्यावस्थाय थाका फसफोरासिपेटा क्लोराइड ( $PCl_5$ ) (g) (d) वितक  $(PCl_5)$  (g) एर विज्ञानित अवयव ।

---

#### 4.2.3 স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা বৈষম্যমাত্রার মান (Number of degrees of freedom or degrees of variance)

---

এই সংজ্ঞা দুভাবে দেওয়া যায় :-

- (1) স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা বৈষম্যমাত্রার মান ( $F$ ) বলতে সাম্যাবস্থার একটি সিস্টেমের অবস্থা (state of a system), কে সম্পূর্ণভাবে নির্ধারণ বা সংজ্ঞাভুক্ত করতে সর্বাপেক্ষক কম হে সংখ্যায় সিস্টেমটির পরিমাত্রিক (intensive) চলরাশি (variable) র যথা চাপ, উচ্চতা এবং বিভিন্ন রাসায়নিক সংযুক্তি ইত্যাদির উপরের বা প্রকাশের প্রয়োজন হয়, সেই সংখ্যাকে বোঝায়।
  - (2) স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা বৈষম্যমাত্রার মান বলতে সিস্টেমের দশার সংখ্যা অপরিবর্তিত রেখে সিস্টেমের ঘনত্বে কারক বা চলরাশি (variable) যথা চাপ, উচ্চতা, বিভিন্ন রাসায়নিক সংযুক্তি ইত্যাদিকে, আধীনভাবে পরিবর্তিত করা সম্ভব, সেই সংখ্যাকে বোঝায়।
- যদি  $F=0$  হয়, তবে সিস্টেমটি অচল (invariant) হবে। এর অর্থ হলো সিস্টেমের দশাসংখ্যা বজায় রেখে উপরোক্ত পরিমাত্রিক চলরাশির কোনটিরই পরিবর্তন সম্ভব নয়। যেমন বরফ-জল-জলীয় বাস্প সিস্টেমের সাম্যাবস্থা। এটা সম্ভব একটি বিশেষ চাপ ও উচ্চতায়। একেব্রে চাপ বা তাপমাত্রার যে কোন একটির পরিবর্তন করলেই সিস্টেমের ডিনটি দশার যে কোন একটি অবশ্য হ'বে। উচ্চতা কমালে সম্ভুত জলে জলে বরফ হয়ে যাব আবার উচ্চতা বাড়ালে সম্ভুত বরফ জল হয়ে যাব। চাপ বাড়ালে বা কমালেও একটি দশা স্থাপন হয়। সুতরাং এই সিস্টেমে কোন আধীন সচল রাশি নেই অতএব এখানে  $F=0$ ।
  - যদি  $F=1$  হয়, তবে সিস্টেমটিকে বলা হবে 'একচল' (univariant) সিস্টেম। একেব্রে সিস্টেমের দশার সংখ্যা হিসেবে যে কোন একটি পরিমাত্রিক চলরাশির পরিবর্তন সম্ভব। যেমন জল ও জলীয় বাস্প সিস্টেমের সাম্যাবস্থা। এই সাম্য চাপ ও উচ্চতার ওপর নির্ভরশীল। সুতরাং যে কোন একটি চলরাশির যথা চাপের পরিবর্তন করলে অন্যান্য অর্ধাং একেব্রে উচ্চতার উপর পরিবর্তন হবে কিন্তু সিস্টেমে দশার সংখ্যা দুই-ই থেকে যাবে।
  - দিল (bivariate) সিস্টেমের ক্ষেত্রে  $F=2$  হ'বে অর্ধাং সিস্টেমের দশাসংখ্যা হিসেবে দুটো পরিমাত্রিক চলরাশির পরিবর্তন সম্ভব হ'বে। যেমন একটি আবক্ষ পাত্রে নিষিটি পরিমাণে যে কোন একটি গ্যাসের সিস্টেম। একেব্রে মোলার আয়তন নিষিটি রেখে দশা সংখ্যা (অর্ধাং ।) -র পরিবর্তন না করেই ইচ্ছামতো উচ্চতা ও চাপের পরিবর্তন করা সম্ভব। আবার উচ্চতা হিসেবে বাকী দুটি কারক যথা চাপ এবং মোলার আয়তনের পরিবর্তন করা যেতে পারে। সুতরাং এসব একেব্রে সিস্টেমের অবস্থা সম্পূর্ণভাবে হিসেব বা সংজ্ঞাভুক্ত (defined) হব না। যদি দুটি কারক যথা উচ্চতা ও চাপ সুরূত হয়, তবে তৃতীয়টি অর্ধাং একেব্রে মোলার আয়তনও হিসেব হ'বে। অতএব দুটি চলরাশির নিষিটিকরণের দ্বারাই সিস্টেমটিকে সম্পূর্ণভাবে সংজ্ঞাভুক্ত করা সম্ভব। অতএব একটি বিশুল্ক গ্যাসের সিস্টেম নিশ্চিতভাবেই একটি দিল সিস্টেম।

अनुशीलनी - 2

নিম্নলিখিত সিস্টেমে অবয়ব (C) ও দশা (P)-র সংখ্যা বলুন :-

- a) একটি আবদ্ধ পাত্রের খানিকটায় বেঞ্জিন ও জলের মিশ্রণ নেওয়া হল।
  - b) একটি আবদ্ধ পাত্রের খানিকটায় ইথানল ও জলের মিশ্রণ নেওয়া হল।
  - c) একটি আবদ্ধ পাত্রে বিয়োজিত আয়মেনিয়ার সিস্টেম
  - d) একটি আবদ্ধ পাত্রে হাইড্রোজেনের উপস্থিতিতে বিয়োজিত আয়মেনিয়ার সিস্টেম।

#### 4.3. সাম্যাবস্থার শর্ত (Condition for equilibrium)

**দশাসূত্র (Phase rule)** আভ্যন্তরীণ পদার্থের সাথে দশা ও অবয়ব সংখ্যার সম্পর্ক নির্ণয় করে। এই সূত্র পড়ার আলে আসুন আমরা অসমসংখ্য সাম্যবস্থার শর্ত সম্বলে কিছু আলোচনা করি। তাপগতিবিদ্যা (Thermodynamics) আলোচনার সময় আমরা দেখেছি সাম্যবস্থার শর্ত হলো : i) হিল আয়তন ( $V$ ) ও উর্ফতা ( $T$ )-এর হেলমোজ মুক্ত শক্তির পরিবর্তন (Helmholtz free energy change,  $dA$ ) অর্থাৎ  $dA_{V,T}=0$  (4.5)

- ii) ଦ୍ୱିର ଚାପ (P) ଓ ଉକ୍ତତା (T) ଯ ଗିବସ ମୁକ୍ତ ଶକ୍ତିର ପରିବର୍ତ୍ତନ (Gibbs free energy change, dG) ଅର୍ଥାତ୍  $dG_{P,T} = 0$  ..... (4.6)

এছাড়াও আমরা দেখেছি যে সাম্যাবস্থায় একটি অবয়বের বিভিন্ন দশায় রাসায়নিক বিভূত সমান হ'বে। অর্থাৎ যদি কোন সিস্টেমে ডিস্টি দশা  $\alpha$ ,  $\beta$  ও  $\gamma$  সাম্যাবস্থায় থাকে, তখন। অবয়বের জন্য আমরা লিখতে পারি,

$$\mu_a(i) = \mu_s(i) = \mu_r(i) \dots \quad (4.7)$$

সাম্যাবস্থায় উপরোক্ত সিদ্ধান্ত পাওয়া যায় তার কারণ হলো কোন পদার্থ (i) এর কোন দশায় ( $\alpha$  /  $\beta$  /  $\gamma$ )  
রাসায়নিক বিভব ঐ পদার্থের ঐ দশা থেকে মুক্ত হবার বা বহিগমনের প্রবণতাকে প্রকাশ করে। পদার্থ সর্বদা  
অধিক রাসায়নিক বিভবের দশা থেকে কম রাসায়নিক বিভবের দশায় প্রবাহিত হয়। এবং এই প্রবাহ টেল  
যতক্ষণ না পদার্থটির রাসায়নিক বিভব দুটো দশাতেই সমান হয়। এই অবস্থায় পরিবর্তিত সিস্টেমটিকে  
সাম্যাবস্থায় পৌছেছে বলা যায়। উদাহরণস্বরূপ যদি কোন নিমিট্ট অবস্থায় বরফ, জল ও জলীয় বাচ্প  
সাম্যাবস্থায় থাকে তবে ঐ নিমিট্ট অবস্থায়  $\mu_{\text{বরফ}}(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{H}_2\text{O})_{\text{জল}} = \mu_{\text{জল}}(\text{H}_2\text{O})$  বিশুক্ত জলের  
ক্ষেত্রে এই ঘটনা ঘটে 273.143K উষ্ণতার ৩ 618 Pascal টাপে।

সাধারণত একটি প্রকৃত সাম্যবস্থা উভয়ই। এই অবস্থায় দুটিক থেকেই পৌছান যায়। যেমন  $273.15\text{K}$  ও  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pascal}$  ( $=1 \text{ আটোস্কেয়ার}$ ) এ বরফ ও জলের সাম্যবস্থা পাওয়া যেতে পারে কিছুটা বরফের গলনের অথবা কিছুটা জলের কঠিনভবনের মাধ্যমে। এটা একটা স্থায়ী(stable) সাম্যবস্থা। কিন্তু অনেকসময় আর এক প্রকার যথা আপাতবস্থায়ী (metastable) সাম্যবস্থা দেখা যায়। এই বিভিন্ন সাম্যবস্থাটি অবশ্যই সাম্যবস্থার ডাপগতিক শর্ত মেনে চলে না এবং খুব সহজেই প্রকৃত সাম্যবস্থায় পরিবর্তিত হয়। যেমন জলকে  $1 \text{ আটোস্কেয়ার}$  চাপে খুব সাবধানে ধীরে ধীরে বরফ সৃষ্টি না করেই  $272\text{k}$  উক্তজা বা তার চেয়েও কম উচ্চতায় নিয়ে যাওয়া যায়। এইটি হল জলের অতি শীতল (Supercold) অবস্থা। কিন্তু অপেক্ষাকৃত কম উচ্চতার বরফ থেকে শুরু করে তাকে গরম করে  $272\text{K}$  তে তরল জল পাওয়া যায়।

না। সুতরাং আপাতস্থায়ী সাম্যাবস্থা কেবলমাত্র একদিক থেকেই পাওয়া যেতে পারে - নুডিক থেকেই পাওয়া যায় না। আবার একটি সিস্টেম খুব সহজেই আপাতস্থায়ী সাম্যাবস্থা থেকে স্থায়ী সাম্যাবস্থায় চলে আসে যখন সিস্টেমে সামান্য আলোড়ন(stirring) সৃষ্টি করা হয় বা স্থায়ী দশার অভিসামান্য একটি অংশ সিস্টেমের উজ্জ্বল অবস্থায় (আপাতস্থায়ী সাম্যাবস্থায়) যোগ করা হয়। যেমন 272K-তে অতিশীতোষ্ণ ভালের সামান্য আলোড়ন ঘটালে অথবা তাতে একটু বরফ যোগ করলে, ঐ ভাল কঠিন হতে আরম্ভ করে এবং উক্ততা বেড়ে 273K-তে স্থায়ী সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হয়।

#### 4.4. दशा नियम (Phase rule)

অসমসং সাম্যবস্থ তড়িৎ, চুম্বক, মাধ্যাকরণ ইত্যাদির দ্বারা প্রভাবিত না হলে সিস্টেমের আতঙ্গাভাব্য (F) নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা সিস্টেমের অবয়ব (C) ও দশা (P) সংখ্যার উপর নির্ভরশীল হয়।

সুতরাং সিস্টেমের C ও P পাওয়া গেলে F গণনা করা যায়। গিবস তাপগতি তত্ত্বের সাহায্যে এই সম্পর্কটি প্রমাণ করেন। তাই এই সূত্রকে গিবসের দশনীতি বলা হয়। এবার কয়েকটি উদাহরণের সাহায্যে সমীকরণ (4.8) কে বুঝতে চেষ্টা করা যাক।

জল ও জলীয় বাস্প সংহত সিস্টেমের সাম্যাবস্থায়  $C=1$ ,  $P=2$ । সূতরাঁ  $F=C-P+2=1-2+2=1$ । এর অর্থ  
হ'ল সচলবাসিনির ঘোষণা উক্ততা বা চাপ - যে কোন একটির উল্লেখ করলে অপরটিও অর্থাৎ যথাক্রমে চাপ ও উক্ততা  
আপনাআপনিভাবে(automatically)নির্দিষ্ট হয়ে যাবে। অন্যকথায় এটা আমাদের সেই পুরাণো বক্তব্যকে মনে করিয়ে  
দেয় যে নির্দিষ্ট উক্ততায় একটি বিশুদ্ধ তরলের বাস্পচাপ নির্দিষ্ট হয়। যদি কোন সিস্টেমে জলের তিনটি দশা অর্থাৎ বরফ,  
তরল জল ও জলীয় বাস্প সাম্যাবস্থায় থাকে তবে,  $P=3$ , সূতরাঁ  $F=1-3+2=0$ , এর অর্থ হল সিস্টেমটি এই অবস্থায়  
অচল (invariant)। অর্থাৎ জলের তিনটি দশা কেবলমাত্র একটি নির্দিষ্ট চাপ ও উক্ততাতেই একত্রে থাকতে পারে। চাপ  
বা উক্ততার সামান্য একটু পরিবর্তন হলেই পরিবর্তনের ধরন অনুযায়ী প্রয়োজনীয় যে কোন একটি দশা বিলক্ষিত ঘটবে।

#### 4.4.1. দশা নিয়মের উপপাদন (Derivation of Phase rule)

গিবস (W. Gibbs) তাপগতিজ্ঞের সাহায্যে এই ‘দশনীতি প্রয়োগ’ করবন।

এক বা একাধিক পদার্থের সাম্মানিক প্রতিটি নিমিট্ট পদার্থের সকল দশায় তার রাসায়নিক বিভিন্ন সমান ইওয়ার শুরুকে ব্যবহার করে, দশা নিয়মের উপপাদন করা হয়।

মনে করা যাক, বকলীহিত প্রত্যায়  $a, b, \dots$  p দ্বারা চিহ্নিত P সংখ্যক দশার সিস্টেমে C সংখ্যক অবয়ব যারা অন্যগুলোর 1,2,3 ..... C দ্বারা চিহ্নিত, সাম্যাবস্থায় আছে। বিভিন্ন দশায় যে কোন অবয়বের গাঢ়ত্ব আলাদা হতে পারে। সিস্টেমটি সামগ্রিকভাবে আবদ্ধ এবং তাহা যান্ত্রিক (mechanical) তাপীয় (thermal) ও রাসায়নিক (chemical) সাম্যাবস্থায় আছে অর্থাৎ সিস্টেমের সমস্ত দশাগুলি একই উৎসতা T ও চাপ P তে আছে এবং তাদের রাসায়নিক সংযুক্তি নির্দিষ্ট। এটা ধারণা করা যেতে পারে যে সিস্টেমের পদাৰ্থগুলিৰ মধ্যে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া

হয় না। এখন P সংখ্যক বিভিন্ন দশায় বিভিন্ন অবস্থারের রাসায়নিক বিভবগুলি হল -

$$a \text{ দশায় : } \mu_1(a), \mu_2(a) \dots \dots \dots \mu_c(a)$$

$$b \text{ দশায় : } \mu_1(b), \mu_2(b) \dots \dots \dots \mu_c(b)$$

⋮

$$p \text{ দশায় : } \mu_1(P), \mu_2(P) \dots \dots \dots \mu_c(P)$$

এখন কল্পনা করা যাক সাম্যবস্থায় ন্যূনতম পরিমাণে ( $dn$ ) অবস্থবগুলি এক দশা থেকে আর এক দশায় স্থানান্তরিত হয়েছে সৃজ্জোৎ নিম্নলিখিত সম্পর্কগুলি সত্ত্বে হ'বে :

$$\left. \begin{aligned} dn_1(a) + dn_1(b) + \dots \dots \dots + dn_1(P) &= 0 \\ dn_2(a) + dn_2(b) + \dots \dots \dots + dn_2(P) &= 0 \\ \dots \dots \dots & \\ dn_c(a) + dn_c(b) + \dots \dots \dots + dn_c(P) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad 4.9$$

আবার গিবস-ডুহেম (Gibbes Duhem) সম্পর্ক থেকে পাই গিবস মুক্ত শক্তির ন্যূনতম পরিবর্তন  $dG = \sum \mu dn = 0$  অঙ্গের একেজে,

$$\left. \begin{aligned} \mu_1(a) dn_1(a) + \mu_1(b) dn_1(b) + \dots \dots \dots \mu_1(P) dn_1(P) \\ + \mu_2(a) dn_2(a) + \mu_2(b) dn_2(b) + \dots \dots \dots \mu_2(P) dn_2(P) \\ + \dots \dots \dots \\ + \mu_c(a) dn_c(a) + \mu_c(b) dn_c(b) + \dots \dots \dots \mu_c(P) dn_c(P) = 0 \end{aligned} \right\} \quad 4.10$$

এখন 4.9 ক্ষীমের সমীকরণগুলিকে আমরা C সংখ্যক বিভিন্ন গুণক  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_c$  যথাক্রমে দ্বারা গুণ করলে পাই

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 dn_1(a) + \lambda_1 dn_2(b) + \dots \dots \dots + \lambda_1 dn_1(P) = 0 \\ \lambda_2 dn_2(a) + \lambda_2 dn_2(b) + \dots \dots \dots + \lambda_2 dn_2(P) = 0 \\ \dots \dots \dots \\ \lambda_c dn_c(a) + \lambda_c dn_c(b) + \dots \dots \dots + \lambda_c dn_c(P) = 0 \end{aligned} \right\} \quad 4.11$$

কীম 4.11 এর সমীকরণগুলিকে 4.10 নম্বর সমীকরণের সঙ্গে যোগ করে প্রত্যেক প্রকার  $dn$  রাশিগুলির সহগ (co-efficients) কে শূন্য করলে আমরা পাই

$$-\lambda_1 = \mu_1 \text{ (a)}, -\lambda_1 = \mu_1 \text{ (b)} \dots \dots \dots -\lambda_1 = \mu_1 \text{ (P)}$$

$$\text{আবার } -\lambda_2 = \mu_2 \text{ (a)}, -\lambda_2 = \mu_2 \text{ (b)} \dots \dots \dots -\lambda_2 = \mu_2 \text{ (P)}$$

.....  
.....

$$-\lambda_C = \mu_C \text{ (a)}, -\lambda_C = \mu_C \text{ (b)} \dots \dots \dots -\lambda_C = \mu_C \text{ (P)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{সূতরাঃ } \mu_1 \text{ (a)} = \mu_1 \text{ (b)} \dots \dots \dots \mu_1 \text{ (P)} \\ \text{এবং } \mu_2 \text{ (a)} = \mu_2 \text{ (b)} \dots \dots \dots \mu_2 \text{ (P)} \\ \mu_C \text{ (a)} = \mu_C \text{ (b)} \dots \dots \dots \mu_C \text{ (P)} \end{array} \right\} 4.12$$

4.12 কীমের সমীকরণগুলি দশা সাম্যের সমীকরণ। সূতরাঃ আমরা অপগতি তত্ত্ব থেকে জানতে পারি যে সাম্যবস্থার যে কোন একটি উপাদানের রাসায়নিক বিভব সমস্ত দশাতেই সমান। বিভিন্ন উপাদানের অবশ্যই তিনি তিনি রাসায়নিক বিভব হবে।

এখন ধরুন সাম্যবস্থার একটি আবক্ষ সিস্টেমে C সংখ্যক অবয়ব (Component) P সংখ্যক দশায় বর্তমান আছে। আমরা সিস্টেমের অবয়ব বুঝতে তাৰ স্বল্পির চলরাশি (Independent variables) বা স্বাতন্ত্র্যমাত্রার সংখ্যা (F) গণনা কৰতে চাই। F এর মান পাওয়া যেতে পারে নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে :

$F = \text{সিস্টেমে ঘোট চলরাশির সংখ্যা} - \text{সিস্টেমে যতগুলি চলরাশি বর্তমানে অচল বা ইতিমধ্যেই হিলীকৃত হয়েছে।}$

প্রথমে সিস্টেমে চলরাশির সংখ্যা নির্ণয় করা যাক। প্রথমে সংযুক্তি (Composition) চলরাশির কথা বিবেচনা করলে প্রত্যেকটি দশায় C সংখ্যক বিভিন্ন পার্টের C সংখ্যক অবয়ব থাকতে পারে। কিন্তু একটি আবক্ষ সিস্টেমে যদি আমরা (C-1) সংখ্যক অবয়বের গাঢ়ত্ব হিঁর করি, শেষের অবয়বের গাঢ়ত্বও বাকীগুলির দ্বারা নির্দিষ্ট হয়ে যাবে। সূতরাঃ প্রকৃতপক্ষে প্রতিটি দশার (C-1) সংখ্যক সংযুক্তি চলরাশি আছে। সূতরাঃ P সংখ্যক দশার জন্য ঘোট সংযুক্তি চলরাশির সংখ্যা = P (C-1)+2 এছাড়াও সিস্টেমে সাধারণত আরো দুটো চলরাশি যথা চাপ ও উক্তজ কাজ করে। সূতরাঃ সিস্টেমে ঘোট চলরাশির সংখ্যা = P (C-1) এখন দেখা যাক সিস্টেমে কতগুলি চলরাশি হিলীকৃত আছে বা পরিবর্তনশীল নয়। দশা সাম্যের অপগতিক উপপদ্ধতি থেকে আমরা জানি সাম্যবস্থার একটি অবয়বের একটি দশায় রাসায়নিক বিভব বলা হ'লে ঐ অবয়বের বাকী (P-1) দশায় রাসায়নিক বিভব হবে অপরিবর্তনীয়। এখন অবয়বের রাসায়নিক বিভব তার গাঢ়ত্বের সঙ্গে সম্পর্কযুক্ত। সূতরাঃ সাম্যবস্থার একটি অবয়বের একটি দশায় গাঢ়ত্ব নির্দিষ্ট হলে ঐ অবয়বের বাকী P-1 দশায় গাঢ়ত্বও নির্দিষ্ট বা অপরিবর্তনীয় হবে। সূতরাঃ C সংখ্যক অবয়বের জন্য সিস্টেমে C (P-1) সংখ্যক সংযুক্তি চলরাশি অচল (nonvariant) বা অপরিবর্তনীয় বা নির্দিষ্ট হ'বে।

সূতরাঃ সিস্টেমে স্বল্পির চলরাশি বা স্বাতন্ত্র্যমাত্রার মান  $F = P (C-1) + 2 - C (P-1)$

অথবা  $F = C - P + 2$  বা  $P + F = C + 2 \dots \dots \dots 4.8$

অর্থাৎ 'দশা ও স্বাতন্ত্র্যমাত্রার যোগফল অবয়ব সংখ্যার চেয়ে দুই বেশী'।

#### 4.4.2. দশা নিয়মের কতকগুলো মুখ্য বিশেষত্ব :

উপরোক্ত দশা নিয়ম সম্বন্ধীয় কতকগুলো মুখ্য বিলোব্লু আমাদের মনে রাখা প্রয়োজন। সেগুলো হ'ল-



এখানে  $F'$  ও  $F''$  যথোক্তমে একটি ও দুটি সচলরাশিকে প্রত্যেক রাখা অবস্থায়  $F$  কে বোঝাচ্ছে।

- c) F সরবরাহ পূর্ণসংখ্যা। সরবনিম্ন মান শূন্য। এর প্রাণায়ক মান সম্ভব নয়। F এর মান শূন্য হলে সাম্যাবস্থায়  
সর্বোচ্চ (maximum) দশাসংখ্যা  $P_{max}$  হ'বে

$$P_{max} = C - F + 2 = C - 0 + 2 = C + 2 \quad \dots \dots \dots \quad (4.16)$$

সিস্টেমে অন্যান্য q সংখ্যক কারক থাকলে  $P_{max} = C + 2 + q \quad \dots \dots \dots \quad (4.17)$

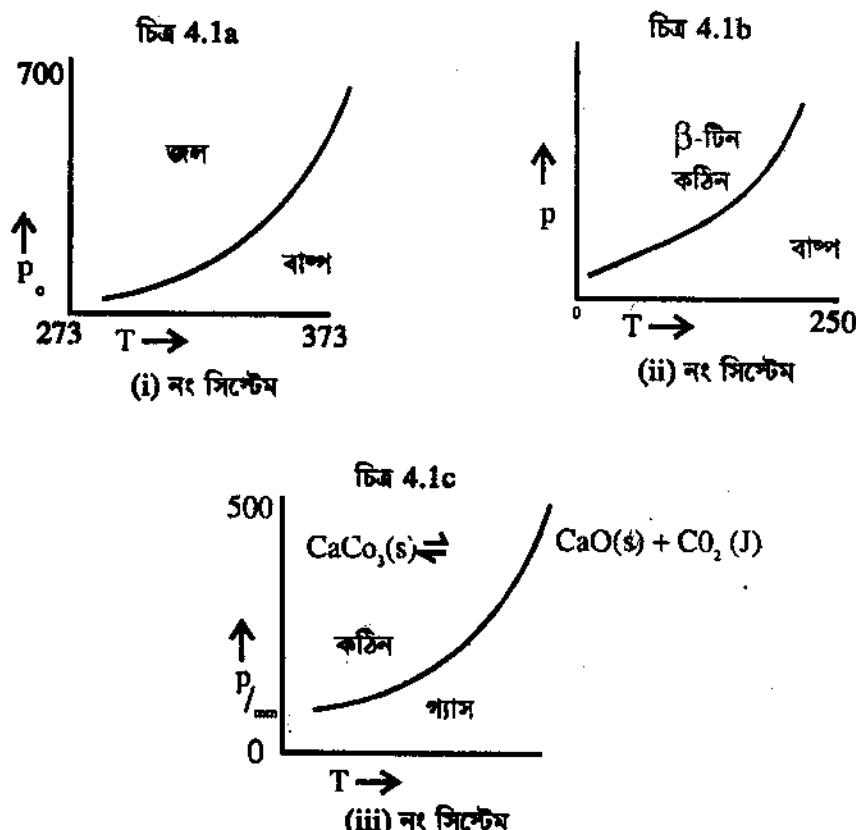
স্তুতিরাখ অন্যান্য কারকের অনুপস্থিতিতে ( $q=0$ ) এক অবয়বী সিস্টেমে  $P_{max} = 3$ , দুই অবয়বী সিস্টেমে  
 $P_{max} = 4$  ইত্যাদি।

d) 4.8 সমীকরণটি পদার্থের প্রকৃতি (nature) ও (amount) পরিমাণ এর উপর নির্ভর করে না। এই  
সমীকরণ পদার্থের গঠন (Constitution) বা আণবিক জটিলতা (molecular complexity) র ধারণা  
দেয় না।

e) दम्पार स्टेसिलिटी(stability) विषयक एই नियमानुसारे एक ऐ स्वातंत्र्यमात्रार विभिन्न सिस्टेमोंर एकहीरकम व्यवहार हवे। फॉसिया (Phase diagram) द्वारा दम्पार स्टेसिलिटी एवं साधारण व्यवहार बोला याय। दम्पार परिवर्तनीष्ट जेत-कृत्यासारणिक व्यापक ना देने आतंत्र्यमात्र मान एक हले उपर्युक्त चाप ओ संश्युक्ति (प्रदाहरण) व्यवहारित सिस्टेम तत्त्वानुसारे केवे एकहीरकम व्यवहार हवे। उदाहरणम्भरप डिस्ट्रिभिन आवश्यक सिस्टेम देखो याक। येमन - i) डरल अल ओ जलीय वाष्प ii) कठिन ब्रिटिन ओ तार वाष्प iii) उच्च उपर्युक्त कठिन क्यालसियाम कार्बनेट अर्थात् क्लिंटो वियोजित अवस्थाय क्यालसियाम कार्बनेट। एখন एই सिस्टेमগुলির अनगुण्य आतंत्र्य बिषयগुলি नीচে দেওয়া হ'লো :

সিস্টেম	সহাবহিত দশা	দশা (P) ও অবয়বের (C) এর সংখ্যা	শাতসূচিমাত্রার মান (F)
i) জল ও জলীয় বাষ্প	জল-গ্যাস	P=2, C=1	F=1-2+2=1
ii) জল ও আর বাষ্প	কটিস-গ্যাস	P=2, C=1	F=1-2+2=1
iii) কালসিয়াম-কার্বনেট	কটিস-কটিস-গ্যাস	P=2, C=2	F=2-3+2=1

তিনটি সিস্টেমই একচেল হওয়ায় দশা নিয়ন্ত্রণযোগ্য তাদের একইরকম ব্যবহার হওয়ার কথা। 4.1 নম্বর চিত্রে তাদের পরীক্ষালব্ধ কম্পচাপ উক্তা লেখ দেওয়া হ'লো।



4.1 চিত্র এতে দেখা যাচ্ছে সম্পূর্ণ আলাদা সিস্টেম হওয়া সঙ্গেও সিস্টেম তিনটির চাপ/উক্তার লেখগুলি প্রায় একই ধরনের।

- f) সিস্টেমের স্বাভাবিক মাত্রা ও অবয়ব সংখ্যা জানা থাকলে সাম্যাবস্থায় সিস্টেমে থক্কগুলি দশা একজো সহাবস্থান করে তা জানা যায়। কাজেই একাপ অনুসন্ধান থেকে বুঝতে পারা যাব সিস্টেমটি সমস্ত বা অসমস্ত একই অসমস্ত হলে সিস্টেমে কাটি দশা বর্তমান। অতএব একাপ অনুসন্ধান থেকে সিস্টেমে নতুন কোন দশার উপস্থিতির ধারণা করা যাব। ভর-ক্রিয়া সূত্র (Law of mass action) থেকে একাপ কোন ধারণা করা সম্ভব নয়।
- g) প্রায়োগিক ক্ষেত্রে (Practical field) দশা নিয়মের বহুল ব্যবহার আছে। যথা শিল্প থেকে শব্দগুরে পৃথকীকরণ, ধাতুমিশ্র তৈরী, নিমিট্ট উৎপাদক (product) পেতে উক্তা ও চাপকে সুনির্দিষ্ট করতে সাহায্য, ইত্যাদি।

## অনুশীলনী - ৩

ধরুন জলের চারটি দশা। যথা বরফ I, বরফ II, জল ও জলীয় বাষ্প। কোন অবস্থাতে কি জলের এই চারটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকতে পারে ?

### 4.5. একটি বিশুদ্ধ পদার্থের দশা স্থায়ীত্ব (Stability of phases of a pure substance)

দশা সামোর শর্ত থেকে আমরা জানি যে প্রস্পর সংলগ্ন দশাগুলির মধ্যে যে দশাটিতে পদার্থের রাসায়নিক বিভব সমষ্টেকে কম যে দশা সবচেয়ে বেশী স্থায়ী। সাম্যাবস্থায় সিস্টেমে যে কোন নিদিষ্ট পদার্থের সমস্ত দশার সর্বজ্ঞ রাসায়নিক বিভব সমান হয়। এই সত্যটি ভালভাবে বৃত্তান্তে এমন একটি সিস্টেম কল্পনা করা যাক যেখানে স্থানান্তরে বিভিন্ন রাসায়নিক বিভব দেখা যেতে পারে। ধরা যাক একপ সিস্টেমের কোন বিন্দু Aতে। পদার্থের রাসায়নিক বিভব  $\mu_A(i)$  এবং B বিন্দুতে  $\mu_B(i)$ । যদি  $d\mu$  পরিবাধ পদার্থ প্রথম বিন্দু A থেকে নিদিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় দ্বিতীয় বিন্দু Bতে পৌছায় তবে প্রথমক্ষেত্রে গিবস অপেক্ষকের পরিবর্তন হ'বে —  $\mu_A(i)dn$ । দ্বিতীয়ক্ষেত্রে তা হ'বে  $\mu_B(i)dn$ । ফলে সমগ্র পরিবর্তন হবে  $dG = [\mu_B(i) - \mu_A(i)] dn$ । এর রাসায়নিক বিভব যদি A তে B এর তুলনায় বেশি হয়, তবে একপ পরিবর্তন গিবস অপেক্ষককে কমাবে। সূত্রাং একপ পরিবর্তন হ'বে প্রকৃতির স্থানান্তর নিয়মানুগ। কেবলমাত্র যদি  $\mu_A(i) = \mu_B(i)$  হয় অর্থাৎ গিবস শক্তির অপেক্ষকের মান সমান হয় তখনই সিস্টেমে। পদার্থের বন্টনে সাম্যাবস্থা বজায় থাকে।

সমান রাসায়নিক বিভবের এই তত্ত্ব অবশ্য অনেকগুলি দশা একই সঙ্গে সাম্যাবস্থায় থাকলেও প্রযোজ্য হয়। সমীকরণ 4.12 এর সাহায্যে তা ভালভাবে বোঝা যায়। উদাহরণ ক্ষেত্রে বলা যায় যদি একটি কঠিন, তরল ও তার বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকে, তাহলে পদার্থটির রাসায়নিক বিভব গ্যাস, তরল ও কঠিনের সর্বজ্ঞ সমান হয়। সাম্যাবস্থায় সিস্টেমে যে কোন নিদিষ্ট পদার্থের সমস্ত দশার সর্বজ্ঞ রাসায়নিক বিভব সমান হয়। এই সত্যকে ব্যবহার করে বিশুদ্ধ পদার্থের রাসায়নিক বিভব  $\mu$  বনাম উষ্ণতা T এর লেখ থেকে, বিভিন্ন উষ্ণতায় বিশুদ্ধ পদার্থের বিভিন্ন দশার স্থায়ীত্ব বোঝা যায়। তাপগতিবিদ্যা থেকে আমরা জানি

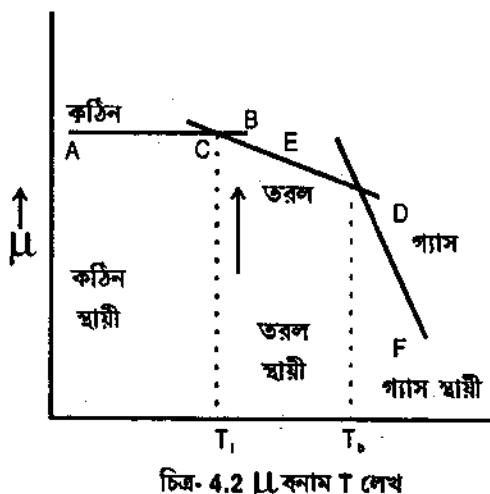
$$d\mu = \bar{V} dp - \bar{T} dt \dots\dots\dots (4.18)$$

যেখানে  $\bar{V}$  ও  $\bar{T}$  যথাক্রমে, মোলার আয়তন ও মোলার এন্ট্রপি, P ও T যথাক্রমে চাপ ও উষ্ণতা।

$$\text{সূত্রাং } \text{নিদিষ্ট চাপে } dp=0 \text{ এবং } (\frac{d\mu}{dT})_p = - \bar{S} \dots\dots\dots (4.19)$$

সূত্রাং  $\mu$  বনাম T লেখের নতি (slope) হ'ল মোলার এন্ট্রপি ট্রি এর সঙ্গে সমান। আবার যেহেতু তাপগতির দ্বিতীয় সূত্র অনুযায়ী যে কোন উষ্ণতায় পদার্থের এন্ট্রপি S ধনাত্মক, সূত্রাং যে কোন উষ্ণতায়  $\mu$  বনাম T লেখের নতি ধনাত্মক। এখন নিদিষ্ট উষ্ণতার একই পদার্থের গ্যাস (g), তরল (l) ও কঠিন (s) অবস্থার কথা বিবেচনা করলে আমরা পাই  $S_g > S_l > S_s$  যেখানে  $S_g > S_l$  ও  $S_l > S_s$  যথাক্রমে গ্যাস, তরল, ও কঠিন পদার্থের মোলার এন্ট্রপি। কারণ গ্যাস থেকে তরলে রূপান্তরিত হলে গ্যাস অণু অনেকখানি তার স্থানীয় গতি হারাতে বাধ্য হয়। আবার তরল থেকে কঠিন হলেও তরল অণু কিছুটা স্থানীয় গতি হারায়।

সূতরাং  $\mu$  বনাম T লেখের নতি( $\delta\mu/\delta T$ ) সর্বদা ঋণাত্মক এবং মানের দিক থেকে গ্যাস > তরল > কঠিন এইরূপ ক্রম দেখায়। অর্থাৎ  $\mu$  বনাম T লেখের পরম নতির মান কঠিনের থেকে তরলে এবং তরলের থেকে গ্যাসের বেশি সূতরাং সমীকরণ (4.19),  $\mu$  বনাম T লেখ সম্ভবে একটি সাধারণ ধারণা দেয়। এই ধারণার পরিপ্রেক্ষিতেই চিত্র(4.2) তে ডিস্টি দশার  $\mu$  বনাম T লেখ আঁকা হয়েছে। উর্ধপাতন হয় না এমন বেশীর ভাগ পদার্থের ক্ষেত্রেই আমরা এরূপ লেখ পেয়ে থাকি। C বিন্দুতে অর্থাৎ হিমাক ( $T_1$ ) কঠিনের লেখ (AB) তরলের লেখ (CD) এর সাথে মিলিত হয়। একইভাবে E বিন্দুতে অর্থাৎ স্কুটনের উক্তায় ( $T_2$ -তে) তরলের লেখ (CD) ও বাষ্পের লেখ (EF) মিলিত হয়। অর্থাৎ ( $T_2$ ) উক্তায়  $\mu$ (তরল) =  $\mu$ (গ্যাস) যাদের উর্ধপাতন হয় না। বিন্দু ( $T_3$ ) এ  $\mu$ (কঠিন) =  $\mu$ (তরল) যে কোন উক্তায় কম  $\mu$  এর ছি উক্তায় প্রায় স্থায়ী হিমাক।



চিত্র. 4.2  $\mu$  বনাম T লেখ

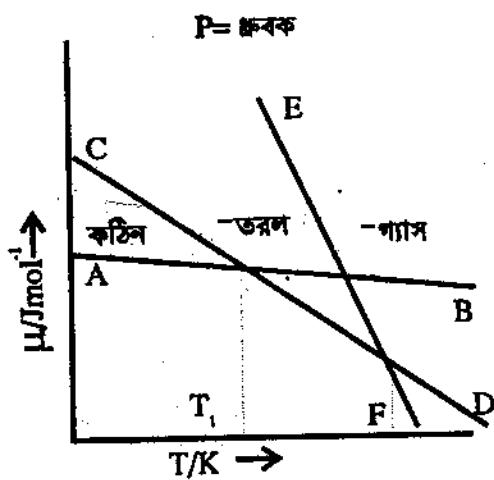
#### 4.5.1. যে সব পদার্থের সাধারণ চাপে উর্ধপাতন হয় না :

চিত্র 4.2a দেখায় যে কোন উক্তায় কোন দশা স্থায়ী হয়। বেশী উক্তায় গ্যাসীয় দশায় স্বচেয়ে  $\mu$  কম হওয়ায় বেশী উক্তায় গ্যাসীয় দশা স্থায়ী হয় কিন্তু  $T_1$  উক্তার কমে বাষ্পের রাসায়নিক বিভব তরলের রাসায়নিক বিভব থেকে বেশী হয়। সূতরাং তরল দশা তখন স্থায়ী হয়। সিস্টেমকে আরো ঠান্ডা করলে  $T_1$  এর কম উক্তায় তরলের রাসায়নিক বিভব কঠিনের রাসায়নিক বিভব থেকে ক্ষেত্রে হিমাক। সূতরাং তরল  $T_1$  থেকে  $T_2$  এর মধ্যে স্থায়ী হয়।  $T_2$  এর নীচের উক্তায় কঠিন দশা স্থায়ী। যে সকল পদার্থের উর্ধপাতন (sublimation) হয় না চিত্র 4.2a তাদের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

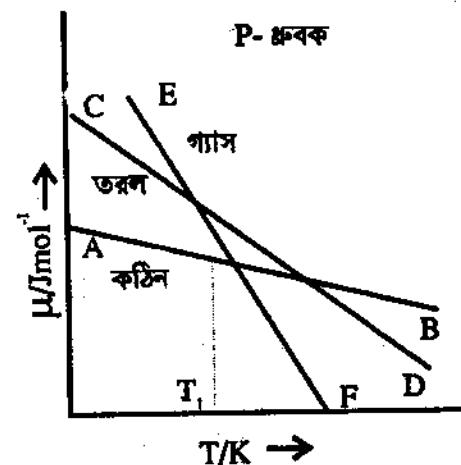
#### 4.5.2. যে সব পদার্থের সাধারণ চাপে উর্ধপাতন হয় :

সাধারণ চাপে যাদের উর্ধপাতন হয় তাদের ক্ষেত্রে  $\mu$  বনাম এর T লেখ অনেকটা 4.2b এর মতো। এই চিত্রে কঠিন AB ও গ্যাস EF এর লেখ যে তাপমাত্রায় মিলিত হয়েছে, তাই হ'ল উর্ধপাতন উক্তা (sublimation temperature)। সূতরাং এই উক্তা  $T_3$  এর নীচে ও উপরে যথাক্রমে কঠিন ও গ্যাসীয় দশা স্থায়ী।

ক্ল্যাপেরনের(Claapeyron) সমীকরণ থেকে আমরা জানি চাপ কমালে সিস্টেমের গলনাক(melting point) এর তুলনায় স্কুটনাক (boiling point)-এর পরিবর্তন হ'বে বেশী। এর ফলে অপেক্ষাকৃত কম চাপে, তরলের স্কুটনাক কোন কোন সময় কঠিনের গলনাকের চেয়েও কম উক্তায় হয়। এক্ষেত্রে পদার্থের মধ্য অবস্থাটি অর্থাৎ তরল অবস্থাটি বোঝাই যাবে না। - তার আগেই পদার্থটি কঠিন থেকে সরাসরি বাষ্পে পরিণত হ'বে। এটাই হ'ল পদার্থের উর্ধপাতন। সূতরাং  $\mu$  বনাম T এর লেখ কিন্তু হ'বে কিংবা সিস্টেমে কি ধরনের দশা স্থায়ী হ'বে, তার পরীক্ষণের চাপের উপরও নির্ভর করবে। এই জন্যই  $5.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  চাপে কঠিন  $\text{CO}_2$  গ্লে কিন্তু তার নীচে কঠিন  $\text{CO}_2$  এর উর্ধপাতন হয়।



চিত্র 4.2 a



চিত্র 4.2 b

চিত্র 4.2a যে সব পদার্থের উর্ধপাতন হয় না।  
হিলাপে রাসায়নিক বিভব  $\mu$  বনাম উর্ফতা  $T$  এর স্থিতি।

চিত্র 4.2b যে সব পদার্থের উর্ধপাতন হয়ে রাসায়নিক  
বিভব  $\mu$  বনাম উর্ফতা  $T$  এর স্থিতি।

#### অনুশীলনী - 4

সাম্যাবস্থায় চাপের সাথে উর্ফতার সম্পর্ক প্রকাশ করে হ্রাপেরণ সমীকরণ  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  এই সমীকরণ থেকে বলুন চাপ বাড়ালে স্কুটনাক ও গলনাক বাড়বে না কমবে ? স্কুটনাক এবং গলনাকের মধ্যে কোনটির বেশী পরিবর্তন হবে ?

5. একটি আবজ্ঞ সিস্টেমে একটি বিশুদ্ধ পদার্থের ক্ষেত্রে  $d\mu = \bar{V}dp - \bar{S}dT$  এই সমীকরণ থেকে বিভিন্ন চাপে  $\mu$  বনাম  $T$  স্থিতি আঁকুন। চাপের পরিবর্তনে স্কুটনাক বা গলনাক কোনটির বেশী পরিবর্তন হবে - স্থিতি থেকে দেখোন।

#### 4.6. দশার সংক্রমণ বা রূপান্তর এবং বিশৃঙ্খল তাপগ্রাহিতা (Phase transition and heat capacity anomalies)

চাপ বা উর্ফতার পরিবর্তন বা উভয়ের প্রভাবে এক দশা থেকে অন্য দশায় রূপান্তরকে সাধারণ দশা রূপান্তর বা দশা সংক্রমণ বলে। এটি দু রকমের। যে সকল দশা রূপান্তরে দীর্ঘ তাপের ( $\Delta H$ ) প্রয়োজন হয় এবং ফলে একটি সূনিদ্রিত এন্টাপির ( $\Delta S = \Delta H/T$ ) পরিবর্তন হয়, তাদের প্রথম ক্রমিক দশা রূপান্তর (1st order phase transition) বলে। এই প্রকার রূপান্তরের ক্ষেত্রে উদাহরণ হল: জল থেকে জলীয় বাস্প বরফ থেকে জল, রোহমবিক সালফার(rhombic Sulphur) থেকে মনোক্লিনিক সালফার(Monoclinic Sulphur) ইত্যাদি। এদের প্রত্যেকটির রূপান্তরের সংযোগ শোষিত বা বর্জিত (উপরোক্ত উদাহরণগুলিতে শোষিত) হয়। কিন্তু উর্ফতার দৃশ্যাই (দৃশ্য যোগ্য) কোন পরিবর্তন

হয় না। এর অর্থ হ'ল প্রথম জৰুৰিক দশা ৱৰ্পণের তাপগ্রাহিতা (heat capacity)- যা কিনা শোষিত তাপ ও উষ্ণতা পরিবৰ্তনের অনুপাত তা, হ'ল একটি সূবৃহৎ বা অসীম রাশি।

দ্বিতীয় জৰুৰিক দশা ৱৰ্পণের কোন লীন তাপের প্রয়োজন হয় না। ফলে এন্টিপির পরিবৰ্তন শূন্য। আবার এর ফলে ৱৰ্পণের সময় তাপগ্রাহিতার একটি ঘাপযোগ্য পরিবৰ্তন হয়। এই ধরনের দশা পরিবৰ্তনের কয়েকটি উদাহৰণ হল (i)  $\lambda$  বিন্দুতে তরল He I থেকে তরল He II এ ৱৰ্পণের (ii) কুরী বিন্দুতে (Curie Point) ক্ষেত্ৰে ম্যাগনেটিক পদাৰ্থ থেকে পারাম্যাগনেটিক পদাৰ্থে ৱৰ্পণের (iii) সাধাৰণ পরিবাহী থেকে অতি পরিবাহী পদাৰ্থে ৱৰ্পণের ইত্যাদি। পরিবাহী অভিপৰিবাহী ৱৰ্পণের সময় পদাৰ্থ বৈদ্যুতিক বাধা (electrical resistance) হাৰায়। Pb, In, Ti প্ৰভৃতিৰ এই ধরনের দশা ৱৰ্পণের হয়। পৰিবৰ্তী অংশে আমৰা একক বা দ্বি অবয়বী সিস্টেমে যারা প্রথম জৰুৰিক দশা ৱৰ্পণের দেখায় - তাদেৱ সম্বন্ধে আলোচনা কৰবো।

#### 4.7. এক অবয়ীৰ সিস্টেমে দশা নিয়মেৰ ব্যবহাৰ ও দশাচিত্ৰ তৈৱীৰ বিভিন্ন পদ্ধতি : (Use of phase rule in one component system)

যে চিত্ৰেৰ সাহায্যে বিভিন্ন বাহ্যিক অবস্থায় পদাৰ্থ বা পদাৰ্থসমূহেৰ ভিন্ন ভিন্ন দশাৰ স্থায়ীত্ব বোৰা যায়। তাকে দশাচিত্ৰ (Phase diagram) বলে। এক অবয়বী সিস্টেমে অনেকক্ষেত্ৰে বিভিন্ন সুনিদিষ্ট চাপ (P) -এ সংক্ৰমণ (transition) উষ্ণতা (T) মেপে, P বনাম T লেখেৰ সাহায্যে দশাচিত্ৰ পাওয়া যায়।

এই সিস্টেমে যেহেতু অবয়ব সংখ্যা C=1, অঙ্গৰ দশা নিয়ম (4.8) প্ৰয়োগ কৰলে পাই, এখানে স্বাতন্ত্ৰ্যমাত্ৰা F=C-P+2=1-P+2=3-P

অঙ্গৰ যখন সিস্টেমে শুধুমাত্ৰ একটি দশাই বৰ্তমান অৰ্থাৎ P=1 (এটাই P এৰ সবচেয়ে কম মান, কাৰণ P=0 হলে পদাৰ্থেৰ অস্তিত্ব থাকে না)।

F=3-1=2 এৰ অৰ্থ হ'ল দশাৰ স্থায়ীত্ব বজায় রেখে চাপ (P) ও উষ্ণতা (T) এই দুটিকেই এক্ষেত্ৰে স্থায়ীনভাৱে সচল রাখা যায়। সুতৰাং দশাচিত্ৰে তাৰ একটি ক্ষেত্ৰাঙ্কল দিয়ে পদাৰ্থেৰ এই অবস্থা বোৰা যায়। অন্যকথাৱ একটিমাত্ৰ দশা (অৰ্থাৎ যখন একাধিক দশাৰ সাম্যবস্থা থাকে না) দশাচিত্ৰে একটি ক্ষেত্ৰ দ্বাৰাই নিৰ্দেশিত হয়। এই ধৰনেৰ দশাচিত্ৰ 4.3 থেকে 4.7 এ দেখান হয়েছে।

যখন দুটি দশা সাম্যবস্থা থাকে, F=3-P=3-2=1

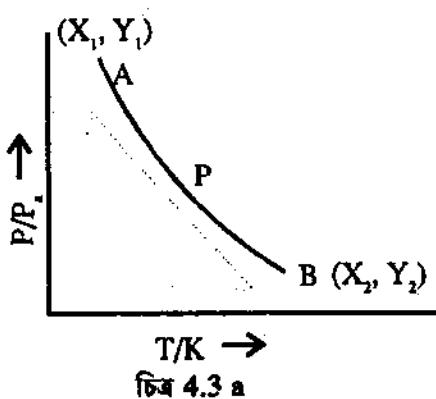
এৰ অৰ্থ হ'ল এক্ষেত্ৰে দুটি দশাৰ সাম্যবস্থা বজায় রাখতে গেলে P ও T এৰ মধ্যেৰ বেতে কোন একটাই কেবলমাত্ৰ স্থায়ী চলৱাপি হ'তে পাৰে এবং অন্যটি অপৰাধিৰ একটি সুনিদিষ্ট মানেৰ জন্য আপনা থেকেই সুনিদিষ্ট হ'বে। দুটি দশাৰ স্থায়ীত্ব বজায় রাখতে গেলে এৰ অন্যথা কৰা যায় না। উদাহৰণ হিসাবে বলা বাবে একটি নিৰ্দিষ্ট উষ্ণতাৰ একটি বিশুদ্ধ তৰলেৰ সাম্য বাঞ্চাপ বা সংপৃক্ষ বাঞ্চাপ নিৰ্দিষ্ট। 1 বায়ুমণ্ডলীৰ চাপ বা  $1.013325 \times 10^5$  প্যাস্কাল (Pa) চাপে

বিশুদ্ধ তরলের স্ফূটনাক নির্দিষ্ট। আবার নির্দিষ্ট চাপে বিশুদ্ধ কঠিনের সংক্রমণ উক্ততা (transition temperature) ও নির্দিষ্ট। অন্যকথায় দুটি দশার সাম্যাবস্থা নির্দেশিত হয় দশাচিত্রের একটি রেখার দ্বারা। অন্তর্ভুক্ত P বনাম উক্ততা T এর লেখচিত্র দিয়ে এক অবয়বী সিস্টেমের দশাচিত্র সহজেই বোঝা যায়। এই লেখচিত্রের নড়ি (Slope) হল  $dP/dT$  এবং সাম্যাবস্থার প্রতিটি বিন্দু এখানে নিশ্চলিষ্ট ক্ল্যাপেরণ (Clapeyron) সমীকরণ দিয়ে ব্যাখ্যা করা যায়।

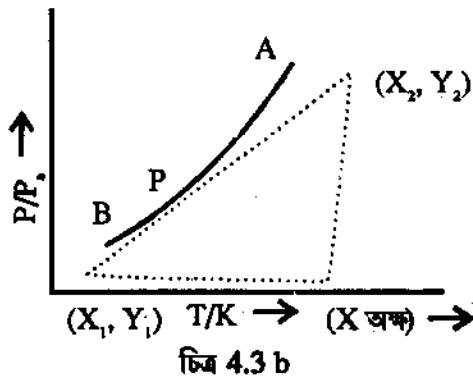
$L = \Delta H$  হল সংক্রমণের লীনতাপ এবং  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ও  $\Delta V$  হল যথাক্রমে সংক্রমণের অন্ধ্যালগ্নি, অন্ট্রপি, ও আয়ন পরিবর্তন।) ক্লাপেরণ সমীকরণ হল দশা পরিবর্তনের একটি গুরুত্বপূর্ণ ফল যা দশা সীমাখের যে কোন বিন্দুতেই সৃজনভাবে সত্ত এবং বিশুদ্ধ পদার্থের যে কোন দশা পরিবর্তনের জন্মাই আগরিবনীয় ও ব্যবহারযোগ্য। এক্ষেত্রে

- (i)  $dP/dT$  যদি খণ্ডাত্মক হয়, উক্ত বাড়ার ( $dT$  ধনাত্মক) সাথে চাপ কমবে ( $dP$  অগ্নাত্মক)। সেক্ষেত্রে লেখ হ'বে  $(4.3a)$  এর মতো।

(ii) আবার যদি  $dP/dT$  ধনাত্মক হয়, তখন উক্ত বাড়ার ( $dT$  ধনাত্মক) সাথে চাপ বাঢ়বে ( $dP$  ধনাত্মক), যেমন চিত্র  $(4.3a)$  তে দেখান হয়েছে।



#### চিত্র 4.3 P বনাম T শেখ



চিত্র 4.3a:  $dP/dT$  খনাত্তুক; 4.3b :  $dP/dT$  খনাত্তুক

[AB সরলরেখার যে কোন P বিন্দুতে নতি  $= \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}$  4.3a তে নতি খনাত্তক কিম্বা 4.3bতে নতি ধনাত্তক।]

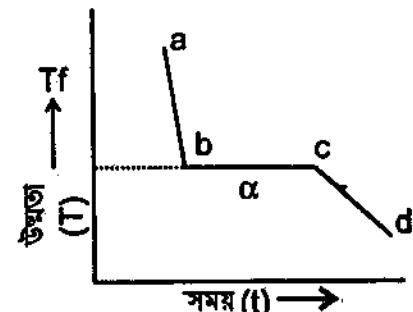
$L (= \Delta H)$  ও  $\Delta V$  জানা থাকলে ফ্ল্যাপেরণ সমীকরণ থেকে সহজেই  $dP/dT$  গণনা করতে পারা যাবে। সাধারণত দুটো দশা  $\alpha$  ও  $\beta$  এর মোলার আয়তন বার করতে দশা দুটোর ঘনত্ব ( $d_{\alpha}$  ও  $d_{\beta}$ ) এবং পদার্থচির মৌলার ভর ( $M$ ) ব্যবহার করা হয়। অর্থাৎ  $\alpha \xrightarrow{\text{সংক্ষেপণ}} \beta$  সংক্ষেপণের জন্য

## ত্রৈধৰিন্দ্ৰ (Triple Point)

যখন তিনটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকে  $F$  তার সন্তান্য মানগুলির ঘণ্টেকার সবচেয়ে কম মান শূন্যতে পৌছায়। সুতৰাং এই বিশেষ অবস্থা হতে পারে কেবলমাত্র একটি সুনির্দিষ্ট উক্ততা ও চাপে। অতএব এই বিশেষ অবস্থা দশাটিতে কেবলমাত্র একটি বিন্দু দ্বারা নির্দেশিত হয়। অন্য কথার এক অবয়বী সিস্টেমে সর্বাপেক্ষা তিনটি দশা সহাবস্থান করতে পারে এবং তা করতে পারে কেবলমাত্র একটি বিন্দুতে। একে ত্রৈধৰিন্দ্ৰ (Triple Point) বলে। এই বিন্দু সিস্টেমের একটি আকৃতিরিত্বের (intensive property) পরিবর্তন করা আমাদের সাথের বাইরে। ত্রৈধৰিন্দ্ৰ নির্ধারিত হয় এমন একটি বিশেষ চাপ ( $P$ ) ও উক্ততা ( $T$ -তে) যাতে গ্রি অবস্থায় পদার্থটির যে কোন তিনটি দশার বেমন কঠিন, তরল ও বাষ্পের রাসায়নিক বিভূতি সমান হয়। জ্যামিতিকভাবে এটা তিনটি সীমাবেধে লেখের মিলনবিন্দুতে হয়। এটা লক্ষণীয় যে বিতন্ত পদার্থের ত্রৈধৰিন্দ্ৰু অবস্থান ঠিক করা সম্পূর্ণভাবে আমাদের সাথের বাইরে। এটা ঘটে একটি নির্দিষ্ট চাপ ও উক্ততার বা শুধুমাত্র পদার্থটির ধর্মের উপর নির্ভরশীল। জলের ক্ষেত্রে এটা ঘটে 273.16K এবং 6.11 mbar (=4.58 Torr)-এ চাপ ও উক্ততার আর কোন বৃগ্য মানের জন্য বিশুদ্ধ জলের তিনটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকতে পারে না। তাই ত্রৈধৰিন্দ্ৰকে তার এই অপরিবর্তনীয়তার জন্য কেপ্সিন উক্ততা ক্ষেত্রে সংজ্ঞায় দ্যবহার করা হয়। পরীক্ষামূলকভাবে দেখা যায় জলের স্থানীয় গলনাঙ্ক (Normal melting point) ত্রৈধৰিন্দ্ৰু তুলনায় 0.01 K মীচে। এক সিস্টেমে চার বা তার বেশী দশা একত্রে থাকতে পারে না। কারণ তাহলে  $F$  অণ্টারুক হ'বে - যার কোন অর্থ হয় না। অতএব সিস্টেমের উরকম কোন অবস্থা সন্তুষ্ট নয়।

### a) দশাটিৰ তৈৱীৰ বিভিন্ন পদ্ধতি :-

আমরা একটু আগেই দেখলাম যে দশাটিৰ তৈৱীৰ অন্যতম সহজ পদ্ধতি হ'ল পদার্থটিকে বিভিন্ন সুনির্দিষ্ট চাপে রেখে দশা পরিবর্তনের সংজ্ঞমণ উক্ততা বার করা। কিন্তু এক কেটলী জল ফুটলে দশা পরিবর্তন বেমন সহজে বোৰা যায়, সবসময় দশা পরিবর্তন বোৰা সেৱকৰ্ম সহজ নয় - বিশেষতঃ যখন কঠিন - কঠিন দশা পরিবর্তন হয়। এসব ক্ষেত্ৰে বিশেষ প্ৰয়োগ কৌশল (technique) ব্যবহাৰ কৰা প্ৰয়োজন। একটি হ'ল (a) গাণীয় বিপ্ৰৱণ (thermal analysis) এখানে একজন্ম সংজ্ঞমণ (first order transition) এনথ্যালপি পরিবর্তনের প্রভাবের সুবিধাকে কাজে লাগান হয়। এই পদ্ধতিতে একটি বিতন্ত পদার্থকে প্ৰথমে গণিত অবস্থায় নিৰে পিলো ধীৱে ধীৱে ঠাণ্ডা কৰা হয়। উক্ততা কঠিনের গলনাকে এলো কঠিনীভবন কৰ হয় এবং বজৰশ না কঠিনীভবন শৈব হয়, ততক্ষণ উক্ততাৰ আৱ কোন পরিবৰ্তন হৰ না। শীতলীকৰণ চালিয়ে পেলো সম্পূৰ্ণ কঠিনীভবনেৰ পৰ কঠিনেৰ উক্ততা আৱো কমতে থাকে। 4.4 চিত্ৰে উক্ততা  $T$ -সময় ( $t$ ) লেখ একে এটা বোৰান হয়েছে।  $ab$  তরলেৰ শীতলীকৰণ,  $bc$  আৱ কঠিনীভবন এবং  $cd$  কঠিনেৰ শীতলীকৰণ লেখ।  $b$  ও  $c$  বিন্দুকে বৰ্ধাবলম্বে প্ৰথম গ্ৰোথবিন্দু (first arrest point) এবং দ্বিতীয় বোথবিন্দু (second arrest point) বলা হয়। বৰ্খন একজন্ম আপড়েলারী সংজ্ঞমণ ঘটে, 'হল্ট' চিহ্ন  $\alpha$ , উক্ততা হ্ৰাসেৰ ছিৱজ নিৰ্দেশ কৰছে। সংজ্ঞমণ চোখে দেখা না পেলেও এটা হিৱাক  $T$ , কে নিৰ্দেশ কৰতে সাহায্য কৰাবে।



চিত্ৰ 4.4 সমচাপে শীতলীকৰণ লেখ

### b) অতিরিক্ত উচ্চ চাপ (Ultra high pressure)

বর্তমানে অনেকক্ষেত্রে দশা পরিবর্তন খুব উচ্চ চাপে যেমন ডায়মণ্ড আনাভিল কোবে (Diamond anvil cell) সম্পর্ক করা হয়। অত্যাধুনিক যন্ত্রের সাহায্যে এই দশা পরিবর্তন বোঝা হয়। পদার্থটিকে দুটি উচ্চগুণের (high quality) ইরীর টুকরার মাঝের খোলে (cavity) রাখা হয় এবং তারপর স্ক্রু (Screw) সাহায্যে চাপ দেওয়া হয়। স্ক্রুকে একপাক ঘূরিয়ে এখন প্রায়  $10^6$  আটমোসফেয়ার চাপ সৃষ্টি করা সম্ভব। পদার্থের সঙ্গে কয়েক টুকরা কৰী মিলিয়ে বর্ণালীয়ন্ত্রে উচ্চচাপে তার বর্ণালীর পরিবর্তন লক্ষ করে চাপের পরিমাপ করা হয়। উচ্চচাপে পদার্থটির ধর্ম - ডায়মণ্ড আনাভিলের মধ্য দিয়ে লক্ষ্য করা হয়। এই পদ্ধতির সাহায্যে সময়োজ্জী পদার্থের ধাতব অবস্থায় সংক্রমণের পরীক্ষা করা হয়। যেমন আয়োডিন  $200 \text{ Kbar}$  ( $=200000$  আটমোসফেয়ার)  $I_2$  অবস্থাতেই ধাতব রূপ ধারণ করে। কিন্তু সেটা আবার  $210 \text{ Kbar}$  এক আণবিক ধাতব আয়োডিলে রূপান্বিত হয়। পৃথিবী বা বড় বড় গ্রহের অভ্যন্তরে পদার্থের অবস্থা জানতে এই ধরনের অনুসন্ধান প্রয়োজন। উল্লেখ পৃথিবীর কেন্দ্রের চাপ প্রায়  $5 \times 10^8 \text{ bar}$ । বড় গ্রহের অভ্যন্তরে এমনকি হাইড্রোজেনও ধাতব অবস্থায় আছে বলে মনে করা হয়।

### 4.8. জলের দশা লেখচিত্র : (phase diagram of water)

চিত্র 4.5 এ জলের দশা লেখ দেখান হয়েছে। এই দশা সাময়ের ক্ষেত্রে ক্র্যাপেরণ সমীকরণ (4.20) ও দশা নিয়ম (4.8) ব্যবহার করা যেতে পারে। প্রথমে নিম্নলিখিত তিনটি দশা সাময়ের জন্ম ক্র্যাপেরণ সমীকরণের ব্যবহার দেখা যাক।

- i) গলন (fusion) : বরফ (জল)  $\rightleftharpoons$  জল (জল)
- ii) বাষ্পীভবন (vapourization) : জল (জল)  $\rightleftharpoons$  বাষ্প (জল)
- iii) উদ্ভপাতন (sublimation) : বরফ (জল)  $\rightleftharpoons$  বাষ্প (জল)

এই সমীকরণ থেকে বোঝা যাবে কোন প্রক্রিয়ায় চাপ  $P$  বনাম তাপমাত্রা  $T$  এর লেখের নতি ( $=dP/dT$ ) বেশি এবং তা ধনাত্মক না ঋণাত্মক।

#### 4.8.1. কোন প্রক্রিয়ায় নতি (slope) ধনাত্মক ?

উপরোক্ত সমস্ত সংক্রমণ প্রক্রিয়া (বাম থেকে ডান) অপগ্রাহী (endothermic)। অতএব প্রত্যেক সংক্রমণের জন্ম  $\Delta H$  ধনাত্মক। কিন্তু আমরা জানি জল বেশির ভাগ জল থেকে আলাদা। তার বাতিক্ষণ্য প্রসারণ হয়। ফলে বরফ জলে ভাসে। অর্থাৎ জলের ঘনত্ব বরফের থেকে বেশি। অর্থাৎ নির্দিষ্ট তরে (যেমন মোলার তরে) জলের আয়তন ( $V$ ) বরফের আয়তনের ( $V_s$ ) তুলনায় কম। অতএব (i) নম্বর সাময়ে বাষ্প থেকে ডানদিকে গেলে আয়তনের পরিবর্তন

$$\Delta V_{\text{কল}} = V_s - V_t = - \text{রাশি} (\text{ঋণাত্মক রাশি})$$

সূত্রোৎস্থাপেরণ সূত্র (4.20) অনুযায়ী গলনের ক্ষেত্রে

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{प्राप्त}} = \frac{\Delta H \text{ गल न}}{T \Delta V} = - \frac{+ \text{राशि}}{(+ \text{राशि}) (- \text{राशि})} = - \text{राशि} \quad (4.22)$$

আবার জল ছাড়া অন্যান্য বেশীর ভাগ তরলের ক্ষেত্রে  $\Delta V_{\text{জল}} = +$  রাশি হওয়ায় তাদের ক্ষেত্রে  $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\text{জল}} = +$  রাশি।

অপৰাঙ্গক্ষে স্টীম বা বাষ্পের আয়তন একই ভবের তরল ও কঠিনের আয়তনের তুলনায় সবসময়ই (জল ও অন্যান্য বেশির ভাগ পদার্থের ক্ষেত্রে) অনেকগুণ বেশি হওয়ায় ও নম্বৰ সাম্যে বাম থেকে ডানদিকে গেলে সর্বদা  $\Delta V = +$  রাখি।

অতএব জলসহ প্রায় সমস্ত পদার্থের ক্ষেত্রেই কঠিনের উর্ধ্বপাত্র ও দ্রবলের বাস্তুভূমির জন্ম P গ্রাম T লেখের উকি

সমীকরণ 4.22 দেখায় যে গলনের ক্ষেত্রে P বনাম T লেখের নতি হ'ল ঝণাঞ্চক এবং চিত্র 4.5 এ বরফ গলনের জন্য যে Oy লেখ তা সেই সত্তাই দেখায়। সমীকরণ 4.23 দেখায় কেন জলের বাষ্পীভবনের লেখ OZ এবং বরফের উদ্ভিপাতনের লেখ XO এর নতি ধনাঞ্চক। অন্যকথায় এর অর্থ চাপ বাড়লে বরফের গলনাঙ্ক (melting point) কমে। অপরপক্ষে জলের শুটনাঙ্ক (boiling point) ও বরফের উদ্ভিপাতনের উচ্চতা (sublimation temperature) চাপ বাড়ালে বাড়ে।

4.8.2. কোন প্রক্রিয়ায় নতির পরম মান (absolute value) দেশী ?

জলের ব্যতিক্রম প্রসারণের ফলে  $V_c > V_s$ । আবার  $\Delta V_{\text{ব্যতিক্রম}} = V_v - V_c$  এবং  $\Delta V_{\text{প্রসারণ}} = V_v - V_s$

যেখানে  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  যথাক্রমে নির্দিষ্ট ভৱের বাস্প, ত্বরণ ও কঠিনত্বের আয়তন। সতর্ক:

$$\Delta V_{\text{max}} > \Delta V_{\text{min}} +$$

এখন  $\Delta H_{\text{প্রক্রিয়া}} = \Delta H_{\text{পরিবর্তন}} + \Delta H_{\text{পরামর্শ প্রক্রিয়া}}$  হওয়ায়

$$\Delta H_{\text{吸热}} > \Delta H_{\text{放热}}$$

অঙ্গের সমীকৃতণ 4.20 থেকে পাঁট

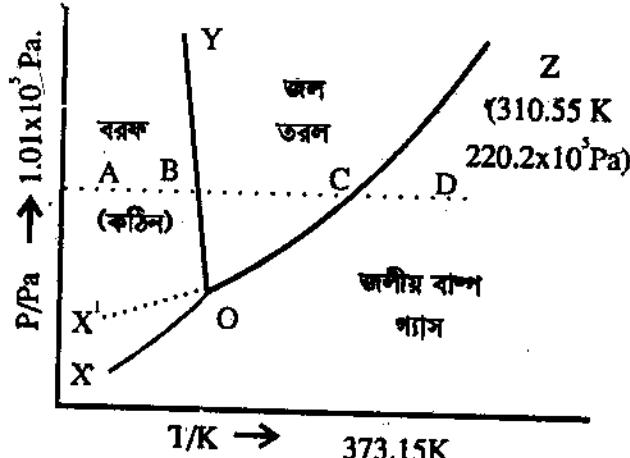
$(\delta P/\delta T)_{\text{ডক্টরেট}} > (\delta P/\delta T)_{\text{বাসিন্দা}}$  অর্থাৎ এজমালি (Common) বিন্দু O তে (অর্থাৎ একই তাপমাত্রায়) উর্ধ্বপাতনের লেখ AO (চিত্র 4.5) বাসিন্দিবনের লেখ OC এর তুলনায় বেশী নতিসম্পন্ন। আবার চাপ বাড়ার সাথে  $V$ , এর মান কমে বলে  $\Delta V$  ও  $\Delta H$  উভয়েই কমে। অপরপক্ষে চাপ বাড়ার সাথে এনথ্যালপির পরিবর্তনস্থর  $\Delta H$  এবং  $\Delta H$  সমরূপ তাপমাত্রার অনুপাত প্রায় ধন্বক ( $\Delta U$  ধন্বক =  $\Delta H$  বাসিন্দিবন /  $T = 85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )। হওয়ায়, 4.20 সমীকরণ অনুযায়ী  $\frac{dP}{dT}$  এর মান বাড়বে। তাই চিত্র 4.5 এ আঁকা তরল-বাস্প সীমারেখা OC এবং কঠিন বাস্প সীমারেখা AO উপরের দিকে ক্রমশ বেঁকে গিয়েছে।

গলনের ক্ষেত্রে এনথ্যালপির পরিবর্তন ধনাত্মক এবং আয়তনের পরিবর্তন সাধারণত ধনাত্মক (জলের ক্ষেত্রে অণুস্থান) কিন্তু পরিমাণে অন্ত হওয়ায়  $dP/dT$  ধনাত্মক (জলের ক্ষেত্রে অণুস্থান) ও খুব বড়। ফলে উপরোক্ত তিনটি প্রক্রিয়ার মধ্যে পরিবর্তনের সীমাবেষ্টি সবচেয়ে বেশী থাড়া এবং চির 4.5 এর এজমালি বিন্দু O তে আমরা পাই,

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_\text{পদ} > \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_\text{স্থিতি} > \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_\text{স্থানিক}.$$

চির 4.5 এ জলের সরল দশাটিত্রি আঁকা হয়েছে। উচ্চাপে বরফের অনেকগুলি কঠিন দশা থাকলেও, চির 4.5 এ তাদের আঁকা হয় নি। চাপ বাড়ার সাথে বরফের গলনাক্ষের হ্রাস হয়—এই সত্যটির একটি সুন্দর ব্যবহার করা হয় শীতকালের খেলা বরফ স্কেটিং(skating)।

এই খেলায় স্কেটারের জুতোর সঙ্গে ক্লিভের মত ধাতুর পাত যুক্ত থাকে। বাবস্থাটি এমনই যাতে স্কেটারের সঙ্গে বরফতলের স্পর্শক্ষেত্র খুবই কম হয়। এর ফলে স্কেটারের সমস্ত ভর ত্রি ধাতবপাতের মধ্যে বরফতলে পড়ে। তার ফলে বরফতলে যে উচ্চাপের সৃষ্টি হয়, তাতে বরফ গলে। কারণ এই উচ্চাপে বরফের গলনাক্ষ কমে যায়। এখন বরফের তুলনায় জলের ঘনত্ব বেশি হওয়ায়, এই জল লুভিকেটিং (lubricating) তরলের কাজ করে। ফলে স্কেটারের গতি বাড়ে।



চির 4.5 জলের সরল দশাটিত্রি (অস্থিতি)

#### 4.8.3. লেখচিত্রের রেখাগুলিতে দশানিয়মের ব্যবহার (Application of phase rule to the curves)

এখন এই তিনটি রেখা  $XO$ ,  $OY$ ,  $OZ$  তে দশানিয়ম  $F=3-P$  ব্যবহার করা যাক। যেহেতু এই তিনটি রেখার যে কোন বিন্দু ( $O$  বিন্দু থাড়া) দুটি দশার সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করে এখানে  $P=2$  এবং  $F=3-2=1$  অর্থাৎ উক্তা বা চাপকে নির্দিষ্ট করলে যথাক্ষেত্রে চাপ ও উক্তা আপনা আপনি ভাবেই সুনির্দিষ্ট হয়। এখানে কম উক্তা ও চাপের দিকে  $ZO$  রেখাকে বর্ধিত করলে ভগ্নাবেশ  $OX^1$  পাওয়া যাবে এটা হল অতি শীতল (supercooled) বা মেটাস্টেবল (metastable) জলের বাস্পচাপ লেখ। এখানে এটা উজ্জ্বল যে বিশেষ বস্তুসহকারে ঠাণ্ডা করলে অন্যান্য অনেক তরলের মত জল এমনকি তার গলনাক্ষের নীচেও তরল অবস্থার থাকতে পারে। সেই অবস্থায় জলকে অতিশীতল (super cooled) বলা হয়। এই অবস্থায় জল তার বাস্পের সঙ্গে একটি মেটাস্টেবল (metastable) সাম্যাবস্থায় থাকে। জলের এই অবস্থায়  $P$  ও  $T$  এর সম্পর্ককেই ভগ্নাবেশ  $OX^1$  এর সাহায্যে দেখান হয়েছে।  $OX^1$  রেখা  $OX$  রেখার ওপরে। যার অর্থ হল যে নির্দিষ্ট উক্তায় মেটাস্টেবল সিস্টেমের বাস্পচাপ স্থায়ী (stable) সিস্টেমের বাস্পচাপের চেয়ে বেশী। এর আবার অপরাধিক অর্থ হল মেটাস্টেবল সিস্টেমের রাসায়নিক বিভিন্ন স্থায়ী সিস্টেমের তুলনায় বেশি। এই তরলের অন্তর্বর্তী আলোড়ন

(stirring) বা এতে অন্য বরফ যোগ করলে খুব সহজেই এই অবস্থা থেকে জলের কঠিনীভবন শুরু হয় এবং সিস্টেমের তাপমাত্রা বাড়ে। শেখ OZ শেষ হয়েছে Z বিন্দুতে। এই বিন্দু সক্রিয় উক্ততা (critical temperature) হিসেবে পরিচয় করে। এই উক্ততার ওপরে, যেমন অন্যান্য পদার্থের ক্ষেত্রে, জল ও ধূ গ্যাসীয় অবস্থাতেই থাকতে পারে।

#### 4.8.4. চিত্রের সমতলক্ষেত্রে দশানিয়মের ব্যবহার (Application of phase rule to phase areas in the diagram)

XOY সীমান্তের ভেতরের ক্ষেত্রে বরফ হল স্থায়ী দশা। YOZ ও XOZ রেখার ভেতরের ক্ষেত্রে স্থায়ী দশা হল যথাজলমে জল (তরল) ও জলীয় বাষ্প। এই ক্ষেত্রগুলির (সীমান্তে ছাড়া) যে কোন বিন্দুতে কেবলমাত্র একটি দশাই বর্তমান। তাই এখানে  $P=1$  সূতরাং দশা নিয়মানুযায়ী  $F=3-P=3-1=2$  অর্থাৎ সিস্টেমকে স্থায়ীকৃত বা স্পষ্টভাবে নির্দিষ্ট করতে এখানে কমপক্ষে দুটি চলরাশি বাক্ত করা প্রয়োজন। সূতরাং সিস্টেমের একটি বিন্দুকে যথাযথভাবে নির্দিষ্ট করতে এখানে উক্ততা ও চাপ উভয়ের মানই বলা প্রয়োজন।

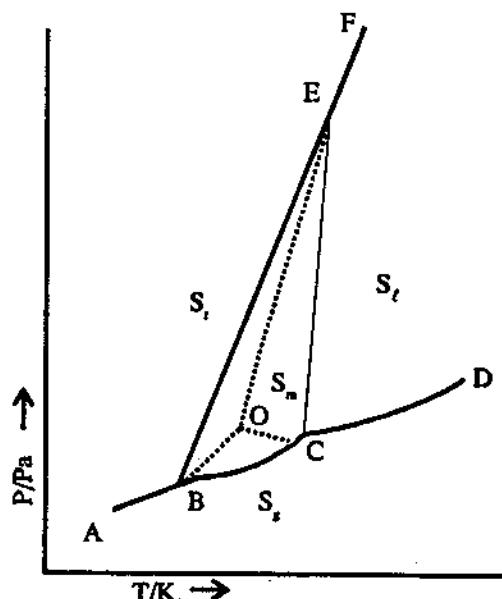
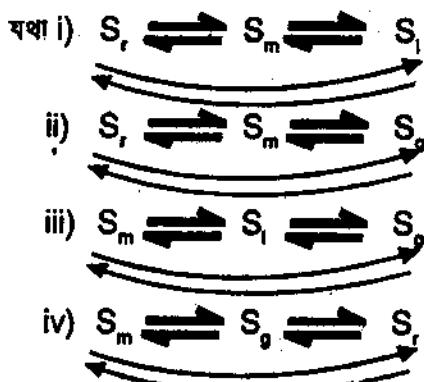
#### 4.8.5. ত্রৈধবিন্দু (triple point)

জল, বরফ ও বাষ্প তিনটি দশাই মিলিত হয়েছে  $O$  বিন্দুতে। এখানে উক্ততা  $T=273.16\text{K}$  এবং চাপ  $P=610\text{Pa}$ । এই বিন্দুকে জলের ত্রৈধবিন্দু বলে এবং এটা একটা অপরিবর্তনীয় বিন্দু। এখানে দশা  $P=3$  হওয়ায়  $F=3-3=0$ । সূতরাং এখানে স্বাতন্ত্র্যমাত্রা শূন্য। অর্থাৎ দশাসাম্য বজায় রেখে কোন সচল রাশিকেই পরিবর্তন করা যাবে না। উক্ততা বা চাপের যে কোন একটির পরিবর্তন ঘটালেই একটি দশা অবলুপ্ত হবে। এখন দশাটিজ 4.5 ব্যবহার করে দেখা যাক বরফকে উত্পন্ন করলে কিভাবে তার দশার পরিবর্তন হয়। মনে করা যাক A একটি বিন্দু যেখানে বরফের ওপর চাপ প্রায়  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$  বা 1 আটোস্কেলার ও উক্ততা  $273.15\text{K}$  এর নীচে। এখানে বরফই একমাত্র দশা। চাপ হ্রিয় রেখে বরফকে উত্পন্ন করলে  $273.15\text{K}$  উক্ততার অর্থাৎ B বিন্দুতে এসে বরফ গলতে শুরু করে। অর্থাৎ দুটি দশার সৃষ্টি হয়। উক্ততার এই বৃক্ষি এখানে ভগ্ন AB সরলরেখা দ্বারা দেখান হয়েছে। B বিন্দুতে উক্ততা হ্রিয় থাকে যতক্ষণ না গলন সম্পূর্ণ হয়। গলন সম্পূর্ণ হলে সিস্টেম আবার এক দশা হয়ে যায় এবং বিশুদ্ধ তরলের উক্ততা আবার বাঢ়তে থাকে BC ভগ্ন সরলরেখা ব্যাবহী, যতক্ষণ না C বিন্দুতে নতুন একটি দশা অর্থাৎ বাষ্পীয় দশার সৃষ্টি হয়। C বিন্দুর স্থানাঙ্ক ( $373.15\text{K}$ ,  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ )। এখানে জল ও বাষ্প সাম্যবস্থায় থাকে। আবার এখানে উক্ততা ধ্রুবক থাকে যতক্ষণ না বাষ্পীভবন সম্পূর্ণ হয়। এর পরে অর্থাৎ  $373.15\text{K}$  এর উচ্চ উক্ততায় ও 1 আটোস্কেলার চাপে যে কোন বিন্দুতে যথা D তে কেবলমাত্র একটি দশা অর্থাৎ বাষ্পীয় দশাই থাকে।

## 4.9. গন্ধক বা সালফারের দশাচিত্র : (The Phase diagram of Sulphur)

গন্ধকের দশাচিত্র (চিত্র 4.6) কিছুটা জটিল হলেও খুবই আকর্ষণপূর্ণ ও কৌতুহল উদ্দীপক। এর কারণ এই যে এতে গন্ধকের দুটি ভিন্ন রূপভূমির মধ্যে দশা সংক্রমণ ও একটি ছয়স্থায়ী বা মেটাস্টেবল (metastable) তৈখবিন্দু দেখতে পাওয়া যায়। ১. অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপে উৎকৃত বাড়ালে ক্রমান্বয়ে সালফারের চারটি স্থায়ী রূপ দেখতে পাওয়া যায়। এরা হল রূমবিক (rhombic), সালফর ( $S_r$ ), মনোক্লিনিক (monoclinic), সালফার ( $S_m$ ), তরল সালফার ( $S_{ml}$ ) ও গ্যাসীয় সালফার ( $S_g$ )। এই চারটি দশার স্থায়ীত্ব ও সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে দশা সূত্রানুযায়ী নিম্নলিখিত ধারণা করা যেতে পারে :

- কোন একটি অবস্থায় এই সিলেটে চারটি দশা একত্রে থাকতে পারে না। কারণ তাহলে  $F=C-P+2=1-4+2=-1$  হ'বে, যার কোন মানে হয় না।
- চারটির মধ্যে তিনটি দশা একত্রে থাকতে পারে  $4_c$ , বা ৪টি (চারটি) উপায়ে



চিত্র 4.6 গন্ধকের দশাচিত্র  
Sr, Sm, Sl, ও Sg হল যথাক্রমে

- r = রূমবিক সালফার
- m = মনোক্লিনিক সালফার
- l = তরল সালফার
- g = গ্যাসীয় সালফার

একেজে তিনটি দশার এই চারটি সমন্বয়ই সম্ভব। এদের ক্ষেত্রে দশা সূত্রানুযায়ী,  $F=C-P+2=1-3+2=0$ , যা সম্ভব দশাচিত্রের ক্ষেত্রমাত্র এক একটি অপরিবর্ত্তীয় বিন্দুতে। তিনটি দশার চারটি সাম্যাবস্থার জন্য, তাই দশাচিত্রে চারটি তৈখবিন্দু থাকবে। ৪.৬ নম্বর চিত্রে এই চারটি তৈখবিন্দু দেখান হলেছে বিন্দু B, C, E ও O এর মাধ্যমে। B, C, ও E তিনটি স্থায়ী সাম্যাবস্থার এবং O একটি ছয়স্থায়ী বা মেটাস্টেবল সাম্যাবস্থার তৈখবিন্দু। এই তৈখবিন্দুগুলিতে যে তিনটি ক্রমে দশা সাম্যাবস্থায় থাকে তা সারণী 4.1 এতে দেখান হয়েছে।

**সারণী 4.1 : সালফারের দশাচিত্রে ত্বেথবিন্দুগুলির পরিচয়।**

বিন্দু (চিহ্ন)	সাম্যবস্থার দশাগুলি	স্থানাংক
B	$S_r, S_m$ এবং $S_g$	368.65K, 1.3333 Pa
C	$S_m, S_i$ এবং $S_g$	392.40K, 3.3332 Pa
E	$S_r, S_m$ এবং $S_i$	424.15K, $1.307 \times 10^8$ Pa
O	$S_r, S_m$ এবং $S_g$	387.65K, 3.9999 Pa

এখানে উল্লেখ্য B বিন্দু সালফারের দুটি কঠিন রূপভৌমের সংজ্ঞম উক্ততাকেও নির্দেশ করে থাকে।

- c) চারটির মধ্যে দুটি দশা একত্রে থাকতে পারে =  $4_{C_1} \cdot \frac{4!}{2! \cdot 2!} = 6$  টি উপায়ে। এগুলি হ'ল i)  $S_r \rightleftharpoons S_g$ , ii)  $S_r \rightleftharpoons S_m$ , iii)  $S_r \rightleftharpoons S_i$ , iv)  $S_m \rightleftharpoons S_i$ , v)  $S_m \rightleftharpoons S_g$ , vi)  $S_i \rightleftharpoons S_g$ । একেব্রে এই ছয়টা সম্ভাবনাই বাস্তব এবং প্রত্যেকটির ক্ষেত্রে দশাসূত্রানুযায়ী  $F=C-P+2=1-2+2=1$ । অর্থাৎ সিস্টেমটি হবে একচল বিশিষ্ট (Univariant) অর্থাৎ দশাচিত্রে এক-একটি রেখার দ্বারা প্রকাশ যোগ্য। একেব্রে এই ছয়টি সাম্যবস্থার জন্য ছয়টি রেখা হ'ল : i) AB ( $S_r \rightleftharpoons S_g$ ), ii) BE ( $S_r \rightleftharpoons S_m$ ), iii) EF ( $S_r \rightleftharpoons S_i$ ), iv) CE ( $S_m \rightleftharpoons S_i$ ), v) BC ( $S_m \rightleftharpoons S_g$ ), vi) CD ( $S_i \rightleftharpoons S_g$ )। এখানে অঙ্গবর্ণে AB ও BC যথাক্রমে রমবিক ( $S_r$ ) ও মনোক্রিনিক ( $S_m$ ) সালফারের উর্ধপাত্রস সাম্যবস্থার লেখ। অর্থাৎ কঠিন রমবিক ও মনোক্রিনিক সালফারের সাম্য বাস্পচাপ কিভাবে উক্ততার সাথে পরিবর্তিত হয় AB ও BC যথাক্রমে তার পরিচয় নির্দেশক লেখ। BE রেখা রমবিক থেকে মনোক্রিনিক সালফারে সংজ্ঞমগের লেখ। CE এবং EF হ'ল যথাক্রমে বিভিন্ন উক্ততা ও সমরূপচাপে মনোক্রিনিক ও রমবিক সালফারের তরঙ্গীভবনের সাম্যবস্থা লেখ। CD হ'ল তরল সালফারের সাধারণ বাস্পচাপ সাম্যবস্থার লেখ।
- d) যখন কেবলমাত্র একটি দশা থাকে দশাসূত্রানুযায়ী তখন  $F = C-P+2=1-1+2=2$  অর্থাৎ সিস্টেমটি হবে দ্বিচল (bivalent)। সূতরাং এখানে চাপে ও উক্ততা (T) দুটিই সচল রাখি। তাই সালফারের চারটি একদশা অবস্থাকে প্রকাশ করা হয় দশাচিত্রের চারটি বিভিন্ন ক্ষেত্রাঙ্কল দিয়ে। চিত্র 4.6 এ প্রদর্শিত এই এককদশার ক্ষেত্রাঙ্কলগুলি হল :
- i) রমবিক সালফার (কঠিন) : ABEF রেখার বাঁ পাশের ক্ষেত্রাঙ্কল
  - ii) গ্যাসীয় সালফার : ABCD রেখার নীচের ক্ষেত্রাঙ্কল
  - iii) তরল সালফার : FECD রেখার ডানপাশের ক্ষেত্রাঙ্কল।
  - iv) মনোক্রিনিক সালফার (কঠিন) : BECO রেখাদ্বারা সীমাবদ্ধ অঞ্চল।

1 আটমোসকেরার চাপে ও সাধারণ উক্ততায় (298.15K সালফারের স্থায়ী রূপ হল রমবিক সালফার। যদি মকে X বিন্দু থেকে ছিল চাপে উত্তপ্ত করা হয়, সেটা 368.65K উক্ততার থেকে 'সামনা' বেশী উক্ততায় অর্থাৎ Y ন্দুতে ধীরে ধীরে কঠিন মনোক্রিনিক সালফারে ঝর্পান্তরিত হয়ে যাব। এই উক্ততার ওপরে মনোক্রিনিক সালফারই স্থায়ী বং আটমোসকেয়ার ছিল চাপে আরো উত্তপ্ত হলে অবশেষে Z বিন্দুতে বা 392.40K তরল হয়েছায়ী বা ঘোষিতেল

রম্বিক সালফারে পরিণত হয়। এখান CO ভগ্নার্থে অন্তিমীতল তরল ও তার বাস্পের মধ্যেকার ছয়স্থায়ী বা মেটাস্টেবল সাম্যবস্থাকে নির্দেশ করছে। এখানে ভগ্নার্থে O<sub>2</sub> মেটাস্টেবল কঠিন রোহম্বিক সালফারের সহিত তরল সালফারের গলন-সাম্যবস্থার পরিচায়ক লেখ। অর্থাৎ চাপের সহিত মেটাস্টেবল S<sub>r</sub> থেকে Si মেটাস্টেবল তৈরী হওয়ার উক্ততা বা গলনাঙ্ক পরিবর্তনের দেখ।

### ক্ল্যাপেরণ সমীকরণ ব্যবহার

উপরোক্ত বিভিন্ন সাম্যবস্থাগুলিতে চির 4.6 অনুযায়ী বাঁ থেকে ডানদিকে গেলে অর্থাৎ উক্ততা জন্মশ বাড়ালে ঘোষিকে পরিবর্তন হয়, সাম্যবস্থায় সেই অবস্থাকে চূড়ান্ত বা অন্তিম অবস্থা গণ্য করলে মোলার এনথ্যালপি ও মোলার আয়তন এর পরিবর্তন (যথাক্রমে  $\Delta H$  ও  $\Delta V$ ) সর্বদা ধনাত্মক, অবশ্যই বিভিন্ন সাম্যবস্থার ক্ষেত্রে এদের মান বিভিন্ন। সুতরাং সমস্ত লেখেই নতি অর্থাৎ  $\frac{\partial P}{\partial T}$  (যা কিনা  $\Delta H/T \Delta V$  এর সমান) হল ধনাত্মক। এর অর্থ হল এখানে সমস্ত সংক্রমণের ফলেই সাম্যবস্থার উক্ততা চাপের সঙ্গে বাঢ়ে। উদাহরণস্বরূপ  $S_i \xrightarrow{T} S_m$  সাম্য আয়তনবৃদ্ধি =  $0.01395 \text{ dm}^3 \text{ Kg}^{-1}$ ।  $\Delta H = 3.16 \text{ Kcal Kg}^{-1}$  সুতরাং ক্ল্যাপেরণ সূত্রানুযায়ী সংক্রমণ উক্ততা  $T_{r \rightarrow m} = 368.65 \text{ K}$  হওয়ায়,। অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপের পরিবর্তনে  $L_n(T/T_{r \rightarrow m}) = 1.069 \times 10^{-4}/0.04 \text{ K/atmosphere}$ । অর্থাৎ  $\Delta T = T - T_{r \rightarrow m}$  অর্থাৎ প্রতি অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপ বৃদ্ধিতে সংক্রমণ উক্ততার বৃদ্ধি এখানে 0.04K

**উদাহরণ :** ধরুন মনোক্লিনিক সালফার ( $S_m$ ) সাধারণ চাপে (। অ্যাটমোস্ফেয়ার) গলে 393.10K উক্ততায় এবং যেখানে গলনের শীনতাপ বা এনথ্যালপির পরিবর্তন = 420 Cal/mole গলনের ফলে আয়তনের পরিবর্তন = 0.041  $\text{dm}^3 \text{ Kg}^{-1}$ । চাপ 500 অ্যাটমোস্ফেয়ার করলে কত উক্ততায় মনোক্লিনিক সালফার গলবে ?

**সমাধান :** ক্ল্যাপেরণের সমীকরণ থেকে আমরা জানি

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_i - V_{Sm})_T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

$$\therefore \int_{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}}^{500 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}} dp = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{393.10}^T \frac{dt}{T}$$

$$\text{অর্থাৎ } 4.99 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T}{393.1}$$

$$\text{এখন } \Delta H = 420 \text{ Cal/mole} = \frac{420}{32} \text{ Cal/gm.}$$

$$= \frac{420}{32} \times 10^3 \text{ Cal/Kg} = \frac{420 \times 10^3}{32} \times 4.1842 \text{ Joule/Kg.}$$

$$\text{এবং } \Delta V = 0.041 \text{ CC/gm} = \frac{0.041 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{10^{-3} \text{ Kg}} = 0.041 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kg}$$

$$\therefore \frac{499}{1999 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}} = \frac{420 \times 10^3 \times 4.1842 \text{ joule/kg}}{32 \times 0.041 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{Kg}} \ln \frac{T}{393.1}$$

$$\therefore \ln \frac{T}{393.1} = \frac{\frac{499}{1999 \times 1.01325 \times 10^5} \times 0.041 \times 10^{-3}}{420 \times 10^3 \times 4.1842} \times 32$$

$$= 0.0377$$

$$\text{অথবা } \frac{T}{393.1} = 1.03847$$

$$\text{অথবা } T = 1.03847 \times 393.1 = 408.22 \text{ K}$$

সূত্রাং 500 আটমোসফেরীয়ার চাপে মনোজিনিক সালফার গলবে 408.22K উক্তায়।

#### 4.10. কার্বনডাইঅক্সাইডের ( $\text{CO}_2$ সিস্টেম) দশাচিত্র :

এক অবয়বী  $\text{CO}_2$  এর বিভিন্ন জ্ঞেতৃত্বস্থায় সাম্য জলেরই অনুরূপ। সেই কারণে  $\text{CO}_2$  এর দশাচিত্রের সাথে  $\text{H}_2\text{O}$  এর দশাচিত্রের খুব মিল আছে। চির 4.7 এ কার্বন-ডাইঅক্সাইডের দশাচিত্র দেখান হয়েছে। এই চিরে OZ রেখা তরল  $\text{CO}_2$  এর বিভিন্ন উক্তার বাস্পচাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে; এই রেখার উৎসীমা Z বিন্দুর তাপমাত্রা 304.2 K  $\text{CO}_2$  এর জ্ঞাতিক উক্তা। এর ওপরে  $\text{CO}_2$  আর তরল অবস্থায় থাকবে না। কঠিন  $\text{CO}_2$  এর বাস্পচাপ YO রেখা অনুসারে তাপমাত্রার সাথে বাড়ে। ZO এবং YO রেখাদ্বয় O বিন্দুতে ছেদ করে। অঙ্গুর O বিন্দুতে  $\text{CO}_2$  এক কঠিন, তরল এবং গ্যাস এই তিনি দশাতেই ধারা সম্ভব। এই তিনি দশার সাম্য কেবলমাত্র O বিন্দুতেই হয় - সূত্রাং এটি একটি ত্রৈধ বিন্দু (চাপ = 5.11 atm, উক্তা = 216.8K)। এই ত্রৈধ বিন্দুতে F = 1-3+2=0, যখানে একটি অবয়বী  $\text{CO}_2$  সিস্টেমটির স্বাতন্ত্র্যমাত্রা এখানে শূন্য, অর্থাৎ দশাসাম্য বজায় রেখে কোন সচেতানাশকেই পরিবর্তন করা যাবে না। উক্তায় বা চাপের বে কোন একটির পরিবর্তন ঘটালেই একটি দশা অবশ্য হবে।

কঠিন  $\text{CO}_2$  এর গলনাক চাপের সঙ্গে ধীরে ধীরে বাড়ে - ক্লাপেরণ সূত্রে (4.20) সাহায্যে এটা প্রমাণ করা যায়। এই গলনাক বৃদ্ধির পরিমাণ YO রেখা পাওয়া যায়। OY, OZ, এবং OX এই তিনি রেখাতেই  $\text{CO}_2$  এর কেবল সূচি দশার সাম্য নির্দেশ করে। এই রেখাস্থিত সাম্য সিস্টেম একচল: কারণ F = 1-2+2=1

রেখা	সাম্য	স্বাতন্ত্র্যমাত্রা
OY	কঠিন ও বাস্প	1
OX	কঠিন ও তরল	1
OZ	তরল ও বাস্প	1

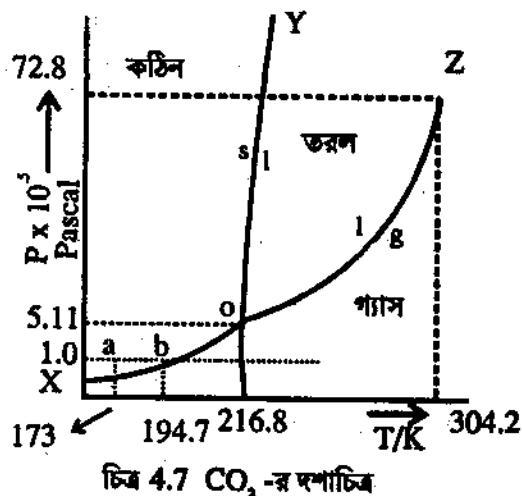
$XOY$  সীমারেখার ভেতরের ক্ষেত্রে  $\text{CO}_2$  থাকবে সম্পূর্ণ কঠিন অবস্থার,  $XOZ$  এবং  $ZOY$  রেখার ভেতরের ক্ষেত্রে শ্বায়ী দশা হল যথাক্রমে তরল ও গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$ । এই ক্ষেত্রগুলি (সীমারেখা ছাড়া) যে কোন বিন্দুতে কেবলমাত্র একটি দশাই বর্তমান। তাই এখানে  $P=1$ , সূতরাং দশা নিয়মানুযায়ী  $F=1-1+2=2$ । অর্থাৎ এই অবস্থায় সিস্টেম বি-চল হবে, সিস্টেমের একটি বিন্দুকে যথাযথভাবে নির্দিষ্ট করতে এখানে উক্ততা ও চাপ উভয়ের মানই বলা প্রয়োজন।

দশাচিত্র দেখলেই বোকা যায় যে  $5.11 \text{ atm}$  চাপের নীচে  $\text{CO}_2$  তরল অবস্থায় কখনও থাকতে পারে না, উক্ততা অনুযায়ী হয় গ্যাস নয়ত কঠিন অবস্থায় থাকবে। মনে করা যাক, ধূৰ্ব শীতল অবস্থায় (উক্ততা ধরা যাক  $173\text{K}$ ) 'a' বিন্দুতে কঠিন কার্বন-ডাইঅক্সাইড নিয়ে। অ্যাটমসফিয়ার চাপে ধীরে ধীরে তাপিত করা হল। উক্ততা যখন  $195\text{K}$  হবে তখন  $\text{CO}_2$  এর বাঞ্চাপ বাইরের এক অ্যাটমসফিয়ারের সমান হবে ('b' বিন্দু)। কঠিন  $\text{CO}_2$  তখন গ্যাসে পরিণত হতে পারবে। আর একটু উক্ততা বাড়লে উহা সম্পূর্ণ গ্যাস হয়ে যাবে। কঠিন হতে গ্যাস সরাসরি হবে কোন তরলে পরিবর্তিত না হয়ে অর্থাৎ  $\text{CO}_2$  এর উর্ধপাতন (sublimation) হবে। এর কারণ কঠিন কার্বনডাইঅক্সাইডের বাঞ্চাপ গলনাকে পৌছাবার আগেই বাইরের চাপের সমান হয়ে পড়ে। দশাচিত্র থেকে দেখা যায় যে যদি  $\text{CO}_2$  কে 6 অ্যাটমসফিয়ার বা আরও কেবল চাপে (জৈথ বিন্দুর চাপের চেয়ে বেশী) রেখে তাপিত করা হয়, তাহলে কঠিন  $\text{CO}_2$  তরলে পরিণত হতে পারবে।

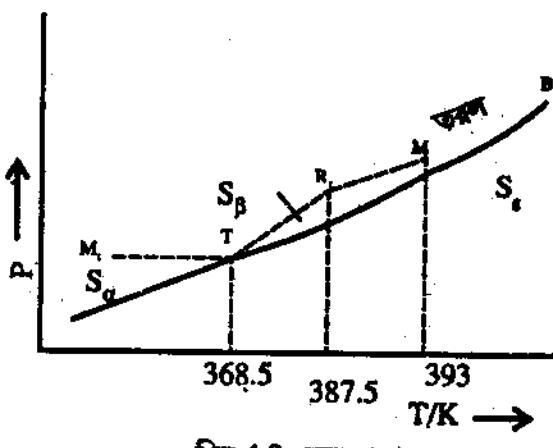
সাধারণত কঠিন পদার্থের বাঞ্চাপ কম হয়। কিন্তু কোন কোন পদার্থের কঠিন অবস্থাতেও বাঞ্চাপ যথেষ্ট দেখা যায় যেমন  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{I}_2$  কৃত্রি ইজাদি। গলনাকে পৌছাবার আগেই এদের বাঞ্চাপ বাইরের চাপ 1 অ্যাটমসফিয়ারের সমান হতে পারে। সেজন্য এইসব পদার্থও উর্ধপাতিত হয়।

#### 4.11. বহুরূপতা (allotropism) :

বহুরূপতা হল পদার্থের এমন এক ধর্ম যাতে কোন মৌলিক বা মৌগিক পদার্থ আলাদা ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মবিলিপ্ত একাধিক ভিত্তিপে অবস্থান করে। একই পদার্থের বিভিন্ন প্রকার সংগঠন (structure) পার্থক্যের জন্য পদার্থের এই ধর্ম দেখা যায়। এই বিভিন্ন প্রকার পদার্থের একটিকে অপরটির বহুরূপ বা রূপভূতে (allotrope) বলা হয়। বিশেষত কঠিন পদার্থের রূপভূতের ক্ষেত্রে বহুরূপজ (polymorphism) কথাটির ব্যবহার হয়। যে কঠিনের দুটো রূপ, তাকে ডিমরফিস্ম (dimorphous), যার ডিস্টি রূপ তাকে ডিমরফিস্মে বিশিষ্ট ইজাদি বলা যেতে পারে। সাধারণত বহুরূপতা তিনি রকমের:



চিত্র 4.7  $\text{CO}_2$ -র দশাচিত্র

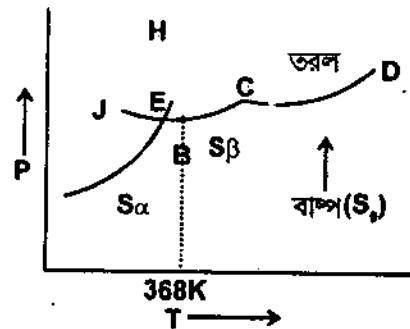


চিত্র 4.9 কঠিন রূপভূত

- উভয়ী বহুরূপতা বা ইনানশিওট্রোপি (Enantiotropy)
- একযুক্তি বহুরূপতা বা মনোট্রোপি (Monotropy)
- গতিশীল বহুরূপতা বা ডাইনামিক বহুরূপতা (Dynamic allotropy)

i) উভযুক্তি বহুরূপতা বা ইনানশিওট্রোপি (Enantiotropy) :

যখন কোন নির্দিষ্ট উক্তায়, দুটি ভিন্ন রূপভেদের মধ্যে উভযুক্তি সংক্রমণ সম্ভব হয়, তখন এইরূপ বহুরূপতাকে উভযুক্তি বহুরূপতা বলে। একেতে দুটি রূপভেদই সুস্থিত কিন্তু ভিন্ন ভিন্ন উক্তায় সীমাবদ্ধের মধ্যেই সুস্থিত। দুটি রূপই একেতে অবস্থান করতে পারে কেবলমাত্র তাদের নির্দিষ্ট সংক্রমণ উক্তায়, যেখানে তাদের উভযুক্তি পরিবর্তন সম্ভব। একটি রূপভেদে সংক্রমণ উক্তার ওপরে ও অপরাটি ঐ উক্তার নীচে সুস্থিত হয়। সংক্রমণ উক্তায় অবশ্যই পদার্থটির গলনাকের নীচে হয়। তাই সাধারণ বায়ুমণ্ডলীর চাপে সংক্রমণ উক্তায় সরাসরি মাপযোগ্য হয়। এই ধরনের বহুরূপতার উদাহরণ হল রোহমবিক ( $S$ , অথবা  $S_{\alpha}$ ) ও মনোক্লিনিক সালফারের ( $S_m$ , অথবা  $S_{\beta}$ ) ধূসর ও সাদা টিন, লাল ও হলুদ  $HgI_2$  ইত্যাদি। এই ধরনের বহুরূপতার একটি আদর্শ নমুনা হল সালফারের বহুরূপতা — যা চিত্র 4.9 তে দেখানো হয়েছে।

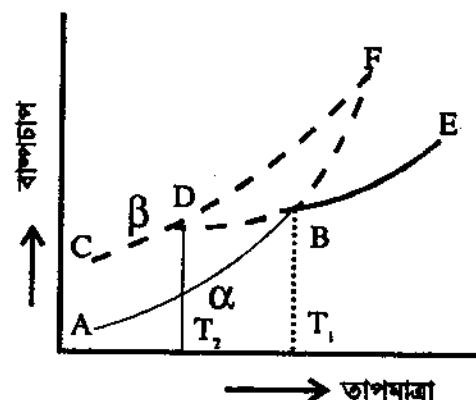


চিত্র 4.9 উভযুক্তি বহুরূপতা

এখানে B বিন্দু হল সংক্রমণ উক্তায় নির্দেশক, যেখানে রাসায়নিক বিজ্ঞয়  $S_{\alpha} \rightleftharpoons S_{\beta} \rightleftharpoons S_g$  বর্তমান। যেখানে  $S_g$  = সালফার বাষ্প। অর্থাৎ সাধারণ উক্তায় সুস্থিত  $S_{\alpha}$  কে 368.65K পর্যন্ত উত্তপ্ত করলে  $S_{\beta}$  পাওয়া যায়। আবার 368.65K উক্তায়  $S_{\beta}$  কে ঠাণ্ডা করলে  $S_{\alpha}$  পাওয়া যায়। তাই  $S_{\alpha}$  ও  $S_{\beta}$  দুটিই উভযুক্তি রূপভেদ।

ii) একযুক্তি বহুরূপতা বা মনোট্রোপি (Monotropy) :

যখন কোনও উক্তায় দুটি ভিন্ন রূপভেদের মধ্যে উভযুক্তি পরিবর্তন সম্ভব হয় না অর্থাৎ তাদের মধ্যে পরিবর্তী সাম্যাবস্থা থাকে না, কেবলমাত্র অপরিবর্তী একযুক্তি দশা সংঘটিত হয়, তখন এইরূপ বহুরূপতাকে একযুক্তি বহুরূপতা বলে। একেতে একটি রূপভেদ দৃঢ়িত বা স্থায়ীয়া (metastable) হয় এবং সর্বসাধারণ সেটি সুস্থিত রূপভেদটিতে পরিবর্তিত হতে চেষ্টা করে। তাই একেতে দশা পরিবর্তন হয় একযুক্তি ও অপরিবর্তী। দৃঢ়িত রূপভেদটির বাস্পচাপ সুস্থিতাটির তুলনায় বেশি হয়। একেতে দুটি রূপভেদের সংক্রমণ উক্তাটি রূপভেদ দুটির গলনাকের তুলনায় বেশী হওয়ায়, পরীক্ষণীয়ভাবে মাপযোগ্য নয়। উদাহরণ :  $\alpha$  (সুস্থিত) ও  $\beta$  (সুস্থিত) বেনজোফিল, সাদা (দৃঢ়িত) ও লাল (সুস্থিত) ফসফরাস, আরাগোনাইট-ক্যালসাইট ( $CaCO_3$ ) ইত্যাদি। একটি আর্থ নমুনা হিসাবে  $\alpha$  ও  $\beta$



চিত্র 4.10 একযুক্তি বহুরূপতা

বেনজোফিননের দশাচিত্র (চিত্র 4.10) দেখান হ'ল। AB ও CD ইল যথাজমে কঠিন O ও P বেনজোফিননের সাম্য বাষ্পচাপ - উক্তা লেখ। DE ইল তরল বেনজোফিননের সাম্যবাষ্পচাপ - উক্তা লেখ। তৈবিন্দু B ও D যথাজমে O ও P বেনজোফিননের গলনাঙ্ককে নির্দেশ করে। AB ও CD কে বর্ষিত করলে তাদের ছেবিন্দু F, O ও P রূপভেদের সংজ্ঞাপ্রযুক্তি বিন্দু হতে পারতো। কিন্তু এই বিন্দুতে পৌছবার আগেই উভয় রূপেরই গলন ঘটে। ফলে পরীক্ষণীয়ভাবে F বিন্দু পাওয়া যায় না। হ্রি উক্তায় যথা T এ অঙ্গীকৃত বেনজোফিননে রেখে দিলে তার বাষ্পচাপ ক্রমশ কমে এবং তরলাটি স্ফূর্তভাবে প্রথমে O ও পরে O থেকে P বেনজোফিননে অর্ধাং তরল  $\rightarrow$  O  $\rightarrow$  P এইভাবে রূপান্তরিত হয়, কারণ P রূপভেদেই বেনজোফিননের সুস্থিত রূপ। উক্তা T<sub>2</sub>তে থাকলে তরল  $\rightarrow$  P বেনজোফিনন সরাসরি পাওয়া যায়। কিন্তু কেবল অবস্থাতেই P  $\rightarrow$  O বেনজোফিনন পাওয়া যায় না। তাই এই প্রকার পরিবর্তন মনেট্রিপী বা একমুখী।

iii) গতিশীল বা ডাইনামিক বহুরূপতা (Dynamic allotropism) : যখন দুটি ভিন্ন রূপভেদ দুটি ভিন্ন দশা সৃষ্টি করে না এবং নির্দিষ্ট চাপে তাদের মধ্যে সংজ্ঞাপ্রযুক্তির কোন সুনির্দিষ্ট সংজ্ঞাপ্রযুক্তি থাকে না এবং উক্তা পরিবর্তন কেবলমাত্র দুটি রূপভেদের আপেক্ষিক পরিমাণেরই তারতম্য ঘটে, সেরূপ রূপভেদের বহুরূপতাকে গতিশীল বা ডাইনামিক বহুরূপতা বলে। একেব্রে সিস্টেমটি তরল বা গ্যাসের সমস্যা সিস্টেম হয়। নির্দিষ্ট উক্তায় দুটি রূপভেদের মধ্যে পরিবর্তন হয় একই পরিমাণে উভয়মুখী পরিবর্তন প্রক্রিয়ার। দুটি রূপভেদেই উক্তার একটি সুনির্দিষ্ট সীমাবদ্ধের মাঝে সুস্থিত, এখানে কেবল সংজ্ঞাপ্রযুক্তি উক্তা নেই। উক্তা পরিবর্তনের সাথে দুটি রূপভেদের আপেক্ষিক পরিমাণ বা সংযুক্তির পরিবর্তন ঘটে, তরল সালফারে এই ধরনের বহুরূপতা দেখা যায়। গলনাঙ্কের কাছাকাছি উক্তায় প্রধানত তরল সালফারের একটি রূপভেদ S<sub>1</sub> পাওয়া যায়। কিন্তু উক্তায় ক্রমশ বৃদ্ধি করলে অন্য রূপভেদ S<sub>II</sub> এর পরিমাণ ধীরে ধীরে বাঢ়তে থাকে। ফলে নির্দিষ্ট উক্তায় তরল সালফারে S<sub>I</sub>  $\longrightarrow$  S<sub>II</sub> সাম্যবস্থা বর্তমান থাকে। সালফারের ক্ষেত্রে গতিশীল বহুরূপতার কারণ অনুগুলির আভাস্তরীণ গঠনের পার্থক্য। সংগুনতার পার্থক্য হেতুও বা পলিমার হওয়ার দরুণও এই ধরনের বহুরূপতা হয়। যেমন O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>। নিউক্লিয়াসের অক্ষ ঘূর্ণনের (স্পিনের) পার্থক্য হেতুও এই ধরনের বহুরূপতা হয়। যেমন অর্থে ও প্যারা (ortho & para) হাইড্রোজেন।

উদাহরণ : কার্বনের বিভিন্ন দশা সাম্যবস্থায় থাকে খুব উচ্চচাপ ও অপমান্তায় সুতরাং এই কাজ এখনও অসম্পূর্ণ। 4.11এ কার্বনের একটি অসংজ্ঞায় দশাচিত্র দেখান হয়েছে।

- আর্টিমোস্কেয়ার চাপে কেবল কেবল দশা স্থায়ী ?
- কেবল অপমান্তায় তরল কার্বন পাওয়া যায় ? গ্রাফাইট কার্বন থেকে (ডায়মণ্ড না তরল কার্বন) কেবলটি তৈরী করা সহজ ?
- গ্রাফাইট থেকে বাণিজ্যিকভাবে হীনে তৈরী করা বায় কি ?
- হীনে তৈরীতে গলিত ধাতু অনুযায়ে হিসাবে ব্যবহার করা হয় কেন?

উত্তর :-

- 1 আর্টিমোস্কেয়ার চাপে প্রায় 4000K এর নীচে গ্রাফাইট এবং উপরে যথাজমে গ্যাস ও তরল, কার্বন স্থায়ী দশা।
- চিত্র অনুযায়ী তরল কার্বন স্থায়ী হয় 4500K ও 1000 আর্টিমোস্কেয়ার চাপে অথবা 2000Kতে 10<sup>4</sup> আর্টিমোস্কেয়ার চাপে। অপরপক্ষে হীনে স্থায়ী হয় 1000K ও 10<sup>4</sup> আর্টিমোস্কেয়ার চাপে। সুতরাং হীনে তৈরী তরল কার্বন তৈরীর থেকে সহজ।



- iii) প্রাকাইট থেকে বাণিজ্যিকভাবে হীরে তৈরী হতে পারে কিন্তু প্রযোজনীয় হারে হীরে তৈরী হতে পারে 200,000 অ্যাটমোস্কেয়ার চাপ ও  $4000\text{K}$  তাপমাত্রায়। কিন্তু তাহলে পরীক্ষণের পাশে ইত্যাদি নষ্ট হতে উধাও হবে যেতে পারে। সুতরাং বাণিজ্যিক হীরে তৈরীতে গলিত ধাতুর অনুষ্টুক ব্যবহার করা হয়।
- iv) গলিত ধাতু অনুষ্টুক ছাড়াও দ্রাবক হিসাবেও কাজ করে।

### অনুশীলনী

- 6)  $\text{CO}_2$  এর দশা লেখ 4.7 নম্বর টিকে দেওয়া হলো। এই দশাটিয়ে ব্যবহার করে নীচের প্রশ্নগুলির উত্তর দিন:-
- লেখ OB ও AB এর সমান্তরাল কী ?
  - তৈববিন্দুকে ঠিকভাবে কী ?
  - কার্বনডাইঅক্সাইড গ্যাস সিলিন্ডারে ভরা হয়  $6.7 \times 10^5 \text{ Pa}$  চাপে এবং  $298\text{K}$  উক্ততার। সিলিন্ডারের ভেতর কী কী দশা সাম্যবস্থায় থাকে ?
  - $\text{OC}$  লেখ C বিন্দুতে শেষ হয়েছে। এই বিন্দুটি এখানে কী নির্দেশ করছে ?
  - 5 অ্যাটমোস্কেয়ারের নীচে তরল  $\text{CO}_2$  পাওয়া সম্ভব কী এবং কারণ কী ?
  - কঠিন কার্বন ডাই অক্সাইডকে a ( $100\text{k}, 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) থেকে b ( $250\text{k}, 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) বিন্দুতে নিয়ে এলে কোথায় কীরূপে  $\text{CO}_2$  এর দশা পরিবর্তন হবে ?
  - এখানে চাপ বাড়ালে গলনাক্ষের কীভাবে পরিবর্তন হবে ?
  - 1 অ্যাটমোস্কেয়ার চাপে কোন কোন দশা সাম্যবস্থায় থাকতে পারে ?
  - তরল  $\text{CO}_2$  পেতে গোল সবনিম্ন কত চাপ প্রয়োগ করা আবশ্যিক ?
- 7) টিক 4.8 এ জলের একটি প্রায় সম্পূর্ণ দশাটিয়ে দেখান হয়েছে। টিকটিতে চাপের দুটি ক্ষেত্র ব্যবহার করা হয়েছে এবং বরফের অনেকগুলি দশা দেখান হয়েছে। দশাটিটি থেকে বলুন :-
- বরফ II থেকে সরাসরি তরল জল পাওয়া সম্ভব কী ? কীভাবে পাওয়া সম্ভব ?
  - চাপ বৃদ্ধির সাথে বরফের গলনাক্ষের পরিবর্তন হয় কীভাবে ? কেন এক্ষেপ পরিবর্তন হয় ধারণা করুন।
  - এখানে কঠিন তরল শীঘ্ৰান্তে কী নির্দেশ করছে ?

#### **4.12. সারাংশ (Summary) :**

এই অধ্যায়ে আমরা দশা সংখ্যা, অবয়ব সংখ্যা ও স্বাতন্ত্র্যাত্মক ধানে ব্যাখ্যা করেছি। দশা নিয়ম উপ-পদান করেছি। তারপর একসংঘটক সিস্টেমে দশা নিয়মের ও ক্ল্যাপেরণ সমীকরণের ব্যবহার করা হয়েছে। এই অধ্যায় আমাদের পদার্থের দশা-সামোর ওপর চাপ উৎজ্ঞ ও সংযুক্তির প্রভাব বুঝতে সাহায্য করেছে। এখানে এই প্রভাবসমূহের কিছু কিছু বাস্তব ব্যবহারও আলোচনা করা হয়েছে। জল, গফক, কার্বন ডাই অক্সাইডের দশাচিত্রতে এবং বহুপতার আলোচনা হয়েছে এবং বিভিন্ন উদাহরণের মধ্যে দিয়ে দশা সামোর ক্ষেত্রটি কত ব্যপক ও গভীর তা বোঝান হয়েছে।

#### **4.13. সর্বশেষ প্রশ্নাবলি (Terminal Questions) :**

1. নীচের বক্তব্যগুলি পরীক্ষা করে সঠিক ও বেষ্টিক বক্তব্য চিহ্নিত করুন এবং কারণ বিবৃত করুন।
  - i) বেজিন ও ট্যুইনের একটি মিশ্রণে দশার সংখ্যা  $H^+$  পো দুই (2)।
  - ii) একটি আবক্ষ পাত্রে অর্ধেক জল থাকলে দশার সংখ্যা হলো এক (1)।
  - iii) একটি আবক্ষ পাত্রে কিছুটা বিয়োজিত ক্যালসিয়াম কার্বনেট থাকলে দশার সংখ্যা হয় তিনি (3)।
  - iv) একটি পাত্রে সিস্টি গ্যাস আবক্ষ থাকলে দশার সংখ্যা হয় তিনি (3)।
  - v) জলের গলনাক চাপ বাড়লে করে।
2. শূন্যস্থান পূরণ করুন :-
  - i) জলের শূটোক সিস্টেমের চাপ বাড়ার সাথে .....
  - ii) যে দশা সংক্রমণে লীন আপের প্রয়োজন হয় তাকে বলে .....
  - iii) এক অবয়বী সিস্টেমে সর্বাপেক্ষা বেশি যে সংখ্যার দশা প্রকৃত সাম্যাবস্থার এককে থাকতে পারে তা হলো .....।
  - iv)  $273K$  উৎজ্ঞের নীচে জল ও জলীয় বাস্পের সাম্যাবস্থা হলো একটি ..... সাম্যাবস্থার উদাহরণ।
3. প্রেসার কুকারে যে কোন রাসায়নিক তাড়াতাড়ি হয় কেন ?
4. কঠিন আয়োনিয়াম ক্লোরাইড একটি আবক্ষ পাত্রে আয়োনিয়াম উপস্থিতিতে বিয়োজিত হ'লে  $F$  এর মান বার করুন।
5. নীচের সিস্টেমগুলিতে অবয়বের সংখ্যা দশা-সংখ্যা ও স্বাতন্ত্র্যাত্মক বক্তুন :-
  - i) জলে খাদ্য লবণের মুখ্য ( $NaCl$ ) ii) জলে চিনির মুখ্য iii)  $298.15K$ তে চিনি তার মুখ্যের সাথে সাম্যাবস্থায় আছে। iv) কঠিন কর্ণূর ও তার বাস্প।

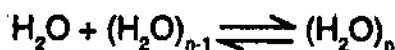
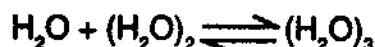
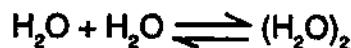
6.  $^4\text{He}$  আইসোটোপের দশাত্তির দৃষ্টি তরলদশা থেকে পাওয়া যায়। একটি সাধারণ তরল হিলিয়াম ( $\text{He-I}$ ) ও আর একটি সূপারফ্লুইড হিলিয়াম ( $\text{He-II}$ )। এই বিভিন্ন তরলটি সামৃতা (viscosity) ছাড়াই থাকিত হতে পারে।  $4.9$  নম্বর চিহ্নটি  ${}_{^4\text{He}}$  এর দশাত্তি ( ${}^4\text{He}$  এর দশাত্তি ও খুব সন্তুত একই রকম) এই চিহ্নের  $\lambda$  রেখা এক তরল থেকে আর এক তরলে সংজ্ঞাপ্রের লেখ। এখন এই চিহ্ন থেকে বলুন :
- দশাত্তির কয়টি ত্রৈথিস্টু আছে সেখানে কী ? কী দশা বর্তমান ?
  - 1 অ্যাটোসেক্রিন চাপে  $4\text{He}$  এর কী ? কী দশা পাওয়া সন্তুত কীভাবে ?
  - $3\text{K}$  ও  $10\text{K}$  তে কী কী দশা পাওয়া সন্তুত এবং কীভাবে ?
  - অন্যান্য এক অবয়বী মণ্ডলের দশাত্তি থেকে এই সিস্টেমের দশা চিহ্নটির বৈশিষ্ট্য কোথার ?
  - $\text{He}$  এর কঠিন ও গ্যাসীয় দশা একেরে সাম্যাবস্থায় থাকে না কেন অনুমান করুন।
7. ব্যাখ্যা করুন কেন ?
- সাধারণ চাপে উচ্চতা বাড়ালে কর্পুর উর্ফপাতিত হয় কিন্তু প্যারাফিন গলে।
  - গলিত বরফের  $P$  বনাম  $T$  দেখ ধণাত্ত্বক কিন্তু  $\beta$  সালফারের অনুরূপ দেখ ধণাত্ত্বক।
  - রেফ্রিজারেটরে “নূন বরফ” অপেক্ষা “ওকলো বরফ” (Dry Ice) হল বেশি পছন্দসই।
  - জ্বাগত  $\text{N}_2$  বৃত্তু পাঠালে আমোনিয়া তার জলীয় দ্রবণ থেকে বার হ'য়ে আসে।
8. ব্যাখ্যা করুন : (a) মনোট্রন্সী, (b) ইউনানপিওট্রন্সী, (c) আপাতহায়ী (মেটাস্টেবল) দশা।
- 

#### 4.14. উত্তরমালা (Answers) :

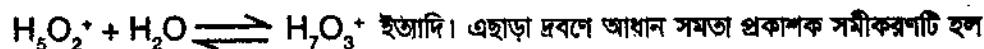
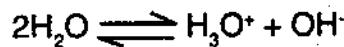
---

##### 4.14.1 অনুশীলনীর উত্তর

1. a) তরল জলে নানা সংগুণিত রাসায়নিক পদার্থ থাকে। যথা  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3$ ,.....  
 $(\text{H}_2\text{O})_n$ । সূত্রাং এখানে  $S=n$ । আবার সেখানে  $n$  সংখ্যক পদার্থ থাকলে  $n-1$  সংখ্যক রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় থাকে। যথা



অর্থাৎ এখানে  $R=n-1$ । সূতরাং ন্যূনতম স্বনির্ভর উপাদান বা অবয়ব সংখ্যা  $C=S-R=1$  জলের আয়ন বিয়োজিত অবস্থার বিভিন্ন সমন্বয়ের ধূমাখুক আয়ন যথা  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_7O_3^+$  এবং  $OH^-$  আয়ন তৈরী হয়। এই আয়নগুলি তৈরী হওয়ার বিক্রিয়াগুলি হল



$C_{OH^-} = C_{H_3O^+} + C_{H_5O_2^+} + C_{H_7O_3^+} + \dots$  ইত্যাদি সূতরাং  $H_7O_3^+$  পর্যন্ত সাম্যাবস্থা ধরলে জ্বলে উপাদান সংখ্যা  $S = 5$  ( $H_2O + H_3O^+ + OH^- + H_5O_2^+, H_7O_3^+$ ) আবার চারটি সমীকরণে জন্ম বাধা  $R=4$  সূতরাং অবয়ব সংখ্যা  $C=S-R=5-4=1$ .

- b) একইরূপ কারণের জন্য অ্যাসিটিক অ্যাসিডের জলীয় জ্বলে সংঘটক সংখ্যা =  $S-R=4-2=2$
  - c) এখানে গ্যাসে (g) তিনটি উপাদান থাকে  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  ও  $Cl_2$  সূতরাং  $S=3$ , কিন্তু সিস্টেমে এইভিনটি উপাদান আবার সাম্যাবস্থায় থাকে। যথা  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$  অতএব  $R=1$  সূতরাং সিস্টেমের  $C = S - R = 3-1 = 2$ । (এখানে  $PCl_3(g)$  ও  $Cl_2(g)$  এর গাঢ়ত যাই হোক না কেন তিনটি উপাদানের বেকেন দৃটি নির্দিষ্ট হলে অপর উপাদানটির মানও উপরোক্ত বিজ্ঞয়ার দরপ সুনির্দিষ্ট হয়ে যাবে। কাজেই এখানে  $C=2$ )।
  - d) বিশুদ্ধ  $PCl_5(g)$  এর বিয়োজনের ফলে যে  $PCl_3(g)$  ও  $Cl_2(g)$  তৈরী হয়, তাদের গাঢ়ত (c) বা আংশিক বাস্প চাপ (p) সমান হয় অর্থাৎ  $C_{PCl_5} = C_{Cl_2}$  বা  $p_{PCl_5} = p_{Cl_2}$ । অতএব এখানে C এর উচ্চরে বর্ণিত বাধার তুলনায় আর একটি বাধা বেশী হবে অর্থাৎ এখানে  $R=2$  সূতরাং এখানে  $C=S-R=3-2=1$
2. a) যেহেতু বেঞ্জিন ও জল অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় সৃষ্টি করে, এখানে  $C=2$  (বেঞ্জিন ও জল) এবং  $P=3$  (বেঞ্জিন, জল ও তাদের মিশ্রিত বাস্প)।
- b) যেহেতু ইথানল ও জল সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় তৈরী করে এখানে  $C=2$  এবং  $P=2$  (তরল ও গ্যাসীয় দশা)।
- c) অ্যামোনিয়ার বিয়োজন হয় এইরূপ:  $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$  সূতরাং এখানে  $S=3$ । বিয়োজনের ফলে 3 (গাঢ়ত)  $N_2 =$  (গাঢ়ত)  $H_2$ । অতএব এখানে  $R=2$  সূতরাং  $C=S-R=3-2=1$ । সিস্টেমে শুধুই গ্যাস থাকায় এখানে  $P=1$ ।
- d) এখানে ঠিক আগের ক্ষেত্রে তুলনায় বাধা একটি বেড়ে গেল। কারণ এখানে  $3 \times$  (গাঢ়ত)  $N_2 \neq$  (গাঢ়ত)  $H_2$  অতএব এখানে  $C=S-R=3-1=2$  এবং  $P=1$
3. কারণ এখানে  $C=1 \therefore P=4$  হলে  $F=C-P+2=1-4+2=-1$  যা অসম্ভব ও অথবান। F-এর সর্বনিম্ন মান হ'ল শূন্য ( $O$ )।

4. স্কুটনাক্ষ ও গলনাকের উক্ততায় যথাক্রমে তরল  $\xrightarrow{\text{gas}}$  গ্যাস ও কঠিন  $\xrightarrow{\text{solid}}$  তরল সাম্যবস্থা থাকে। এই উভয় সাম্যবস্থার ক্ষেত্রেই সিস্টেমে তাপ দেওয়া প্রয়োজন অর্থাৎ  $\Delta H = +ve$ । আবার সাধারণ তরলের ক্ষেত্রে (ভল এর ব্যতিক্রম) উভয় সাম্যবস্থাতেই আয়তনের পরিবর্তন  $\Delta V = V_{\text{solid}} - V_{\text{liquid}} = +ve$ । সূতরাং ক্লাপেরণ সূত্রানুযায়ী  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = +ve$ , অর্থাৎ চাপ বাড়ালে স্কুটনাক্ষ ও গলনাক উভয়েই বাঢ়বে।
- চাপের পরিবর্তনে স্কুটনাক্ষ ও গলনাকের মধ্যে গলনাকের পরিবর্তন হবে বেশী। এর কারণ দুটি সাম্যবস্থায়  $\Delta H/T$  এর মধ্যে যা পার্থক্য, তার তুলনায় দুটি সাম্যবস্থার  $\Delta V$  এর পার্থক্য অনেক বেশী। গ্যাসের মোলার আয়তন কঠিন বা তরলের মোলার আয়তনের তুলনায় প্রায় 1000 গুণ বেশী হওয়ায় প্রথম সাম্যবস্থার তুলনায় দ্বিতীয় সাম্যবস্থার  $\Delta V$  খুব ছোট। ফলে প্রথম সাম্যবস্থার তুলনায় দ্বিতীয় সাম্যবস্থার  $dP/dT$  অনেক বড়। যার অর্থ চাপের পরিবর্তনে স্কুটনাক্ষের তুলনায় গলনাকের পরিবর্তন হবে বেশী। আরো ভালভাবে বিষয়টা বুবতে এই অধ্যায়ের 4.7 অংশ পড়ুন।
5. একটি আবজ্ঞ সিস্টেমে একটি বিশুদ্ধ পদার্থের ক্ষেত্রে  $d\mu = \bar{V}dp - \bar{S}dT$  সূত্রাং  $(\delta\mu/\delta p)_T = \bar{V}$  (4.24) যেখানে  $\bar{V}$  ও  $\bar{S}$  যথাক্রমে পদার্থটির মোলার আয়তন ও এন্টাপি। এখন  $\bar{V}$  সর্বদা ধনাত্মক হওয়ায় (4.24) নম্বর সমীকরণের অর্থ হল নিমিট্ট উক্ততায় চাপ বাড়ালে রাসায়নিক বিভ্রব বাঢ়বে। এখন আবার সর্বদা  $\bar{V}_g > \bar{V}_l$  এবং বেশীরভাগ ক্ষেত্রে  $\bar{V}_g > \bar{V}_s$  হওয়ায় রাসায়নিক বিভ্রবের পরিবর্তনের হার গ্যাসের ক্ষেত্রে সবচেয়ে বেশী, তারপর সাধারণত তরলের এবং তারপরে কঠিনের হ'বে। সূত্রাং বিভিন্ন চাপে  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখ হবে চিত্র (4.2a ও 4.2b) এর মত।
- উচ্চচাপে কঠিনের তুলনায় তরলে  $\mu$  এর পরিবর্তন বেশী হওয়ায় তাদের  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখ অপেক্ষাকৃত কমচাপের  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখের তুলনায় বেশী উক্ততায় পরম্পর হৃদ করবে। ফলে উচ্চচাপ গলনাক্ষ ( $T_g$ ) অপেক্ষাকৃত নিম্নচাপের গলনাক্ষের তুলনায় কিছুটা বেশী হবে। আবার তরলের তুলনায় গ্যাসের মোলার আয়তন প্রায় 1000 গুণ বেশী। এবং অর্থ হলো উচ্চচাপে তরলের তুলনায় গ্যাসে  $\mu$  এর পরিবর্তন অনেক বেশী। ফলে উচ্চচাপে গ্যাসের ও তরলের  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখের অপেক্ষা অনেক বেশী উক্ততায় পরম্পর হৃদ করবে। এবং অর্থ হ'লো উচ্চচাপের স্কুটনাক্ষ( $T_g$ ) অপেক্ষাকৃত কম চাপের স্কুটনাক্ষ( $T_b$ )-এর তুলনায় অনেকটাই বেশী হ'বে। (4.26) নম্বর চিত্রে এটাই দেখান হয়েছে।
6. a) OA ও OC হ'ল যথাক্রমে কঠিন ও তরল  $\text{CO}_2$  এর সাম্য বাস্পচাপ-উক্ততা লেখ। অর্থাৎ যথাক্রমে উর্জগান্স (Sublimation) উক্ততা ও স্কুটনাক্ষ-চাপ লেখ। OB হ'ল  $\text{CO}_2$  এর কঠিন তরল সাম্যবস্থার উক্ততা-চাপ লেখ অর্থাৎ গলনাক্ষ (বা হিমাক্ষ)  $\text{CO}_2$  চাপ লেখ।
- b) O বিন্দুত কঠিন, তরল ও গ্যাস তিনটি দশাই সাম্যবস্থায় আছে। তাই O হ'ল তৈরিবিন্দু। ইহার স্থানাক্ষ ( $5.2 \times 10^5 \text{ Pa}, 216.4 \text{ k}$ )
- c) চিয়ানুয়ারী সিলিণ্ডারের ভেতর গ্যাস ও তরল দশা সাম্যবস্থায় থাকে।
- d) C বিন্দুটি  $\text{CO}_2$  এর সংক্ষ উক্ততা (Critical temperature) কে নির্দেশ করছে। চিয়ানুয়ারী ইহা 304.4K। এই উক্ততার উর্জে অর্থাৎ 304.4K এর ওপরে কোন তরল  $\text{CO}_2$  পাওয়া সম্ভব নয়। চিয়ানুয়ারী এই বিন্দুর স্থানাক্ষ ( $75.41 \times 10^5 \text{ Pa}, 304.4 \text{ k}$ )

- e) 5 অ্যাটোসকেয়ার চাপের নীচে কোন  $\text{CO}_2$  তরল পাওয়া সম্ভব নয়। কারণ এই চাপ তৈরি বিন্দুর চাপ  $5.2 \times 10^5 \text{ Pa} = 5.11 \text{ অ্যাটোসকেয়ার}$  অপেক্ষা কম। এখানে চিহ্নানুযায়ী দেখা যাচ্ছে এই চাপ বা তার কম চাপে কঠিন ও গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$  পাওয়া যেতে পারে কিন্তু তরঙ্গ নয়।
- f) চিত্র থেকে বোধা যাচ্ছে যে  $a(1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}, 100\text{K})$  বিন্দুটি খুব কম উষ্ণতা  $100\text{K}$  ও তাপ  $1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$  বা 1 অ্যাটোসকেয়ারে কঠিন  $\text{CO}_2$  কে নির্দেশ করছে। এখন চাপ হিসেবে  $ab$  রেখা বরাবর উষ্ণতা বাড়িয়ে  $100\text{K}$  থেকে  $250\text{K}$  করলে  $b$  বিন্দুটি পাওয়া যায়। এই বিন্দুটি গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$  এর মধ্যান্তিক একটি বিন্দু। সূত্রাং এখানে প্রথমে  $a$  রেখা বরাবর কঠিনের উষ্ণতা বাড়বে। এরপর  $OA$  রেখার উপর  $a'$  বিন্দুতে কঠিন ও গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$  সাম্যাবস্থার থাকবে। এই  $a'$  বিন্দুর স্থানাঙ্ক ( $1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}, 195\text{K}$ )। অর্থাৎ 1 অ্যাটোসকেয়ারের চাপে ও  $195\text{-K}$  উষ্ণতায় উক্ত কঠিন  $\text{CO}_2$  তার তরপদশা এড়িয়ে সরাসরি উর্ধপাতিত (sublime) হ'বে। এইসময় উষ্ণতা হিসেবে থাকবে। সমস্ত কঠিন  $\text{CO}_2$  গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$  এ রূপান্তরিত হওয়ার পর উষ্ণতা  $a'b$  বরাবর বাড়বে।
- g) এখানে গলনাঙ্ক-চাপ লেখের নথিক/ $\frac{\text{ধনাত্ত্বক}}{\text{ধূৰ্বৃক্ষ}}$  ধনাত্ত্বক ও খুব অধিক হওয়ায় অনেকটা চাপের বৃক্ষিতে খুব সামান্য গলনাঙ্কের বৃদ্ধি হ'বে।
- h) ক্ষেবলমাত্র কঠিন ও গ্যাসীয় দশা সাম্যাবস্থার থাকতে পারে।
- i) চিহ্নানুযায়ী বোধা যায় যে, তরল  $\text{CO}_2$  পেতে গেলে সর্বনিম্ন যে চাপ প্রয়োগ করতে হ'বে তা হ'ল তৈরি বিন্দুর চাপ অর্থাৎ  $5.2 \times 10^5 \text{ Pa} = 5.11 \text{ অ্যাটোসকেয়ার}$ ।
- a) বরফ II থেকে সরাসরি তরল জল পাওয়া সম্ভব নয়। পেতে হবে বরফ I, বরফ II বা বরফ III এর মধ্য দিয়ে।
- b) প্রথমে অর্থাৎ প্রায় 2000 অ্যাটোসকেয়ার চাপ পর্যন্ত বা বরফ I এর অতিঃ পর্যন্ত চাপ বাড়ালে বরফের গলনাঙ্ক কমে ( $\frac{\text{ধূৰ্বৃক্ষ}}{\text{ধনাত্ত্বক}}$ )। কিন্তু 2000 অ্যাটোসকেয়ার চাপের ওপরে তরল জলের সঙ্গে সাম্যাবস্থার থাকে বরফ III বা বরফ V বা বরফ VI বা বরফ VII ইত্যাদি। পরবর্তী পর্যায়ের এই সাম্যাবস্থাগুলিতে যথাজৰ্মে চাপ বাড়ালে বরফের গলনাঙ্ক ক্রমশ বাড়ে ( $\frac{\text{ধূৰ্বৃক্ষ}}{\text{ধনাত্ত্বক}} \text{ বেশী ধনাত্ত্বক}$ )। এর ফলে অতি উচ্চচাপে যথা 25000 অ্যাটোসকেয়ারের (চিত্রে দেখান নেই) অতি চাপে বরফ গলে এমন কি  $373.16\text{K}$  তাপমাত্রার (অর্থাৎ অ্যাটোসকেয়ার চাপে জলের স্ফুটনাঙ্ক)।

বরফ I এতে জলের অণুগুলি পরস্পরের থেকে দূরে থাকে এবং একজো থাকে নাজেদের মধ্যে হাইড্রোজেন বোজক (hydrogen bond) এর মাধ্যমে হাইড্রোজেন বোজকের মাধ্যমে জলের ত্রিমাত্রিক বড়ভূজ গঠনের (3D Hexagonal Structure) ফলে বরফ I এর ক্ষেত্রের অভ্যন্তরে অনেকগুলি ফাঁকা জায়গা থাকে। গলনের ফলে এই ত্রিমাত্রিক গঠনের কিছুটা ভঙ্গপ্রাণ হয়। ফলে তখন জলের অণুগুলি তুলনামূলকভাবে পরস্পরের বেশী কাছে আসতে পারে। তাই নিমিট ভরের বরফের আয়তন এই ভরের তরল জলের তুলনায় বেশী হয়। ফলে ঝ্যাপেরণ সূত্র ( $13.5$ ) অনুসারে  $\frac{\text{ধূৰ্বৃক্ষ}}{\text{ধনাত্ত্বক}}$  ধনাত্ত্বক হয়।

উচ্চচাপে হাইড্রোজেন বোজকগুলির ধরণ এবনভাবে পাল্টে যায় যাতে বরফ ক্ষেত্রের ভেতরের শূন্যস্থান ক্রমশ কমতে থাকে। ফলে  $V_{\text{বরফ}} < V_{\text{জল}}$  হয় এবং ধনাত্ত্বক হয়।

- c) কঠিন তরল সীমাবেধ চাপ বৃক্ষির সাথে কঠিনের গলনাঙ্কের পরিবর্তনকে নির্দেশ করে। এমনি এই সীমাবেধাঙ্কের নতি খুব বেশী যার অর্ধ হলো সামান্য গলনাঙ্ক পরিবর্তনের জন্য প্রচুর বেশী চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন।

#### 4.14.2 সর্বশেষ প্রশ্নাবলির উত্তরমালা (Answers) :

1. i) সঠিক ii) বেঠিক iii) সঠিক iv) বেঠিক v) সঠিক
2. i) বাড়ে ii) প্রথমক্রম (first order) iii) ভিন্ন iv) মেটাস্টেবল / ছয়স্থায়ী / অতিশীতল জলের
3. বাস্পীভবনের ফলে আবক্ষ কুকারের ভেতরের চাপ বাড়ে। ফলে ঝ্যাপেবণ সূত্রানুযায়ী জলের স্ফুটনাকও 373K অপেক্ষা কয়েক ডিগ্রী বাড়ে। এই অধিক উচ্চতায় চাল, ডাল, তরকারী যে কোন খাদ্যবস্তুই তাড়াতাড়ি সেদ্ধ হয়। ফলে রামা সহজ হয়। খোলা পাত্রে জলের স্ফুটনাঙ্ক হলো 373K। এই তাপমাত্রা তাড়াতাড়ি রামার পক্ষে সুবিধাজনক নয়।
4.  $C=2, P=2 \therefore F = C-P+2 = 2$
5. i)  $C=2, P=2 \therefore F = C-P+2 = 2$   
ii)  $C=2, P=2 \therefore F = C-P+2 = 2$   
iii)  $C=2, P=2 \therefore F = C-P+1 = 1$  বেহেতু উক্ত ক্ষবক  
iv)  $C=1, P=2 \therefore F = C-P+2 = 1-2+2=1$
6. a) 4.9 দশাচিহ্নে দুটি ত্রৈখবিল্ড আছে। নিম্ন ত্রৈখবিল্ড (B) তে সাম্যাবস্থায় থাকে গ্যাস He, সাধারণ তরল He I এবং সুপারফ্লুইড He II। আবার উচ্চ ত্রৈখবিল্ড (D) তে সাম্যাবস্থায় থাকে He I, He II ও কঠিন He (hcp)
- b) উক্তায় ক্রমশ বৃক্ষি করে। 1 অ্যাটোস্কেলার চাপে যথাক্রমে He এর সাম্প্রতাইন তরল HeII, সাধারণ তরল He I ও গ্যাসীয় He পাওয়া সম্ভব।
- c) 3K তে চাপ ক্রমশ বাড়ালে আমরা প্রথমে গ্যাস, তারপর তরল He I ও তারপর কঠিন He পাই। কিন্তু এই উক্তায় তরল He II পাওয়া সম্ভব নয়। অপরপক্ষে 10K He এর সর্কট উক্তা ( $T_c=5.2K$ ) র ওপরে হওয়ায় এই উক্তায় শুধু গ্যাসীয় He পাওয়া যাবে। চাপ ব্যথেছ বাড়ালেও এই উক্তায় তরল He পাওয়া সম্ভব নয়।
- d) এই সিস্টেমের উক্তা  $10^4 K$  বা তার নিচে নিয়ে গেলেও  $4_{He}$  এর কঠিন ও গ্যাস দশাস্থায়কে একত্রে সাম্যাবস্থায় দেখা যায় না। এটাই এই সিস্টেমের দশাচিহ্নিটির একটি বৈশিষ্ট্য। দুইটি তরলের উপস্থিতি ও তাদের সংক্রমণকেও সিস্টেমের দশাচিহ্নিটির বৈশিষ্ট্য বলা যেতে পারে।
- e) এর কারণ He পরমাণুগুলি খুব হেট। সুতরাং এমনকি খুব কম উক্তাতেও কঠিনের মধ্যে তার বিস্তৃত বা অবাধভাবে আলোলিত (vibrate) হয় এবং এইভাবে তারা পরম্পরার থেকে দূরে চলে যাব বলে

সাধারণ চাপে খুব উষ্ণতাতেও কঠিন He পাওয়া যায় না। দুটি পরমাণুকে ধরে রাখবার জন্য কখন উষ্ণতায় উচ্চ চাপ প্রয়োগ করলেই তবে কঠিন He পাওয়া সম্ভব।

7. a) সাধারণ চাপে প্যারাফিনের রাসায়নিক বিভব ( $\mu$ ) বনাম উষ্ণতা ( $T$ ) লেখ চিত্র 4.2a এর মতো। কিন্তু ঐ চাপে কর্পুরের ( $\mu$ ) বনাম ( $T$ ) এর ছিল 4.2b এর মতো। দুইটি পদার্থের প্রকৃতিই এর জন্য দার্শন। ফলে 4.05 অংশে বর্ণিত কারণ অনুযায়ী 1 আয়টমোসফেয়ার চাপে প্যারাফিনের গলন ও কর্পুরের উদ্রূপন (sublimation) হয়। অন্যভাবে বলা যায় প্যারাফিনের মত বেশীর ভাগ কঠিনের সংগৃহ বাষ্পচাপ খুবই কম। কিন্তু কিছু কিছু কঠিন বধা কর্পুর আয়টমোসফেয়ার ইত্যাদির ক্ষেত্রে এমনকি সাধারণ উষ্ণতাতেও সংগৃহ বাষ্পচাপ যথেষ্ট বেশী। আবার বাষ্পচাপ উষ্ণতার সঙ্গে সঙ্গে বাড়ে। সূতরাং যদি কোন কঠিনের সংগৃহ বাষ্পচাপ কঠিনের গলনকে পৌছবার আগেই 1 আয়টমোসফেয়ার হয়ে যায়, তবে কঠিনটি উষ্ণতা বাড়ার সাথে প্রথমে তরল না হয়ে সরাসরি বাষ্পে রূপান্বিত হয় অর্থাৎ পদার্থটির উদ্রূপন হয়। সাধারণভাবে বলা যায় যখন সিস্টেমের ত্বেরিহিস্টুর চাপ বহিঃস্থ বায়ুমণ্ডলীয় চাপের থেকে বেশী হয়, তখন উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বহিঃস্থ বায়ুমণ্ডলীয় চাপের সমান হ'য়ে যায়। সূতরাং এইসব পদার্থের উদ্রূপন হয়।
- b) ক্লাপেরণ সমীক্ষণ (4.20) অনুযায়ী চাপ  $P$  কাম উষ্ণতা  $T$  এর লেখের নথি  $\frac{dp}{dT} = \Delta S / \Delta V = \Delta H / T \Delta V$  যেখানে  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ও  $\Delta V$  যথাক্রমে এনথ্যালপি, এনটাপি, ও আয়তনের পরিবর্তন এবং  $T$  হল পরম উষ্ণতা। এখন কঠিন থেকে তরলে রূপান্বিত ঘটনাটি তাপদ্রাহী (endothermic) অর্থাৎ  $\Delta H$  একটি ধনাত্মক রাশি। কিন্তু উপরোক্ত রূপান্বিতে  $\Delta V$  ধনাত্মক বা ঋগাত্মক দুই-ই হ'তে পারে। বরফ I এর বিশেষ ত্বেরিহিক কেসাসিত গঠনের জন্য উপরোক্ত পরিবর্তনে  $\Delta V$  ঋগাত্মক। আবার বেশীরভাগ কঠিনের মতঃ সালফারের ক্ষেত্রে  $\Delta V$  ধনাত্মক। কাজেই  $\frac{m}{T}$  জলের সাধারণ বরফ বা বরফ I এর ক্ষেত্রে ঋগাত্মক কিন্তু  $\beta$  সালফারের অনুরূপ লেখ ধনাত্মক।
- c) কঠিন  $\text{CO}_2$  / শুকনো বরফের উষ্ণতা বাড়ালে তা সরাসরি গ্যাসে পরিণত হয়। কিন্তু নূন / বরফের ক্ষেত্রে উষ্ণতা বাড়ালে নূনের তরল দ্রবণ পাওয়া যায়। ফলে নূন-বরফের তুলনায় শুকনো বরফের ক্ষেত্রে পরিষ্কার করার সুবিধা বেশি।
- d) আয়মোনিয়ার দ্রবণে জ্বাগত  $\text{N}_2$  পাঠালে,  $\text{N}_2$  দ্রবণের ওপর  $\text{NH}_3$  এর আংশিক বাষ্পচাপ কমাবে কিন্তু হেনরীর সূত্র অনুযায়ী  $\frac{m}{x}$ , ঋগক (সমীকরণ 1.38) সূতরাং  $m$  অর্থাৎ দ্রবণে দ্রবীভূত আয়মোনিয়ার পরিমাণ ক্রমশ কমতে থাকবে।
8. a, b ও c এর উত্তর অনুচ্ছেদ 4.11 এ দেখুন।

গঠন :

- 5.1 প্রজ্ঞাবনা, উদ্দেশ্য
- 5.2 দ্বিঅবয়বী সিস্টেমে দশা নিয়মের ব্যবহার
- 5.3 প্রেষণ-অযোগ্য বা ঘনীভূত অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম
  - 5.3.1 প্রেষণ অযোগ্য বা ঘনীভূত সিস্টেমের দশা নিয়ম
  - 5.3.2 তাপীয় বিশ্লেষণ পদ্ধতি
  - 5.3.3 দ্বি অবয়বী ঘনীভূত সিস্টেমের প্রকারভেদ
- 5.4 প্রকার I : কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম
  - 5.4.1 প্রকার IA : কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
  - 5.4.2 প্রকার IB : কঠিনদশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
- 5.5 প্রকার II : কঠিন দশায় নতুন যৌগ উৎপন্নকারী অবয়ব দ্বয়ের সিস্টেম
  - 5.5.1 প্রকার II A : কঠিন দশায় ধৰ্মাযথ গলানাক বিশিষ্ট যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম। উৎপন্ন যৌগ কঠিন ও তরল উভয় দশাতেই স্থায়ী।
  - 5.5.2 প্রকার II B : অধ্যায়থ গলানাক বিশিষ্ট কঠিন যৌগ উৎপন্নকারী তরলদ্বয়ের সিস্টেম। উৎপন্ন যৌগ কঠিন দশায় স্থায়ী তরল দশায় অস্থায়ী।
  - 5.5.3  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  সিস্টেম।
  - 5.5.4 হিমায়ক মিশ্রণ
- 5.6 প্রকার III : তরল ও কঠিন উভয় দশাতেই দ্রবণের ধারাবাহিক প্রেণী সৃষ্টিকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
  - 5.6.1 বিশুল্ক অবয়বদুটির হিমাক দ্বয়ের মাঝামাঝি হিমাক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ যুক্ত অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
  - 5.6.2 সর্বোচ্চ বা চৱম হিমাক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণের সিস্টেম।
  - 5.6.3 সবনিম্ন বা অবম হিমাক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণের সিস্টেম।
- 5.7 প্রকার IV : আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ বিশিষ্ট দ্বিঅবয়ব বা বাইনারি সিস্টেম।
  - 5.7.1 আংশিক মিশ্রণ যোগ্য কঠিন দ্রবণের ইউটেকটিক সিস্টেম।
  - 5.7.2 আংশিক মিশ্রণ যোগ্য কঠিন দ্রবণের পেরিটেকটিক সিস্টেম।
- 5.8 প্রকার V : কঠিন দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং পরম্পরারের মধ্যে যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
- 5.9 অঘনীভূত বা প্রেষণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম
  - 5.9.1 কঠিন-গ্যাস সাম্যাবস্থার দশা নিয়মের প্রয়োগ।

- 5.10 ত্রিঅবয়বী সিস্টেম
- 5.11 সারাংশ
- 5.12 প্রাণিক প্রস্তাবলি
- 5.13 উত্তরমালা
- 5.14 অতিরিক্ত সাহায্যকারী পুস্তকসমূহ

## 5.1 প্রস্তাবনা

আগের অধ্যায়ে (অধ্যায়: 4 এ) দশা-সাম্য-সম্বন্ধে সাধারণ আলোচনা ও কয়েকটি বিশুদ্ধ পদার্থের অর্থাৎ এক অবয়বী সিস্টেমের দশা সামোর বিশেষ আলোচনা হয়েছে। এই অধ্যায়ে আমরা কয়েকটি পদার্থের মিশ্রণের অর্থাৎ দুই বা ততোধিক উপাদান বিশিষ্ট সিস্টেমের দশা সামোর আলোচনা করবো। এইরূপ সিস্টেম ঘনীভৃত ও অপ্রেশণযোগ্য অথবা অঘনীভৃত ও প্রেষণযোগ্য হতে পারে। সিস্টেমে গ্যাস-দশা থাকলে তা অঘনীভৃত ও প্রেষণযোগ্য। কিন্তু তাতে উক্ত দশা অনুপস্থিত হ'লে চাপের প্রভাবে সিস্টেমের আয়তনের পরিবর্তন থুবই সামান্য। তাই এরপ সিস্টেমকে ঘনীভৃত ও অপ্রেশণযোগ্য বলা হয়। সিস্টেমে দুটি ও তিনটি উপাদান থাকলে তারা যথাক্রমে দ্বি-অবয়বী বা বাইনারি (binary) ও ত্রি-অবয়বী বা ট্রাইনারি সিস্টেম হিসাবে পরিচিত। আমরা এখানে প্রথমে ঘনীভৃত ও অপ্রেশণযোগ্য সিস্টেমের বিভিন্ন প্রকার (I-V) নিয়ে আলোচনা করবো। এরপর অঘনীভৃত ও প্রেষণযোগ্য সিস্টেমের কয়েকটি প্রকার নিয়ে আলোচনা হবে।

যে কোন সিস্টেমের ন্যূনতম দশা সংখ্যা (P) এক (1) হওয়ায় যে কোন বহু উপাদান বিশিষ্ট সিস্টেমের সর্বোচ্চ স্বাতন্ত্র্যমাত্রায়,  $F=C-1+2 = C+1 \dots (5.1)$ । সুতরাং দ্বি বা ত্রি অবয়বী সিস্টেমে সর্বোচ্চ স্বাতন্ত্র্যমাত্রা যথাক্রমে 3 ও 4। তাই এখানে সিস্টেমটিকে বুঝতে শুধুমাত্র দ্বিমাত্রার কাগজ বা ল্যাকবোর্ডেই যথেষ্ট নয়। এ সবক্ষেত্রে সিস্টেমটিকে উপস্থাপিত ও অনুধাবন করতে বিশেষ ব্যবস্থা ও পদ্ধতি (special arrangement & technique) গ্রহণ করা প্রয়োজন। পরবর্তী পর্যায়ে এই সমস্ত বিষয়ও তাই আলোচনায় আসবে।

### উদ্দেশ্য

এই অধ্যায় পাঠ করলে আপনি

- দশা-সাম্য সম্বন্ধে একটি সামগ্রিক ধারণা পাবেন।
- দশা-সাম্য নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতি জানতে পারবেন।
- সরল ইউটেকনিক সিস্টেম কাকে বলে জানতে পারবেন।
- কখন অবয়বদ্বয় তাদের তরঙ্গ দ্রবণ থেকে কঠিন যৌগ উৎপন্ন করে, তা জানতে পারবেন।
- যথাযথ ও অবয়বাত্মক গলনাক্ষ বিশিষ্ট যৌগ কাকে বলে, জানতে পারবেন।
- কখন তরঙ্গ দ্রবণ থেকে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায় - তা জানতে পারবেন।
- কখন তরঙ্গ দ্রবণ থেকে আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায় - তা জানতে পারবেন।
- দ্বিঅবয়বী কঠিন-গ্যাস সিস্টেম সম্বন্ধে ধারণা করতে পারবেন।

## 5.2 ଦ୍ଵୀ-ଅବସ୍ଥା ସିସ୍ଟେମେ ଦଶା ନିୟମେର ବ୍ୟବହାର (Application of phase rule to two-component systems)

ଦ୍ଵି-ଅବସ୍ୟକ ବା ବାଇନାରି ସିସ୍ଟେମେ କେବଳମାତ୍ର ଏକଟି ଦଶା ବର୍ତ୍ତମାନ ହଲେ ଦଶାନିୟମାନ୍ୟାମୀ  
 $F = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3 \dots (5.2)$  ସୁତରାଂ ଏକପ ସିସ୍ଟେମକେ ସୁଧାରିତ କରିବାକୁ ପାଇଁ ଏକଟି ପରିବର୍ତ୍ତନ ପାଇଁ ଆବଶ୍ୟକ  
 (variables) ଉଲ୍ଲଙ୍ଘନ କରିବାକୁ ପାଇଁ ପ୍ରୋଗ୍ରାମ ପାଇଁ ପରିବର୍ତ୍ତନ କରିବାକୁ ପାଇଁ ଆବଶ୍ୟକ  
 (variables) ଉଲ୍ଲଙ୍ଘନ କରିବାକୁ ପାଇଁ ପରିବର୍ତ୍ତନ କରିବାକୁ ପାଇଁ ଆବଶ୍ୟକ ହେବାରେ  
 ପ୍ରଥମ ଓ ଉଚ୍ଚତା ସମ୍ବନ୍ଧରେ ଏକଟି ତ୍ରିମାତ୍ରିକ ବନ୍ଧୁରାପ ତୈରି କରିଲେ ଅଥବା ତିନଟି ସ୍ଵନିର୍ଭର ଅନ୍ତରେ (three independent  
 co-ordinate axes) ମଧ୍ୟେ ଦଶାଚିତ୍ରାଟି ଆଂକଳେ । ଯେହେତୁ ଏକପ ଏକଟି ତ୍ରିମାତ୍ରିକ (three dimensional) ବନ୍ଧୁରାପ ତୈରି  
 କରିବା ବା ଏକଟି ଦଶାଚିତ୍ର ଆଂକଳ ଓ ବୋଲା ଅପେକ୍ଷାକୃତ ଶକ୍ତ କାଜ, ସାଧାରଣତ ତିନଟିର ମଧ୍ୟେ ଏକଟି ସଚଲରାଶିକେ ପ୍ରତିବନ୍ଦ ବେଳେ  
 ଦଶାଚିତ୍ରାଟିକେ ଦିମାତ୍ରିକ କରେ ଦଶାଚିତ୍ରର ଅକ୍ଷନ ଓ ବିଷୟଟିର ଅନୁଧାବନ ସହଜ କରା ହେଁ । କିନ୍ତୁ ଏକଟି ସଚଲରାଶିକେ ପ୍ରତିବନ୍ଦ  
 ରାଖିଲେ ଏକତ୍ରେ କଠିନ ତରଳ ଗ୍ୟାସ ସିସ୍ଟେମେର ଦଶାଚିତ୍ର ପାଞ୍ଚାମ୍ବା ପ୍ରାୟ ଅସମ୍ଭବ । ତାଇ ଏକପକ୍ଷେ ଦଶାଚିତ୍ରର ଅଭ୍ୟାସ ହୁଲେ  
 କଠିନ-ତରଳ-ଗ୍ୟାସ ସିସ୍ଟେମ ଏକତ୍ରେ ବୋଲାବାର ଚେଷ୍ଟା ନା କରେ ତରଳ-ଗ୍ୟାସ, ତରଳ-ତରଳ, କଠିନ-ତରଳ ଏବଂ କଠିନ-ଗ୍ୟାସ  
 ସାମ୍ଯାବହ୍ନ ଆଲାଦା ଆଲାଦାଭାବେ ବୋଲାବାର ଚେଷ୍ଟା କରା । ଏହି ଅଂଶେ ଆଫରା ପ୍ରଥମେ କଠିନ-ତରଳ ସାମ୍ଯାବହ୍ନର ପ୍ରତି ମନୋଯୋଗ  
 ଦେବ । ତରଳ-ତରଳ ଓ ତରଳ-ଗ୍ୟାସ ସିସ୍ଟେମର ଆଲୋଚନା ଆଗେଇ 1-3 ଅଧ୍ୟାୟେ ହେବେ । ତରୁଂ ଦଶା ନିଯମର ଆଲୋକେ  
 ତାଦେର କିନ୍ତୁ ପୁନାବୋଲୋଚନା ହ'ବେ । କଠିନ-ଗ୍ୟାସ ସାମ୍ଯାବହ୍ନ ପଡ଼ା ହ'ବେ ଏହି ଅଧ୍ୟାୟେର ଶେଷ ଅଂଶ । ଦ୍ଵି-ଅବସ୍ୟକ ବା ବାଇନାରି  
 ସିସ୍ଟେମକେ ଦୁଇ ଭାଗେ ବିଭଜନ କରା ଯାଏ । ଏକଟି ସମୀକୃତ ବା ପ୍ରେଷଣ-ଅଯୋଗ୍ୟ ସିସ୍ଟେମ (condensed or incompressible  
 system) । ଅପରାଟି ଅଘନୀଭୂତ ବା ପ୍ରେଷଣ-ଯୋଗ୍ୟ ସିସ୍ଟେମ (non-condensed or compressible system) ।

ଯି ଅବରୁଦ୍ଧି ବା ସାଇନ୍‌ରୀ ସିସ୍ଟେମ ଦ୍ୱାରା ନିର୍ଣ୍ଣୟ :  $F = C - P + 2 = 2 - P + 2 = 4 - P \dots \dots (5.3)$   
 ଏକଟି ଚଲରାଶି ସ୍ଥା ତାପକେ ଝୁକ୍ ଥାବେ  $F = F - 1 - 3 - P \quad (5.4)$

একটি চলমাণি বর্থা চাপকে ক্রমবর্ক ধরলে  $F' = F - 1 = 3 \cdot P$  (৫.৪)

ବିଅବୟବୀ ସମ୍ପର୍କତ ବା ପ୍ରେଷଥ ଅନ୍ତୋଗ ସିଟେମ୍ : ଏଇ  
ସିଟେମ୍ ଯାଃ ନା ଧ୍ୟାକାର ଏଥାନେ ଚାଶେ ପ୍ରଭାବ ସାମାନ୍ୟ ।  
ତାଇ ଦ୍ୱାନିଯୁଗ :  $F^1 = 3-P$ , ..... (5.4)

[View Details](#)

কঠিন - কঠিন	তরল-তরল	কঠিন-তরল
সিস্টেম	সিস্টেম	সিস্টেম
(এই অংশে কঠিন বা তরল বলতে একাধিক কঠিন বা তরল ও তরল পার)		

বিঅবস্থাৰ অঘনীভূত বা প্ৰেষণযোগ্য সিস্টেম। এই  
সিস্টেমে গ্যাস ধৰক চাপেৰ প্ৰভাৱ যথেষ্ট। তাই

$$\text{अक्षरता समीकरण : } F = 4 \cdot P \dots (5.3)$$

কঠিন-গ্যাস সিস্টেম  
এই অধ্যায়ের শেষে  
আলোচনা হ'বে  
E-2 (E-E)

কঠিন-ভয়ল-গ্যাস  
সিস্টেম  
 $F = 4-3 = 1$   
(৫, ৬)

সম্পূর্ণ বিশ্রামযোগ্য	আধিক বিশ্রামযোগ্য উভয়জোড়	বিশ্রাম-অব্যোগ্য
উভয়জোড় ও	ও তাদের গ্যাস-বিশ্রাম ধরন,	উভয়জোড় ও তাদের
তাদের গ্যাস বিশ্রাম	উভয়জোড় সম্পূর্ণভাবে বিশ্রামিত	গ্যাস বিশ্রাম
$F=4-2-2 \dots (5.7)$	উভন F=2 এবং $F'=1$	$F=4-3-1$
সপ্ত ধ্রুক রাখলে	ধরন উভন ধ্রুক দৃষ্টি	এবং
বা তার প্রতিব	অনুবন্ধ প্রক্রিয়া করে,	$F' = F - 1$
অস্থায় করলে	উভন $F=1, F'=0 \dots (5.8)$	$= 0 \dots (5.9)$
$F' = F - 1$		

### **5.3 প্রেষণ - অযোগ্য বা ঘনীভূত অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম : (Incompressible or condensed system)**

কঠিন ও তরল প্রেষণ-অযোগ্য হওয়ায় অর্থাৎ চাপের পরিবর্তনে এদের আয়তনের বা আয়তন-নির্ভর ধর্মের প্রায় কোন পরিবর্তন না হওয়ায় এদের সমস্যায় গঠিত সিস্টেমকে প্রেষণ অযোগ্য বা ঘনীভূত সিস্টেম (incompressible or condensed) বলে। এরূপ সিস্টেমে বাস্পদশা অনুপস্থিত ধরা হয় এবং চাপের অর্থ পরিবর্তনে সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না বলে মনে করা হয়। প্রেষণ যোগ্য দশায় গ্যাস বা বাস্প অনুপস্থিত ধরা হয় বলেই এদেরকে ঘনীভূত সিস্টেম বলে। সাধারণত 1 অ্যাটমোস্ফেয়ার বায়ুচাপে কঠিন-তরল ঘনীভূত সিস্টেমের সাম্যাবস্থা মাপা হয়।

#### **5.3.1 প্রেষণ অযোগ্য বা ঘনীভূত সিস্টেমের দশানিয়ম :-**

চাপের অর্থ পরিবর্তনে এইরূপ সিস্টেম অপেক্ষাকৃত কম সুবেদী (sensitive) হওয়ায় চাপকে এক্ষেত্রে ছির ধরা যায়। প্রকৃত পরীক্ষায় উপাদানগুলিকে এক্ষেত্রে বায়ুমন্ডলে খোলা রাখা হয়। কাজেই এরূপ সিস্টেমের ক্ষেত্রে বহি:চাপ ছির থাকায় দশা নিয়মে একটি অতিরিক্ত নিষেধ (restriction) প্রযুক্ত হয়। ফলে এক্ষেত্রে দশা নিয়মের বিশেষ ক্লাপ দাঁড়ায় :  $F^1 = C-P+1 \dots (5.10)$

সমীকরণ 5.10 কে ঘনীভূত সিস্টেমের জন্য দশানিয়ম বলা যেতে পারে। এখন দ্বি অবয়বী সিস্টেমের ক্ষেত্রে  $C=2$ । সুতরাং  $F^1 = 2-P+1 = 3-P \dots (5.11)$

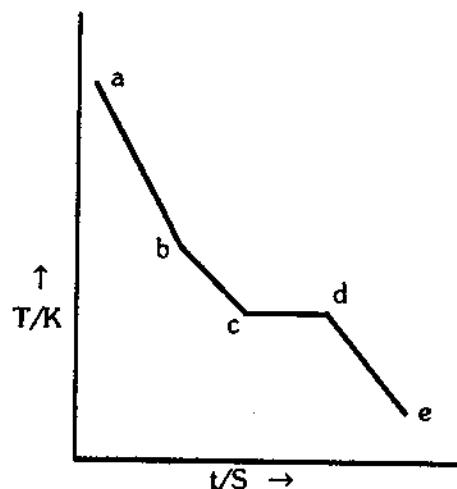
সুতরাং সিস্টেমের এক, দুই বা তিন দশার সহাবস্থানের ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার স্বাতন্ত্র্যমান  $F^1$  হবে যথাক্রমে 2, 1 এবং 0। কাজেই উক্ততা ও গাঢ়ত্ব দুটি সচল রাশিই সমগ্র সাম্যাবস্থা অনুধারণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্ঞীয়। এইজন্য কঠিন-তরল সামোর ক্ষেত্রে সাধারণত উক্ততা-গাঢ়ত্ব বা উক্ততা-সংযুক্তি লেখ আঁকা হয়। এজন্য সাম্যাবস্থায় কঠিন ও তরল উভয় দশাতেই প্রতিটি উপাদানের গাঢ়ত্ব বা পরিমাণ নির্ণয় করা হয়। সাধারণত তাপীয় বিশ্লেষণ (Thermal analysis) বা দ্রাবণা পরিমাপন দ্বারা এই কাজ সম্পন্ন করা হয়।

ঘনীভূত সিস্টেমে দশা সামোর অনুধাবন অনিদিষ্টভাবে (arbitrarily)। অ্যাটমোস্ফেয়ার ছির বায়ুচাপে করা হয় বলে, এটা সর্বদা মনে রাখা দরকার যে গৃহীত ছির বায়ুচাপ (=1 অ্যাটমোস্ফেয়ার) বেশিরভাগ ক্ষেত্রেই সিস্টেমের সাম্য বাস্পচাপ নয়। সুতরাং সিস্টেমটি সামগ্রিকভাবে প্রকৃত সাম্যাবস্থায় (true equilibrium) থাকে না। কিন্তু ঘনীভূত সিস্টেমে সাধারণত চাপের প্রভাব খুব সামান্য বলে। 1 অ্যাটমোস্ফেয়ার ছির চাপে মাপা দশা-সামোর ধর্মগুলি, সিস্টেমের সাম্য বাস্পচাপে মাপা দশা-সামোর ধর্মগুলি থেকে খুবই সামান্য তফাতের হয়।

#### **5.3.2 তাপীয় বিশ্লেষণ (Thermal analysis)**

কঠিন তরল সাম্যাবস্থা বুঝতে তাপীয় বিশ্লেষণ একটি সহজ প্রচলিত পদ্ধতি। এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন সংযুক্তির কঠিন মিশ্রণকে আলাদাভাবে তাদের গলনাক্ষের ওপর উক্তগু করা হয়। তারপর গলিত তরলমিশ্রণকে আন্তে আন্তে ঠান্ডা করা হয় এবং বিভিন্ন সময়ে উক্ততা মাপা হয়। এরপর একটি সমতল ক্ষেত্রে উক্ততা বনাম সময়ে লেখ এঁকে শীতলীকরণ

(cooling) লেখ তৈরী করা হয়। এই লেখের কোন ছন্দপতন বা বিযুক্তি (break) কোন একটি কঠিনের কঠিনীভবন বা কেলাস ভবনকে নির্দেশ করে। 4.07.2 অংশে একটি বিশুদ্ধ পদার্থের তাপীয় বিশ্লেষণ পদ্ধতির মাধ্যমে দশাচিহ্ন অঙ্কন সম্মত বলা হয়েছে। যেখানে একটি বিশুদ্ধ পদার্থকে গলিত অবস্থায় নিয়ে ঠাণ্ডা করতে থাকলে, উক্ত ক্রমশ কথে গলনাকে এসে কঠিনীভবন শুরু হয় এবং যতক্ষণ না কঠিনীভবন শেষ হয়, ততক্ষণ সিস্টেমের উক্ততা হিসেবে থাকে। সম্পূর্ণ কঠিনীভবনের পর কঠিনের উক্ততা আবার সময়ের সাথে কমতে থাকে (চিত্র 4.4)। এই লেখের সময়ের সাথে সমান্তরাল অনুভূমিক (horizontal) অংশ বা হল্ট (halt) হিসেবে উক্ততর একটি কঠিনের পৃথকীকরণের সাক্ষা দেয়। এক অবস্থারের ক্ষেত্রে এর বাব্দা ই'ল যেহেতু এখানে  $C=1$  এবং  $P=2$  এবং চাপ বাযুমণ্ডলীয় হিসেবে তাপ, সূতরাং দশাসামূহের নিয়মানুসারী  $F^1 = C-P+1 = 1-2+1 = 0$  অতএব এখানে সংযুক্তি ও উক্ততা উভয়ই নির্দিষ্ট।



চিত্র 5.1 : বিঅবস্থী সিস্টেমের শীতলীকরণ লেখ b-বিযুক্তি ও cd সাময়িক বিরতি বা 'হল্ট'কে নির্দেশ করে। T ও t যথাক্রমে উক্ততা ও সময়কে বোঝায়। (K=Kelvin), (s=second)।

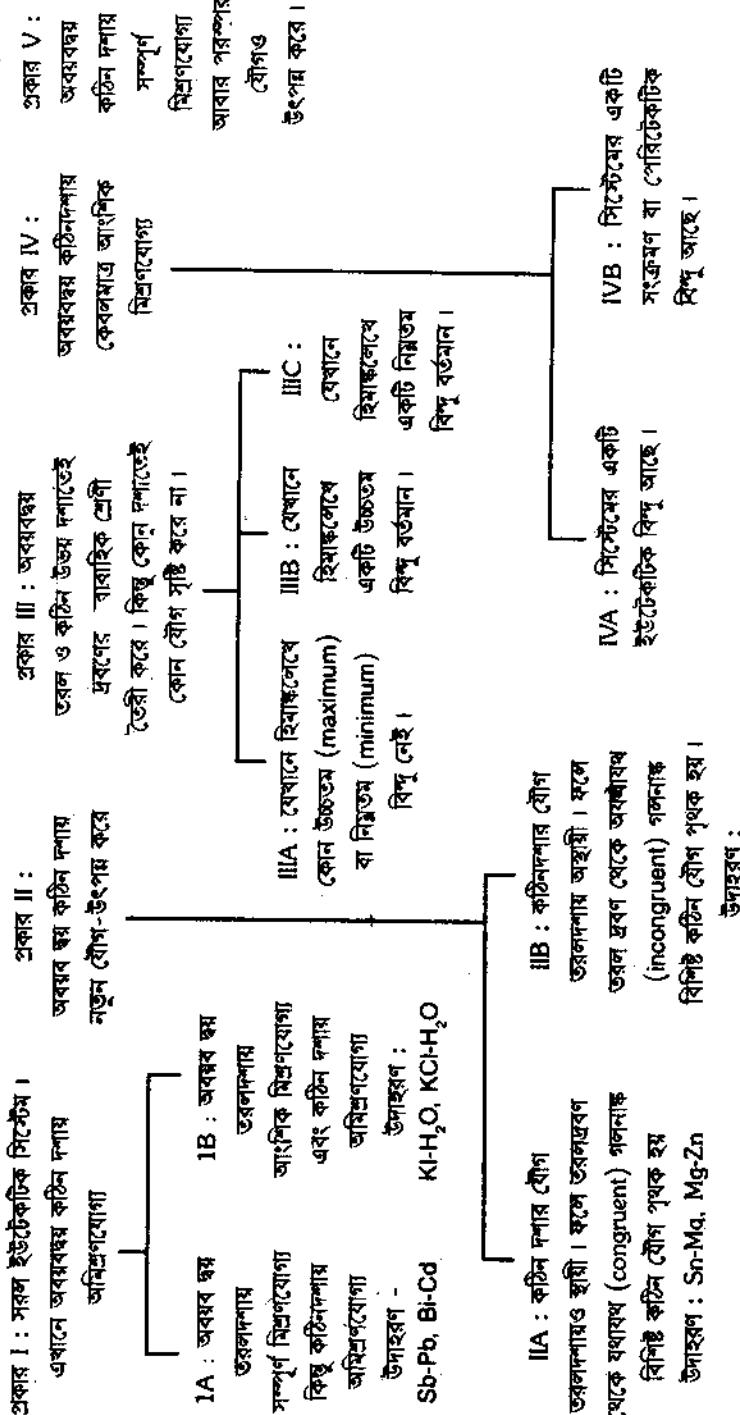
এখানে চিত্র 5.1 এতে দুই সংষ্টকের একটি কাজলিক কিন্তু প্রতিনিধিত্বনির্মাণ শীতলীকরণ চিত্রাঙ্কলেখ দেখান হয়েছে। এর ab অংশ একটি তরলের স্থাতাবিক শীতলীকরণকে নির্দেশ করে। মিশ্রণে যে অবয়ব বা সংষ্টকের পরিমাণ অপেক্ষাকৃতভাবে বেশি, প্রথম বোধবিন্দু b তে সেই উপাদান কেলাসাকারে পৃথক হতে শুরু করে। ফলে মিশ্রণের হিসাব কমতে থাকে যতক্ষণ না মিশ্রণটি C বিন্দুতে পৌঁছে একটি নির্দিষ্ট সংযুক্তি পায়। এর অর্থ ই'ল অনুভূমিক অংশ cd দুটি সংষ্টকের নির্দিষ্ট সংযুক্তির কেন এক বিতীয় কঠিনের কঠিনীভবনকে নির্দেশ করে। এখানে উক্ততা সাময়িকভাবে থেমে থাকে অর্থাৎ 'হল্ট' অবস্থায় থাকে - যতক্ষণ না d বিন্দুতে শেষ বিন্দু পর্যন্ত তরল কঠিনে পরিণত হয়। এরপর dc অংশে কঠিন মিশ্রণের উক্ততা কমতে থাকে অর্থাৎ de ই'ল কঠিন মিশ্রণের শীতলীকরণ লেখ। এখানে cd অনুভূমিক অংশ একটি বিতীয় কঠিনের পৃথকীভবনের সাক্ষা দেয়। অর্থাৎ এখানে  $P=3$ । আবার এক্ষেত্রে  $C=2$  ও চাপ বাযুমণ্ডলীয় হিসেবে তাপ হওয়ার দশা নিয়মানুসারী cd অংশে  $F^1 = C-P+1 = 2-3+1 = 0$ । সেই জন্যেই cd অংশে সংযুক্তি ও উক্ততা প্রদর্শক। এখানে উল্লেখ্য হে শীতলীকরণ লেখের বিযুক্তি বিন্দুগুলি ও 'হল্ট' এর উক্ততাকে ব্যবহার করে কঠিন-তরল সিস্টেমের দশাচিহ্ন আঁকা হয়। আমরা প্রথমে সরল ইউটেকটিক সিস্টেমে এবং ব্যবহার দেখবো।

### 5.3.3 বি অবয়বী ঘনীভূত সিস্টেমের প্রকারভেদ (Types of two-component condensed system)

তরল অবয়ব বা সংযুক্ত দ্বয়ের পারম্পরিক প্রাচীতা এবং তরলদম্বা থেকে পৃথক্কৃত কর্তৃতের প্রক্রিয়া ও তাদের পারম্পরিক ধারাগত উপর নির্ভর করে কঠিন-তরল দম্বাবিশিষ্ট অবয়বী সিস্টেমসমূহকে পাঁচ প্রকারে ভাগ করা যায় : এই প্রকারগুলিকে আবার আরো কর্মকৃতি ভাবে পুরোয় ভাগ করা সম্ভব।

বিজ্ঞ প্রকার ছি অবয়বী ঘনীভূত সিস্টেম ও তাদের ভাগাভাগিকে নীচে দেওয়া হ'ল :

বাইনারি ঘনীভূত সিস্টেম (অবয়ব দ্বয় তরল দম্ব বিশ্লেষণের)



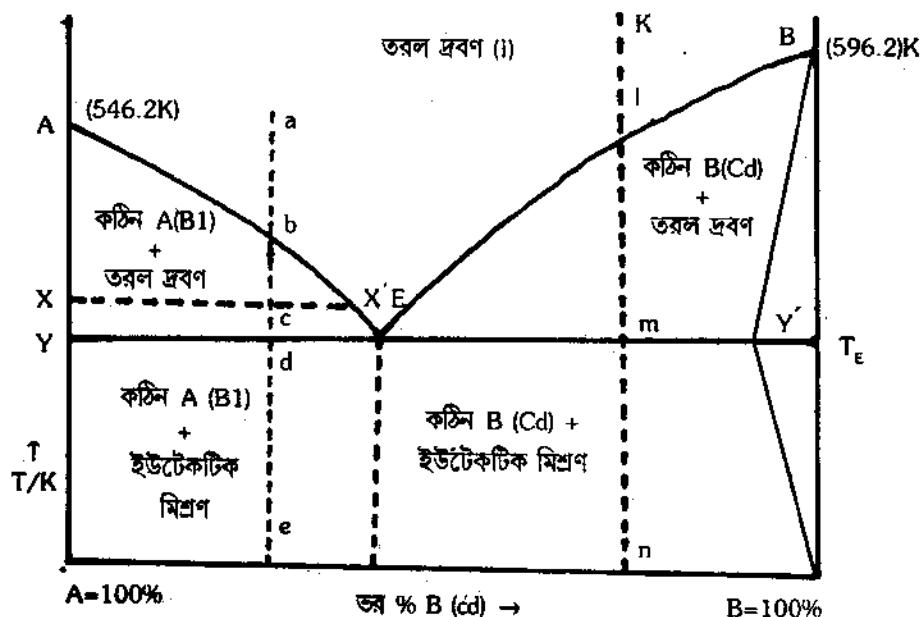
## 5.4 প্রকার I : কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরলদশায় সম্পূর্ণ বা আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়ব ধয়ের সিস্টেম বা সরল ইউটেকটিক সিস্টেম

এই ধরনের বাইনারি সিস্টেমে অবয়বদ্বয় তরল দশায় সকল অনুপাতে সম্পূর্ণ বা আংশিক মিশ্রণযোগ্য কিন্তু কঠিনদশায় অমিশ্রণযোগ্য এবং তারা কোন দশাতেই নিজেদের মধ্যে কোন যৌগ গঠন করে না। কাজেই এই ধরনের সিস্টেমে গ্যাসীয় দশার কথা বাদ দিলে সর্বাপেক্ষা তিনটি দশা একত্রে সহাবস্থান করতে পারে। এগুলি হ'ল দুটি কঠিন ও একটি মিশ্র তরল দশা। কাজেই একপ অবস্থায়  $P = 3$ ; এখানে অবয়ব সংখ্যা  $C=2$ ; অতএব চাপ প্রবক্ত হওয়ায় দশা নিয়মানুযায়ী স্বাতন্ত্র্যমাত্রা  $F^{\prime} = C-P+1=2-3+1=0$  সুতরাং চাপ প্রবক্ত ধার্থালৈ একপ অবস্থায় সিস্টেমের অন্যান্য চলরাশি যথা উষ্ণতা বা সংযুক্তি ও প্রবক্ত হয়। কাজেই সিস্টেমের উষ্ণতা-সংযুক্তি লেখের একটি বিন্দু দ্বারাই সিস্টেমের এই অবস্থাকে বোঝান যায়। এই বিন্দুকে ইউটেকটিক বিন্দু এবং এই ধরনের সিস্টেমকে সরল ইউটেকটিক সিস্টেম বলে। এই ধরনের সিস্টেম দুই প্রকার। যথা

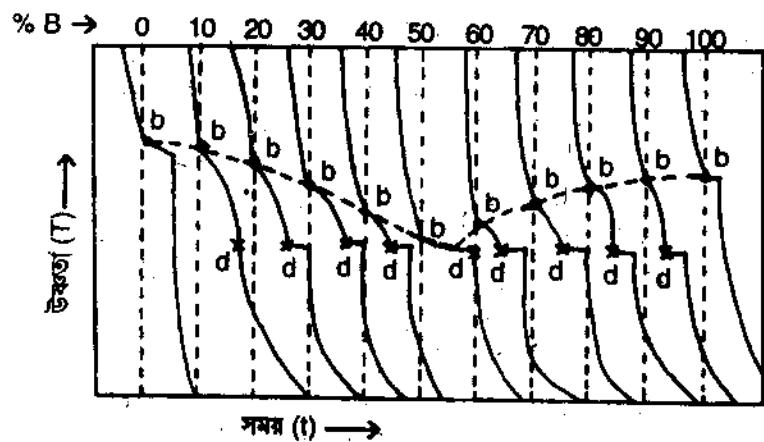
IA : যেখানে অবয়ব ধয় কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় সকল অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য।

IB : যেখানে অবয়বদ্বয় কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরলদশায় কেবলমাত্র আংশিক মিশ্রণযোগ্য।

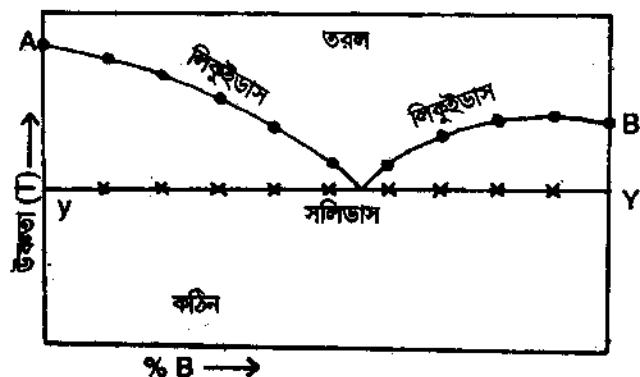
আসুন এই দুটি সিস্টেম আলাদা আলাদা করে একটু গভীরভাবে আমরা আলোচনা করি।



চিত্র 5.2



চিত্র 5.2a



চিত্র 5.2b

#### 5.4.1 প্রকার IA : কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম

এখানে অবয়বদ্বয় কঠিন দশায় অমিশ্রণ যোগ্য কিন্তু তরলদশায় সকল অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য।

এই প্রকার সিস্টেমের দশাচিত্র চিত্র 5.2-তে দেখান হয়েছে। বিসমাথ (Bi), ক্যাডমিয়াম (Cd), বা আস্টিমনি (Sb), দত্তা (Pb) এই ধরনের সিস্টেম সৃষ্টি করে।

Bi ও Cd এর হিমাক্ষ যথাক্রমে A ও B বিন্দু দ্বারা দেখান হয়েছে। AE লেখ বিভিন্ন উষ্ণতায় Cd-তরলে Bi-এর সংপৃক্ত দ্রবণের সংযুক্তি প্রকাশ করে। অনুরূপভাবে BE লেখ Bi-তরলে Cd-এর সংপৃক্ত দ্রবণের সংযুক্তি প্রকাশ করে। অন্যভাবে বলা যায় AE লেখ যে দ্রবণ ঠাণ্ডা করলে কঠিন Bi পাওয়া যায়, সেই দ্রবণের বিভিন্ন সংযুক্তিতে হিমাক্ষ বিন্দুগুলিকে প্রকাশ করে। অনুরূপভাবে BE লেখ কঠিন Cd প্রদানকারী দ্রবণের বিভিন্ন সংযুক্তিতে প্রাপ্ত বিভিন্ন হিমাক্ষ, বিন্দুগুলিকে নির্দেশ করে। AEB-এর ওপরে যখন দুটি অবয়বের কোন তরল মিশ্রণটিকে ঠাণ্ডা করা হয়; সিস্টেম একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এলে তরল মিশ্রণ থেকে কঠিন কেলাসিত বা অধিক্ষিপ্ত হতে থাকে। এই উষ্ণতাকে তরলের হিমাক্ষ বলে। এই উষ্ণতায় সিস্টেমে সাধারণত দুটি দশা বর্তমান থাকে যথা তরল ও কঠিন কারণ এই উষ্ণতায় বাস্পের পরিমাণ ও তার চাপ এতই কম যে তাকে প্রায় অগ্রহ্য করা যায়। যেহেতু সিস্টেমে  $C=2$  এবং সাধারণত  $P = 2$  (কঠিন ও তরল)। সূতরাং কঠিন-তরল সাম্যবস্থার সিস্টেমে স্থাতন্ত্রিকারা  $F = C-P+2 = 2-2+2 = 2$  এর ঘর্থে চাপকে সাধারণত অনিদিষ্টভাবে (arbitrarily) ফ্রিক রাখা হয়। সূতরাং একপ ঘনীভূত সিস্টেম  $F^1 = F-1 = 2-1 = 1$ । অর্থাৎ একপ ঘনীভূত সিস্টেম একচেল (univariant)। সূতরাং উষ্ণতা অথবা তরলমিশ্রণের সংযুক্তি যে কোন একটাই সিস্টেমকে বাস্থা করতে যথেষ্ট। অপর কথায় একপ সিস্টেমে প্রতোক তরল মিশ্রণের জন্য একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতা থাকে, যেখানে তরল মিশ্রণ কোন একটি কঠিন অবয়বের সাথে সাম্যবস্থায় থাকে। এই উষ্ণতাটি হল তরল মিশ্রণের হিমাক্ষ (freezing temperature)। যদি একটি বিশুদ্ধ অবয়ব A থেকে আর একটি বিশুদ্ধ অবয়ব B পর্যন্ত বিভিন্ন সংযুক্তির তরল মিশ্রণের বিভিন্ন নির্ণয় করে তাদের তরলের সংযুক্তির সাথে প্লট করা বা লেখ তৈরী করা হয়, তবে চিত্রাকলেখ 5.2 এর মত দুটি লেখ AE ও BE পাওয়া যায়। A ও B বিন্দু দুটি বিশুদ্ধ অবয়ব দ্বয়ের হিমাক্ষ বিন্দু। A তে B যোগ করলে মিশ্রণের হিমাক্ষ AE বরাবর করে। একইভাবে B তে A যোগ করলে হিমাক্ষ BE বরাবর করে। হিমাক্ষের ওপর দ্রবীভূত পদার্থের প্রভাব সম্মতে এর আগে আমরা অধ্যায় 3 তে পড়েছি। যদি A ও B পরস্পরে আদর্শ দ্রবণ তৈরী করে তবে আমরা 3.2.1 সমীকরণ থেকে গাঢ় দ্রবণের ক্ষেত্রে হিমাক্ষ অবনমনের তাত্ত্বিক সূত্র থেকে AE ও BE রেখার নতিও বার করতে পারি।

যখন A ও E এর ঘর্থে A-সমৃক্ত তরলমিশ্রণকে ঠাণ্ডা করা হয়, কঠিন A অধিক্ষিপ্ত হয়। আবার B-ও E এর ঘর্থে B সমৃক্ত তরলমিশ্রণকে ঠাণ্ডা করলে B অধিক্ষিপ্ত হয়। সূতরাং AE ও BE রেখাদ্বয় যথাক্রমে কঠিন A ও B এর সাথে সাম্যবস্থায় থাকা বিভিন্ন তরলমিশ্রণের সংযুক্তি নির্ধারণকারী উষ্ণতাকে নির্দেশ করে, AE ও BE রেখাদ্বয় E বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। সূতরাং এই বিন্দুতে উভয় কঠিন অর্থাৎ A ও B-তরলের সাথে সাম্যবস্থায় থাকে। কাজেই E বিন্দুতে  $P=3$ ,  $C=2$  অতএব  $F = C-P + 2 = 2-3+2 = 1$ । চাপ ফ্রিক রাখলে  $F^1 = F-1 = 0$ । সাধারণত খোলা বায়ুমণ্ডলীয় চাপে এই পরীক্ষা করা হয়। সূতরাং নির্দিষ্ট বায়ুমণ্ডলীয় চাপে কেবলমাত্র একটি উষ্ণতাতেই তরল উভয় কঠিনের সাথে সাম্যবস্থায় থাকে। এখন সিস্টেমের এটা সর্বনিম্ন উষ্ণতা যাতে A ও B তরলমিশ্রণের সাথে A ও B কঠিন পাওয়া সম্ভব। সূতরাং এটি কঠিন A ও B এর মিশ্রণের সর্বনিম্ন হিমাক্ষ গলনাক্ষ। সিস্টেমে তরল দশার উপস্থিতি বা অস্তিত্বের এই সর্বনিম্ন উষ্ণতাকে ইউটেক্টিক উষ্ণতা বলে (eutectic temperature)।

### বেজগুলির দশাচরিত্ব

এখন 5.2 নম্বর চিত্রের বিভিন্ন ক্ষেত্রগুলির দশাচরিত্ব সম্বন্ধে আলোচনা করা যাক। AEB লেখের ওপরের অংশে উষ্ণতা যে কোন মিশ্রণের গলনাক্ষের থেকে বেশি। সূতরাং এখানে কেবলমাত্র দুটি সংঘটনের তরলমিশ্রণ বর্তমান থাকে। অতএব এখানে  $P=1$ ; আবার সিস্টেমটি বাইনারি বলে  $C=2$ । অতএব এইক্ষেত্রে  $F=C-P+2=2-1+2=3$ ।

এর মধ্যে চাপ প্রবক অর্থাৎ  $F^1 = F - 1 = 3 - 1 = 2$ । সুতরাং স্বাতন্ত্র্য ধারা এই দুই হওয়ায় কোন বিন্দুকে বাধ্য বা এই ক্ষেত্রে সংজ্ঞাভুক্ত (define) করতে উচ্ছিতা ও সংযুক্তি - দুটি চলরাশিই অবশ্য উল্লেখের প্রয়োজন। এই সিদ্ধান্ত অঙ্গিত সেখ 5.2। এর সাথেও সামঞ্জস্যপূর্ণ কারণ একটি বিন্দুকে সংজ্ঞাভুক্ত (define) করতে দুটো অক্ষের পরিপ্রেক্ষিতে একটি স্থানাঙ্কের প্রয়োজন হয়। E বিন্দুর মধ্যে দিয়ে টানা  $YEY'$  সরলরেখার নীচে কেবলমাত্র কঠিনই থাকতে পারে কারণ ইউটেকটিক উচ্ছিতার নীচে তরল থাকা সম্ভব নয়। এই অংশলে বিশুদ্ধ A ও B এর দুটি কঠিন দশা থাকে। এখানে  $C=2$ ,  $P=2 \therefore F^1 = C-P+1=1$  সুতরাং ক্ষেত্রটি একচল এবং উচ্ছিতাই একমাত্র চলরাশি। কারণ একই উচ্ছিতার বিভিন্ন বিন্দুতে A অথবা B এর আপেক্ষিক পরিমাণ বিভিন্ন হলেও এইরূপ প্রতিটি বিন্দুতে A অথবা B দশা দুটির এবং তাদের সংপ্রিষ্ঠ তরলের নিদিষ্ট এক উচ্ছিতায় A ও B-এর সংযুক্তি প্রায় 100% ও সুনির্দিষ্ট। ইহা চিত্রে যথাক্রমে  $AY$  ও  $BY'$  রেখা দ্বারা দেখান হয়েছে। এখন আসুন  $AYE$  ও  $BY'E$  ক্ষেত্র দুটির কথা আলোচনা করা যাক।  $t$  উচ্ছিতায়  $x$  দ্বারা চিহ্নিত হয়েছে কঠিন (A) ও  $y$  দ্বারা প্রকাশিত হয়েছে তরল সংযুক্তি।  $x$  ও  $y$  এর মধ্যে বিভিন্ন বিন্দুতে কঠিন (x) ও তরল (Y)  $t$  উচ্ছিতায় বিভিন্ন অনুপাতে মিশ্রিত হয়ে সাম্যাবস্থায় থাকে। যদি কোন বিন্দু x এর কাছাকাছি থাকে তবে সিস্টেমে তরলের তুলনায় কঠিন A এর পরিমাণ বেশি। আবার বিন্দুটি y এর কাছাকাছি হলে ঠিক উল্লেখ। সিস্টেমে তরলের পরিমাণ কঠিন A এর তুলনায় বেশি। যেমন Z বিন্দুতে কঠিন A ও তরলের অনুপাত হল  $ZY/XZ$ ।  $AYE$  ও  $BY'E$  ক্ষেত্রের মধ্যে যে কোন বিন্দু যথাক্রমে কঠিন A ও তরলের এবং কঠিন B ও তরলের সাম্যাবস্থাকে চিহ্নিত (represent) করে। এই বিন্দুর মধ্যে দিয়ে  $XZY$  এর মত সংযুক্তি অক্ষের সমান্তরাল অনুভূমিক (horizontal) রেখা টানলে  $AE$  ও  $AY$  অথবা  $BE$  ও  $BY'$  রেখাস্থয়ে এর ছেবিন্দু থেকে যথাক্রমে  $AYE$  ও  $BEY'$  ক্ষেত্রের সংযুক্তি নির্ণয় করা সম্ভব।  $XYZ$  এর মত সংযুক্তি অক্ষের সমান্তরাল একাপ অনুভূমিক রেখাকে টাই (tie) রেখা বলে। কেবলমাত্র তরলদশা চিহ্নিতকারী  $AEB$  কার্ডকে লিকুইডাস কার্ড (liquidus curve) এবং কেবলমাত্র কঠিনদশা চিহ্নিতকারী  $A'Y'B$  কে সলিডাস কার্ড (solidus Curve) বলে। দুটি কার্ড - ইউটেকটিক বিন্দু E-তে মিলিত হয়েছে। সুতরাং এই বিন্দুতে অধিক্ষেপ্ত কঠিনেরও ধারা থেকে কঠিনীভবন সেই তরলের সংযুক্তি একই। তরল ও কঠিন দশাস্থয়ের একই সংযুক্তি এবং একটি নির্দিষ্ট উচ্ছিতায় ইউটেকটিক মিশ্রণের উন্নত হওয়ার আগে এই ভুলধারণা তৈরী হয়েছিল যে ইউটেকটিক মিশ্রণ আসলে দুটি কঠিন দশার একটি যৌগ। কিন্তু যদিও ইউটেকটিক মিশ্রণে উভয় অবয়বই একটি নির্দিষ্ট অনুপাতে থাকে, এটা কোন যৌগ নয়। এক্ষেত্রে মিশ্রণে দুটি অবয়বের মোল অনুপাত সরল নয়। আবার মাইক্রোস্কোপের (microscope) এর মধ্যে দিয়ে দেখলে এতে দুটি ভিন্ন ক্লোসের উপস্থিতিও প্রতাক্ষ করা যায়। গ্রীক শব্দ ‘ইউটেকটিক’ (Eutectic) এর অর্থ হ’ল ‘সহজে গলিত’ বা ‘সহজে গলনযোগ্য’। তাই দুটি কঠিনস্থয়ের ভৌত মিশ্রণের সর্বনিম্ন গলনাঙ্কের ক্ষেত্রেই ‘ইউটেকটিক’ কথাটি ব্যবহার করা হয়েছে।

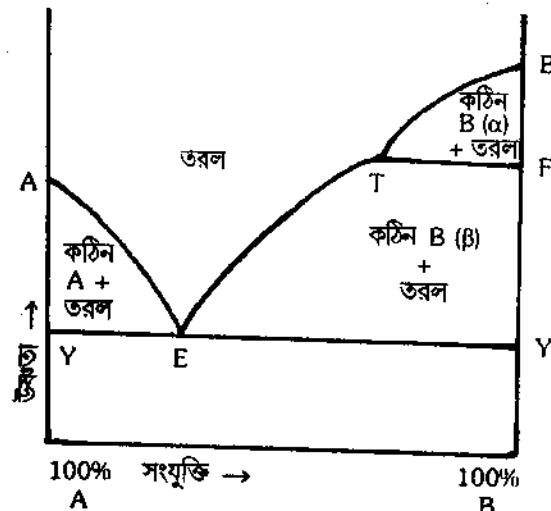
### উৎকৃষ্ট বিন্দু সহ সরল ইউটেকটিক সিস্টেম

যদি কোন একটি অবয়ব ধরা থাক B দুটো এনান্টিওট্রপিক (enantiotropic) ক্লোসিত অবস্থায় ( $\alpha$  ও  $\beta$ ) থাকে, তবে সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের সাম্য দশাত্ত্বে কিন্তুটা জটিল হয়ে পড়ে। একাপ অবস্থায় AE স্থেলের কোন পরিবর্তন হয় না। কিন্তু লেখ BE দুভাগে ভাগ হয়ে যায়।

5.3 নম্বর চিত্রে দেখা যাচ্ছে এই দুটি ভাগ হ’ল BT এবং TE যারা T বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। এই T বিন্দুই হ’ল উৎকৃষ্ট বিন্দু (transition point, T)। TF রেখার ওপরের উচ্ছিতায় কেবলমাত্র  $\alpha$  ও আইসোমারই সুস্থিত। আবার এর নীচে  $\beta$  টাই হ’ল সুস্থিত দশা। T বিন্দুতে  $\alpha$  ও  $\beta$  দুটো কঠিনদশাই তরলদশার সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে সুতরাং দশাসূত্রের নিয়মানুযায়ী T বিন্দুতে  $C=2$ ,  $P=3 \therefore F = 2-3+2-1$  অথবা ছীর চাপে  $F^1=F-1=0$  অর্থাৎ T একটি অচল বিন্দু

(invariant point)। সুতরাং নির্দিষ্ট চাপে কেবলমাত্র একটি উক্তাতেই এই তিনদশার সাম্যাবস্থা সম্ভব। B তরলকে ঠাণ্ডা করলে BT রেখা বরাবর কঠিন  $\alpha$  অধঃক্রিপ্ত (ক্লেসিক) হয়। আবার TE রেখা বরাবর তরল কঠিন B ( $\beta$ ) এর সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। BTF ক্ষেত্র কঠিন B ( $\alpha$ ) ও তরলের সহাবস্থান ইন্ডিক করে। আবার ETFQ ক্ষেত্র B ( $\beta$ ) ও তরলের সহাবস্থান ইন্ডিক করে। যখন তরলকে K থেকে ঠাণ্ডা করা হয়, উক্তা  $\beta$  পর্যন্ত স্ফূর্ত করতে থাকে। এরপর B ( $\alpha$ ) অধঃক্রিপ্ত হতে আবশ্য করে এবং শীতলীকরণ লেখে একটি বিচ্ছেদ (break) সোধে পড়ে। এইভাবে B ( $\alpha$ ) অধঃক্রিপ্ত হতেই থাকে যতক্ষণ না উক্তা উৎকৃষ্ট বিন্দু T-তে পৌছায়। এই উক্তায় B ( $\beta$ ) অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকে। যতক্ষণ সিস্টেমে  $\alpha$  ও  $\beta$  আইসোমার দুটো সাম্যাবস্থায় তরলের সাথে একত্রে থাকে, উক্তা প্রদ্বয় থাকে। কাজেই যখন  $\alpha$ -আইসোমার  $\beta$  আইসোমারে পরিবর্তিত হতে থাকে, উক্তা একেবারেই ছির থাকে। যখন এটা সম্পূর্ণ হয়, উক্তা  $m$  থেকে  $n$ -এ পরিবর্তিত হয় এবং B ( $\beta$ ) TE, রেখা বরাবরই অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকে। উক্তা আবার প্রদ্বয় হয় যখন সমস্ত তরলই কঠিন হয়ে যায়। শীতলীকরণ লেখে সুতরাং দেখা যায় (i) সংযুক্তির ওপর নির্ভরশীল একটি বিযুক্তি (ii) উৎকৃষ্ট বিন্দু দিয়ে সংযুক্তি অক্ষের সমান্তরাল বা অনুভূমিক রেখা (iii) ইউটেকটিক বিন্দুর মধ্য দিয়ে একটি দ্বিতীয় অনুভূমিক রেখা।  $\beta$  বিন্দু যত T বিন্দুর কাছে হবে, (iv) এর অংশ তত হোট হবে। কারণ সেক্ষেত্রে অপেক্ষাকৃত কম B ( $\beta$ ) তৈরী হবে। (T এর বামদিকে  $\beta$ , F এর B ( $\beta$ ) অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকে।) যেমন কঠিন CCl<sub>4</sub> দুটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবস্থা হিসাবে থাকে তাদের উৎকৃষ্ট বিন্দু 225K তে ইউটেকটিক উক্তার উপরে এবং উক্তাতেই শীতলীকরণ লেখে একটি ব্রেক পাওয়া যায়।

উৎকৃষ্ট উক্তা ইউটেকটিক উক্তায় কমে হ'লে, দশাচিহ্ন সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের দশাচিহ্নে বাপান্তরিত হয়। কারণ এক্ষেত্রে সমস্ত তরল কঠিন হওয়ার পরেই উৎকৃষ্ট হয়। যেমন অ্যামোনিয়াম নাইট্রেট 442.9K তে গলে এবং তার সংক্রমণ বা উৎকৃষ্ট বিন্দুগুলি হ'ল 398, 357, 305 ও 255K। সাম্যাবস্থাগুলি হ'ল স্বন্দর 398K রহস্যহেড়াল 357K,  $\alpha$  - রহস্যবিক 305K,  $\beta$ -রহস্যবিক 255K টেট্রাগোনাল সুতরাং অ্যামোনিয়াম নাইট্রেটের ক্ষেত্রে শীতলীকরণ লেখে চারটি ব্রেক (break) পাওয়া যায়।



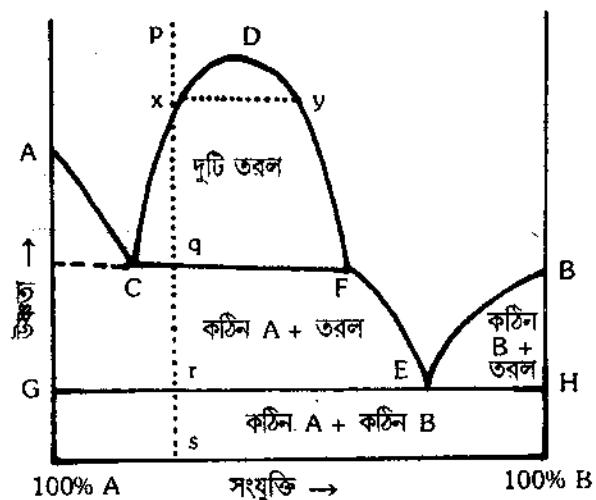
চিত্র 5.3

### 5.4.2 1B : কঠিনদশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরলদশায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম

অবয়বদ্বয় তরল দশায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য এবং কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য ।-তে কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য ও তরল দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য সিস্টেমের কথাই মূলত আলোচনা হয়েছে । কিন্তু সবসময় বাস্তবে একপ সিস্টেম হয় না । অনেকসময় গাঢ়ত্বের একটি সুনির্দিষ্ট বিস্তারের (range) মধ্যেই তরলদ্বয় আংশিক মিশ্রণযোগ্য হয় । একপ সিস্টেম যেসব অবয়বদ্বয়ের ক্ষেত্রে পাওয়া যায়

তাদের সারণী 5.1 তে । দেখান হয়েছে । চিত্র 5.4 একপ সিস্টেমের দশাচিত্র প্রদর্শন করে । বিশুদ্ধ A তে B ত্রুট্য যোগ করলে A-এর হিমাঙ্ক AC লেখ অনুযায়ী ক্রত্বে থাকে এবং সিস্টেম থেকে কঠিন A কেলাসিত বা অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকে । C বিশুদ্ধ তরল A-তে B-এর দ্রাব্যাত্মা সীমাকে নির্দেশ করে । B-এর পরিমাণ আরো বাড়লে, A অধঃক্রিপ্ত হতে থাকে এবং দুটো তরল স্তর তৈরী হয় । এদের সংযুক্তি C ও F দ্বারা বোঝান যায় । CF রেখার ওপর 3টি দশার সাম্যাবস্থা থাকে দুটো তরলের ও একটি কঠিনের । সুতরাং দশা নিয়মানুযায়ী এই ঘনীভূত সিস্টেমের  $F = C - P + 1 = 2 - 3$ -

$1 = 0$ , কারণ চাপ শুরুক । সুতরাং অধিক B যোগ করলে উক্ততা স্থির থাকে কারণ এই অবস্থায় কঠিন A, C ও F তরল দ্বয়ের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে । B যোগ করার ফলে সংযুক্তি পরিবর্তনের সাথে সাথে C ও F স্তরদুটির পারস্পরিক পরিমাণও পরিবর্তিত হ'তে থাকে । যত B যোগ করা হয় F স্তরের পরিমাণ বাড়ে ও C-স্তরের পরিমাণ কমে । যখন সমগ্র সংযুক্তি F এর সমান হয়, তখন আবার একটি তরলজ্ঞের পাওয়া যায় এবং সিস্টেমটি তখন আবার একচে হয় । কারণ  $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$  (চাপ শুরুক) । এখানে কঠিন A, FE বরাবর অধঃক্রিপ্ত হ'য়ে ইউটেকটিক বিশুদ্ধ E-তে পৌঁছায় । এখানে সমস্ত তরলই কঠিন হয় । CDF লেখ হ'ল দুটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলের দ্রাব্যাত্মা লেখ । এখানে কেবলমাত্র দুটি তরলদশা বর্তমান । তাই  $F = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$  অর্থাৎ সিস্টেমটি এখানে একচে । সুতরাং এখানে প্রতিটি উক্ততায় সাম্যাবস্থায় থাকা দুটি তরলদশার সংযুক্তি নির্দিষ্ট । নির্দিষ্ট উক্ততায় A বা B এর আপেক্ষিক পরিমাণ বাড়লে X ও Y বিশুদ্ধ দ্বারা নির্দিষ্ট সংযুক্তির তরলদ্বয়ের আপেক্ষিক পরিমাণেরই শুধু পার্থক্য হয় । নির্দিষ্ট উক্ততায় সংযুক্তি অক্ষের সমান্তরাল বা অনুভূমিক সরলরেখা বা টাইলাইন (XY) এরকে এদের আপেক্ষিক অনুপাত জানা যায় । CF রেখার প্রতিটি বিশুদ্ধতে দুটি তরলদশা ও কঠিন A সাম্যাবস্থায় থাকে । কিন্তু উক্ততা  $T_{CF}$  থেকে বাড়লে A অদ্ধা হয়ে যায় এবং দুটি তরলজ্ঞের সংযুক্তি CDF লেখ অনুযায়ী হয় । এখানে D হ'ল ক্রান্তিক দ্রবণ উক্ততা (critical solution temperature) ।



চিত্র 5.4

একাপ সিস্টেমের ধর্ম খুব ভালভাবে বুঝতে পারা যায় যখন সমস্ত তরল মিশ্রণ P থেকে সিস্টেমটিকে আন্তে আন্তে ঠাণ্ডা করা হয়। সমস্ত তরলমিশ্রণ প্রথমে X বিন্দুতে এসে দুটো তরলমিশ্রণ তৈরী করতে থাকে অর্থাৎ সিস্টেমটি অসমস্ত হয়ে যায়। এখানে তরলদ্বয়ের সংযুক্তি X ও Y। সিস্টেমটিকে আরো ঠাণ্ডা করলে তরলদ্বয়ের সংযুক্তি যথাক্রমে XC ও yF বরাবর পরিবর্তিত হ'তে থাকে। যখন সিস্টেমটি Q বিন্দু দ্বারা চিহ্নিত, তখন তরলদ্বয়ের সংযুক্তি যথাক্রমে C ও F এবং তাদের উক্তা  $T_{CF}$ । এখানে কঠিন A অধঃক্রিপ্ত হ'তে শুরু করে এবং সিস্টেমটি অচল হওয়ায় উক্তা Q অন্বক থাকে। এই অবস্থায় যেহেতু A অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকে, সিস্টেম অপেক্ষাকৃত A সমন্বয় তরলটির তুলনায় B-সমন্বয় তরলটির পরিমাণ ক্রমশ বৃদ্ধি পায় অর্থাৎ তরলস্তর F এর পরিমাণ ক্রমশ বাঢ়ে এবং অবশেষে তরলস্তর C লুপ্ত হয়ে যায়। এরপর উক্তা আবার কমতে পারে। সেইহেতু উক্তা কমতে থাকে এবং সিস্টেমটির সংযুক্তির পরিবর্তন হয় FE বরাবর। Q থেকে R পর্যন্ত সিস্টেমটির ব্যবহার একটি সাধারণ দ্বিবিম্বযুক্ত সিস্টেমের মত। এখানে কঠিন A একটি তরলস্তরের সাথে সাম্যবস্থায় আছে। এই তরলস্তরের সংযুক্তি FE বরাবর পরিবর্তিত হয়। অবশেষে সিস্টেমটির F তরলের সংযুক্তির ইউটেকটিক বিন্দু E তে পৌঁছাব। এরপর A কঠিনের সাথে B কঠিনও rs বরাবর মিশ্রণের নির্দিষ্ট সংযুক্তিতে অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকে।

সারণী 5:1 দুটি তরল দ্বাৰা বিশিষ্ট কঠিন তরল দ্বিবিম্বযুক্ত সিস্টেম

অবয়ব A	গলনাক/°K	অবয়ব B	গলনাক/°C	অচল বিন্দু (উক্তা/K)
Zn	691.2	Bi	542.2	688.2
ফেনল	316.2	H <sub>2</sub> O	274.2	274.9
বেনজোয়াইক আসিড	394.2	H <sub>2</sub> O	274.2	371.2
রেসোরসিনল	383.2	বেঞ্জিন	278.2	368.7

যে কোন সমস্ত তরলমিশ্রণ যার সংযুক্তি এমন যে তাকে সহজভাবে ঠাণ্ডা করলে তাহা CDFকে কোন বিন্দুতে হেন করে, তাদের ব্যবহার ওপরে বর্ণিত সিস্টেমের মতই হ'লো। কিন্তু যদি সিস্টেমের প্রায়স্তিক স্থানাক্ত AC এর ওপর কোন বিন্দুতে হয়, তবে উক্ত তরলমিশ্রণ থেকে প্রথমে A অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকবে যতক্ষণ না সিস্টেমের তরলের সংযুক্তি C বিন্দুতে পৌঁছাবে - যখন প্রতীয় তরল ত্তৰ F তৈরী হওয়া শুরু হয়। মিশ্রণটিকে আরো ঠাণ্ডা করলে আরো কঠিন A অধঃক্রিপ্ত হ'বে। ফলে তরলস্তর C অবস্থাপ্ত হ'বে এবং কেবলমাত্র অপেক্ষাকৃত B সমন্বয় তরল ত্তৰ F পাওয়া যাবে। এরপর সিস্টেমকে আরো ঠাণ্ডা করলে আরো A অধঃক্রিপ্ত হ'বে এবং তরল সংযুক্তি FE বরাবর পরিবর্তিত হ'বে। তরল সিস্টেম যারা প্রায়স্তিকভাবে FE ও FB এর ওপরে অবস্থিত থাকে, তারা সাধারণ ইউটেকটিক সিস্টেমের মতন ব্যবহার করবে এবং তাদের ক্ষেত্রে দুটি তরলস্তরের সৃষ্টি হ'বে না।

## 5.5 প্রকার II : কঠিন দশায় নতুন যৌগ উৎপন্নকরী অবয়বসময়ের সিস্টেম (System of two components which form new compound in solid phase)

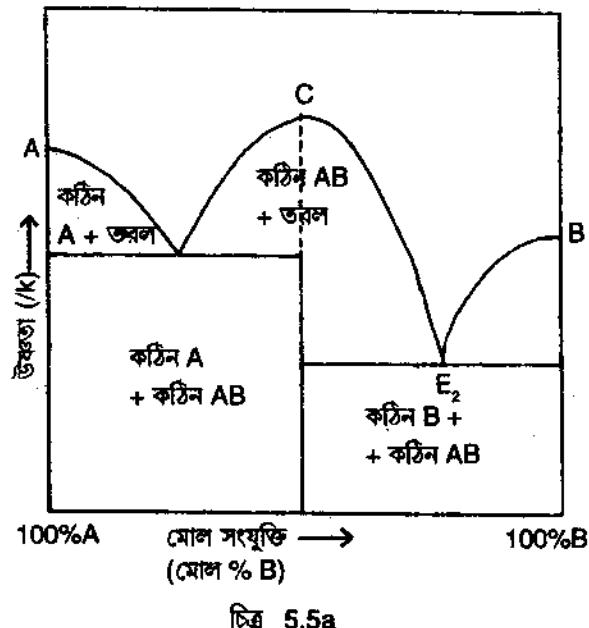
এখন পর্যন্ত আমরা এমন দ্বি-অবয়ব সিস্টেম নিয়েই আলোচনা করেছি যেখানে অক্ষয়বস্থায় পরম্পরের মধ্যে কোন যৌগ উৎপন্ন করে না। কেলাস ভবনের সময় এসবক্ষেত্রে বিশুদ্ধ অবয়বসময়কেই পাওয়া যায়। কিন্তু এমন সিস্টেমও আছে যেখানে উপযুক্ত উষ্ণতা ও সংযুক্তিতে অবয়ব A ও B পরম্পরের মধ্যে বিক্রিয়া করে একটি নতুন যৌগ যথা AB উৎপন্ন করে। যেমন আলুনিলিন ও ফেনল। যৌগ উৎপন্ন হলেও সাম্যবস্থায় A ও B এর পরিমাণের দ্বারাই AB যৌগের পরিমাণ নির্ধারিত হয়। তাই সাম্যবস্থায় সিস্টেমটি দ্বি-অবয়ব সিস্টেমই থাকে। এখন কঠিন দশার যৌগ তরল দশাতে স্থায়ী বা অস্থায়ী দুই-ই হতে পারে। যদি স্থায়ী হয়, দশাচিত্রিকে দেখে মনে হয় দুটি সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের দশাচিত্রকে পাশাপাশি যুক্ত করার ফলে তৈরী হয়েছে। একটি সরল ইউটেকটিক সিস্টেম A ও AB এর মধ্যে। অপরটি AB ও B এর মধ্যে। এই ধরনের পদার্থ যারা তাদের গলনাক্ষ পর্যন্ত সুস্থিত (stable) এবং অপরিবর্তিত থেকে একই সংযুক্তিতে গলনাক্ষে বিগলিত হয়, তাদের একটি যথাযথ (congruent) গলনাক্ষ আছে-এরূপ বলা হয়। যেমন Sn ও Mg যে যৌগ উৎপন্ন করে  $Mg_2Sn$  তা যথাযথ গলনাক্ষ বিশিষ্ট। কিন্তু কঠিন দশার যৌগ তরলদশায় অস্থায়ী (unstable) হ'লে বিগলিত অবস্থায় এটা আলাদা সংযুক্তির তরল এবং নতুন একটি পদার্থ তৈরী করে। এই ধরনের যৌগকে অযথাযথ (incongruent) গলনাক্ষ বিশিষ্ট যৌগ পদার্থ বলে। যেমন Na ও K যে যৌগ উৎপন্ন হ'লে অর্থাৎ  $Na_2K$  তা অযথাযথ গলনাক্ষ বিশিষ্ট। আবার বিগলনের সময় নতুন পদার্থ তৈরী করার এই প্রক্রিয়াকে পেরিটেকটিক পরিবর্তন (Peritectic change) বলে। আমরা 5.5.1 ও 5.5.2 অংশে যথাক্রমে যথাযথ ও অযথাযথ গলনাক্ষ বিশিষ্ট নতুন যৌগ উৎপন্নকরী অবয়বসময়ের সিস্টেম আলাদা আলাদাভাবে পড়বো।

### 5.5.1 প্রকার IIA : কঠিন দশায় যথাযথ গলনাক্ষ বিশিষ্ট যৌগ উৎপন্নকরী অবয়বসময়ের সিস্টেম (System of two components that produce new compound having congruent melting point)

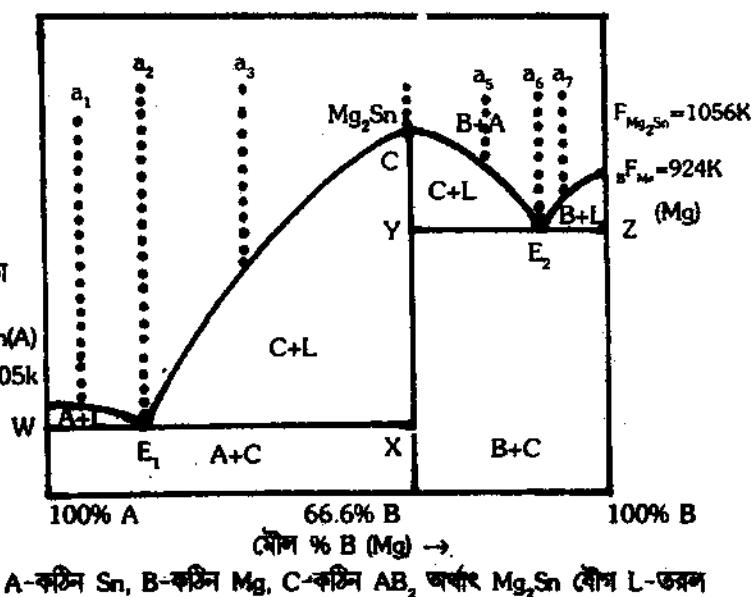
এই ধরনের সিস্টেমের বৈশিষ্ট্য এই যে এই সিস্টেমগুলিতে দুটি বিশুদ্ধ অবয়ব A ও B ভালভাবে মিশ্রিত হলেই তরল বা কঠিন অবস্থাতে এক বা একাধিক যথাযথ (congruent) গলনাক্ষ বিশিষ্ট যৌগ যথা  $AB_x$ ,  $AB_y$  ইত্যাদি গঠিত হয়। সুতরাং এদের দশাচিত্র দুই বা ততোধিক সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের দশাচিত্রকে যুক্ত করে অর্থাৎ একটি দশাচিত্রের ওপর আরেকটি দশাচিত্রকে আংশিকভাবে উপস্থাপিত বা উপরিপন্ন (ও সঙ্কুচিত) করে তৈরী করা হয়েছে বলে মনে হয়। যেমন Sn-Mg সিস্টেমে একটি মাত্র যৌগ  $Mg_2Sn$  তৈরী হয়। ফলে Sn-Mg সিস্টেমের দশাচিত্র চির 5.5 এর মতো। এটি দুটি সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের দশাচিত্রের পাশাপাশি যুক্ত করার ফল। প্রথম সরল ইউটেকটিক সিস্টেমটি হ'ল বিশুদ্ধ পদার্থ A (Sn) ও  $AB_x$  ( $Mg_2Sn$ ) এর মধ্যে এবং দ্বিতীয় সরল ইউটেকটিক সিস্টেমটি হ'ল বিশুদ্ধ পদার্থ  $AB_x$  ( $Mg_2Sn$ ) ও B (Mg) এর মধ্যে। যেখানে দুটি বিশুদ্ধ অবয়বের মিশ্রণে দুই বা ততোধিক যৌগ (ধরা যাক n সংখ্যাক) উৎপন্ন হয়। যেমন কেরিক ডেরাইড-জল সিস্টেমে  $n=4$ , সেখানে অন্যান্য জালিলজা না থাকলে সমগ্র দশাচিত্রটি হবে  $n+1$  সংখ্যাক সরল ইউটেকটিক দশাচিত্রের পাশাপাশি যুক্ত করার ফল। যখন যৌগটি বা যৌগগুলি তার গলনাক্ষ (melting point) পর্যন্ত বেশট স্থায়ী (stable) অর্থাৎ যৌগটি বা যৌগগুলির গলনাক্ষ যথাযথ (congruent),

দুটি বা  $n+1$  সংখ্যক দশাচিত্রের একটিকে আব একটির ওপর আংশিকভাবে উপস্থাপিত করার ফলে এবাপক্ষেত্রে সর্বমাঝ্যবর্তী স্তরে এক বা একাধিক সুগঠিত চূড়া বা শৃঙ্খল (Peak) পাওয়া যায়। প্রকৃতপক্ষে দশাচিত্রের মধ্যবর্তী স্তরে কোন শৃঙ্খল পাওয়া গেলে বুঝতে হবে একটি যথাযথ গলনাক বিশিষ্ট কোন যৌগ গঠিত হয়েছে। এরপ দুটি শৃঙ্খল পাওয়া গেলে বুঝতে হ'বে দুটি যথাযথ গলনাক বিশিষ্ট যৌগ তৈরী হয়েছে। এবং চূড়ার উচ্চতা বা উচ্চতাগুলিই হল ঐ যৌগ বা যৌগগুলির গলনাক। আবাব সেখানকার সংযুক্তি থেকে যৌগগুলির সংকেতও নির্ণয় করা সম্ভব। যেহেন Sn ও Mg এর মিশ্রণে যখন Sn ও Mg এর ঘোলার অনুপাত 1:2 হয়, তখন সিস্টেমে কেবলমাত্র  $Mg_2Sn$  থাকে। এর থেকে ম্যাগনেসিয়াম স্ট্যানাইডের সংযুক্তি যে  $Mg_2Sn$  তা বোবা যায়।

5.5 নম্বর চিত্রে Sn-Mg সিস্টেমের দশাচিত্র দেখান হয়েছে। বিশুদ্ধ Sn (A) ও Mg (B) এর গলনাক স্থানক্রমে 505 ও 924K। উৎপন্ন যৌগ  $Mg_2Sn$  (C) এর গলনাক 1056K। মধ্যবর্তী শৃঙ্খল থেকে তিনিকে কাজলিকভাবে দুটি ভাগে ভাগ করলে প্রত্যেকটি ভাগ একটি করে সরল ইউটেকটিক চিত্র। প্রথমাংশ অর্থাৎ AE<sub>1</sub>, C অংশের অবস্থা দুটি হ'ল A (Sn) ও AB<sub>x</sub> ( $SnMg_x$ ) এবং বিড়িয়ে অংশ অর্থাৎ CE<sub>2</sub>, B এর



চিত্র 5.5a



A-কঠিন Sn, B-কঠিন Mg, C-কঠিন AB<sub>x</sub>, অর্থাৎ Mg<sub>2</sub>Sn যৌগ L-তরল  
চিত্র 5.5b

অবগুর দুটি হ'ল  $ABx$  ( $\text{SnMg}_2$ ) ও  $B$  ( $\text{Mg}$ )।  $A$  ( $\text{Sn}$ ) ও  $B$  ( $\text{Mg}$ ) এর মধ্যে সরাসরি কোন ইউটেকটিক গঠিত হয় না।  $A$  বিন্দুতে যখন  $\text{Sn}$ -এর সাথে  $\text{Mg}$  যুক্ত করা হয়; সিস্টেমের গলনাক  $AE_1$  বরাবর হ্রাস পায়।  $AE_1$  এর প্রতিটি বিন্দুতে শ্ফটিক (Crystal)  $\text{Sn}$  ও  $\text{Sn}-\text{Mg}$  এর তরল অ্যালয় সাম্যাবস্থায় থাকে।  $E_1$  বিন্দুতে শ্ফটিক  $\text{Sn}$  ছাড়াও  $\text{Sn}$  ও  $\text{Mg}$ -এর একটি যৌগ  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  তরল মিশ্রণ থেকে পৃথক হ'তে শুরু করে। সূতরাং  $E_1$  বিন্দুতে  $P=3$ । এখন  $C=2$  হওয়ায় নির্দিষ্ট চাপে (যেমন বায়ুমণ্ডলীয় চাপে)  $E_1$  বিন্দুতে  $F^1=C-P+1=2-3+1=0$ । অর্থাৎ হ্রাস চাপে  $E_1$  বিন্দুতি একটি অচল বিন্দু (invariant point) (483K)। সিস্টেমে  $\text{Mg}$  আরো বেশি যৌগ করলে সিস্টেমের গলনাক  $E_1C$  বরাবর বৃদ্ধি পায় এবং  $C$  বিন্দুতে সর্বোচ্চ হয়।  $E_1C$  এর প্রতিটি বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় গলিত তরল থেকে ক্রেবলমাত্র  $C$  ( $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) যৌগটি ক্লেসিপ্ত বা অধিক্ষিণ হয়।  $C$  বিন্দু ছাড়া  $E_1C$  এর প্রতিটি বিন্দুতে কঠিন যৌগ ও গলিত তরলের সংযুক্তি আলাদা।  $C$  বিন্দুতে এই সংযুক্তিদ্বয় সমান। এই উক্ততা তাই যৌগ  $C$  ( $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) এর শথাযথ (Congruent) গলনাককে নির্দেশ করছে।  $C$  বিন্দুর আগবিক সংযুক্তির থেকে বোঝা যায় যে যৌগটিতে  $\text{Mg}:\text{Sn}=66.66:33.33$  অর্থাৎ যৌগটির আগবিক সংকেত  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ।

এখন  $C$  বিন্দুর পরেও সিস্টেমে  $\text{Mg}$ -এর পরিমাণ বাড়ালে সিস্টেমের গলনাক  $CE_2$  বরাবর কমবে যতক্ষণ না সিস্টেমের দ্বিতীয় ইউটেকটিক বিন্দু  $E_2$  (838.2K) পাওয়া যায়। এই বিন্দুতে কঠিন  $\text{Mg}$  ও  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  তরলদশার সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে।  $\text{Mg}$ -এর পরিমাণ আরো বাড়ালে সিস্টেমের গলনাক  $E_2B$  বরাবর বর্ধিত হয়। অন্যভাবে বলা থাব যদি বিশুল্ক  $\text{Mg}$  এ  $\text{Sn}$  যৌগ করা হয়, তবে সিস্টেমের গলনাক  $BE_2$  বরাবর কমবে।  $E_2$  ছাড়া  $BE_2$  এর বে কোন বিন্দু থেকে উক্ততা হ্রাস করলে সিস্টেম থেকে ক্রেবলমাত্র কঠিন  $\text{Mg}$  পাওয়া যাবে। কাজেই দেখা যাচ্ছে সমগ্র সিস্টেমটি  $\text{Sn}-\text{Mg}_2\text{Sn}$  এবং  $\text{Mg}_2\text{Sn}-\text{Mg}$ -এর পুরু দুটি সিস্টেমের পাশাপাশি সংযুক্তির ফল। যিনিই সিস্টেম দুটির দুটি বিভিন্ন ইউটেকটিক বিন্দু। একটি  $E_1$  এবং অপরটি  $E_2$ । সিস্টেমদুটির লিকুইডাস ও সলিডাস রেখাও বিভিন্ন। অবশ্য  $AE_1, CE_2, B$  সামগ্রিকভাবে সিস্টেমটি লিকুইডাস। সামগ্রিকভাবে সলিডাস হ'ল  $AW, WE_1, X, XYC, YE_2Z, ZB$  দ্বারা গঠিত। দেখা যাচ্ছে নির্দিষ্ট ঘণ্টে সিস্টেমের গলনাক ( $A, C, B$ ) ও ইউটেকটিক বিন্দুগুলি অপরিবর্তনীয়। কিন্তু  $AWE_1, E_1CX, CYE_2$  ও  $E_2ZB$  ক্ষেত্রগুলিতে সিস্টেমটি একচল। কারণ এই ক্ষেত্রগুলিতে একটিমাত্র কঠিন তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। কাজেই  $P=2$   $F^1=C-P+1=2-2+1=1$   $WE_1X$  ও  $YE_2Z$  সলিডাসসময়ের নীচে যথাক্রমে  $A+C$  ও  $B+C$ -র কঠিন মিশ্রণ পাওয়া যায়।

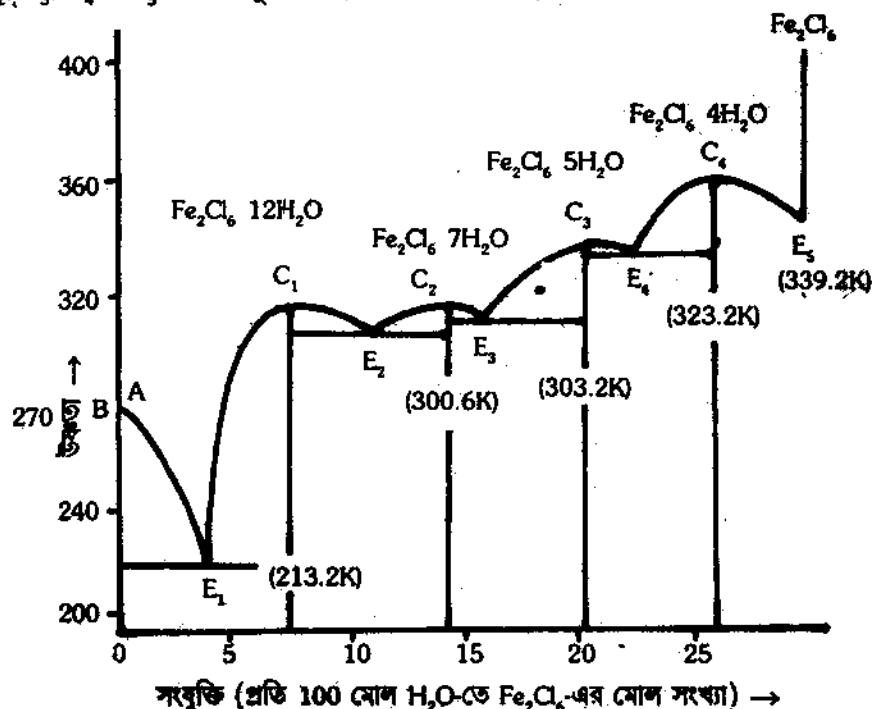
বিভিন্ন সংযুক্তির সমসম্পর্ক তিনি তরল মিশ্রণকে ঠাণ্ডা করলে বে সকল কঠিন পদার্থ তাদের থেকে ক্লেসিপ্ত হয়, তা নীচে দেওয়া হ'ল :

সংযুক্তি	ক্লেসিপ্ত কঠিন দশা	সংযুক্তি	ক্লেসিপ্ত কঠিন দশা
$a_1$	$A$ ( $\text{Sn}$ )	$a_5$	যৌগ $C$ ( $\text{Mg}_2\text{Sn}$ )
$a_2$	$A$ ( $\text{Sn}$ ) ও $C$ ( $\text{Mg}_2\text{Sn}$ )	$a_6$	যৌগ $C$ $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ও $B$ ( $\text{Mg}$ ) এর ইউটেকটিক মিশ্রণ
$a_3$	এর ইউটেকটিক মিশ্রণ	$a_7$	$B$ ( $\text{Mg}$ )
$a_4$	যৌগ $C$ ( $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ) চিরের কুঁজ বা হ্রাস (hump)		

$\text{Sn}-\text{Mg}$  ছাড়াও অন্যান্য বে সকল অবয়বদ্বয় এরাপ সিস্টেম তৈরী করে তাদের কক্ষেক্ষণি উদাহরণ হ'ল,  $\text{Mg}$ -

Zn (যৌগ  $MgZn_2$ , গলনাক 848.2K), ইউরিয়া-ফেল, ফেল-আনিলিন, আসিটেইন-ফেল, ইথাইল আরোডাইড-ইথাইল ইথার,  $NaF-MgF_2$ ,  $Au-Sn$ ,  $Al-Sn$  ইত্যাদি।

যখন সিস্টেমে একের বেশি যৌগ তৈরী হয় লিকইডসে কুঁজোর (hump) সংখ্যা থাকে পার। সিস্টেমে যতগুলো যৌগ তৈরী হয়, ঠিক ততগুলিই কুঁজ থাকে। যেমন ফেরিক ক্লোরাইড-জল ( $Fe_2Cl_6 \cdot H_2O$ ) সিস্টেমে চারটি কঠিন হাইড্রেট (hydrates) পাওয়া যায়। তিনি 5.6 এ এদের গলনাক যথাক্রমে  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  বিন্দু দ্বারা বোঝান হয়েছে। এরা উৎপাদিত যৌগকে সূচিত করছে বলে এদের যৌগ সূচক বিন্দু বলা যেতে পারে। ইউটেকটিক বিন্দুগুলি হল  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $E_4$  ও  $E_5$ । এই বিন্দুগুলির বিষয় সারণী দেওয়া হল।



চিত্র 5.6  
সারণী - 5.2

ইউটেকটিক পদার্থ ও উক্তা		যথাযথ গলনাক বিশিষ্ট পদার্থ		
ইউটেকটিক পদার্থ	উক্তা	যৌগমূলক পদার্থ	গলনাক	
$E_1$	$Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$	213.2K	$C_1$	$Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$
$E_2$	$Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O/Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$	300.6K	$C_2$	$Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$
$E_3$	$Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O/Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$	303.2K	$C_3$	$Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$
$E_4$	$Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O/Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$	323.2K	$C_4$	$Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$
$E_5$	$Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O/Fe_2Cl_6$	339.2K		

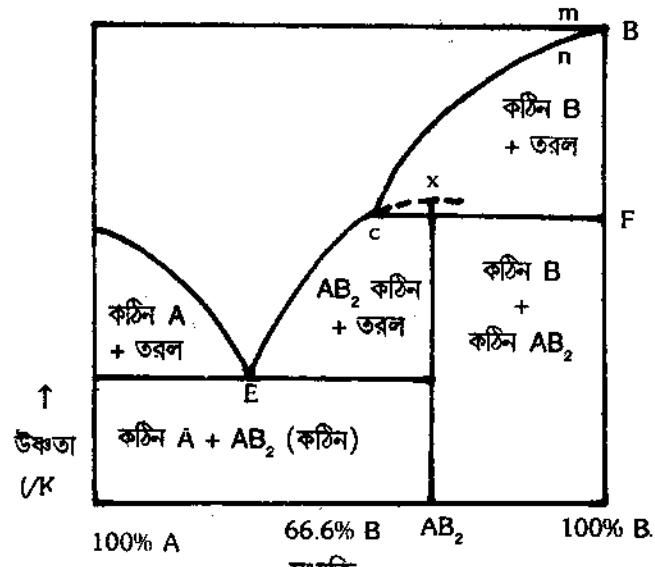
### 5.5.2 অযথাযথ গলনাক্ষ বিশিষ্ট কঠিন যৌগ উৎপন্নকারী তরলস্থয়ের সিস্টেম উৎপন্ন যৌগ কঠিন দশায় স্থায়ী তরল দশায় অস্থায়ী

এই ধরনের সিস্টেমে দুটি অবয়ব তরল দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং তাৰা কঠিনদশায় একটি যৌগ উৎপন্ন কৰে যা কিন্তু অস্থায়ী এবং যৌগটিৰ প্ৰকৃত গলনাক্ষ আসবাৰ আগেই ভেঙে যায়। সূতৰাং অবয়বদুটিৰ মিশ্রণেৰ পৰ এক্ষেত্ৰে কোন অবস্থাতেই কঠিন দশা তাৰ একই সংযুক্তিৰ তরল দশাৰ সাথে সাম্যবস্থায় থাকে না। অন্যকথায় বলা যায় কঠিন যৌগটিৰ কোন প্ৰকৃত গলনাক্ষ থাকে না। দুটি অবয়বেৰ মিশ্রণে তৈৱী একাপ কঠিন যৌগকে অযথাযথ গলনাক্ষ বিশিষ্ট যৌগ (compound having incongruent melting point) বলা হয়। কঠিন যৌগটি গলনেৰ সময় একটি অন্য সংযুক্তি বিশিষ্ট তরল ও একটি নতুন কঠিন ( $S^1$ ) তৈৱী কৰে। এই নতুন কঠিনটি সিস্টেমেৰ যে কোন একটি অবয়বও হ'তে পাৰে। এই ধৰণেৰ পৱিবৰ্তন।

$$S \rightleftharpoons S^1 + \text{তরল} \quad (\text{যার সংযুক্তি } S^1\text{-এৰ থেকে আলাদা})$$

সেখানে গলনেৰ সময় একটি রাসায়নিক পৱিবৰ্তনও ঘটে, তাকে পেরিটেক্টিক (peritectic) বা মেরিটেক্টিক (meritectic) পৱিবৰ্তন বলে।

আমৰা প্ৰথমে এখানে একাপ সিস্টেমেৰ সাধাৰণ বৈশিষ্ট্য (চিত্ৰ 5.7) নিয়ে আলোচনা কৰবো। চিত্ৰে বিশুদ্ধ A ও B অবয়বস্থয়েৰ গলনাক্ষ যথাক্রমে A ও B বিশুদ্ধ দ্বাৰা দেখান হয়েছে। AE ও BC যথাক্রমে B ও A অবয়বেৰ উপস্থিতিতে অপৰ অবয়বটিৰ গলনাক্ষেৰ ত্ৰাস-জনিত লেখ। E বিশুদ্ধতে সিস্টেমটি B এৰ সংযুক্তিৰ একটি নিয়ন্ত্ৰণ মানে পৌঁছালে কঠিন A-এৰ সাথে  $AB_2$  যৌগ তৈৱী হ'তে শুৰু কৰে। সূতৰাং E বিশুদ্ধ তরল, কঠিন A এবং কঠিন  $AB_2$ , এৰ একটি ইউটেক্টিক বিশুদ্ধ। EC বয়াবৰ কেবল কঠিন  $AB_2$  সিস্টেম থেকে পৃথক হ'তে থাকে। যদি যৌগটি যথেষ্ট সুষ্ঠিত হ'ত, EC লেখ ECX পৰ্যন্ত বৰ্ধিত হ'ত। সেখানে X যৌগটিৰ সৰ্বোচ্চ বা স্থাজাবিক গলনাক্ষ ও যৌগটিৰ সংযুক্তি ( $33.33\%A + 66.66\%B$ ) নিৰ্দেশ কৰতো। কিন্তু স্থাজাবিক গলনাক্ষেৰ উক্ততাৰ আসবাৰ আগেই C বিশুদ্ধতে  $AB_2$  এৰ একটি পেরিটেক্টিক পৱিবৰ্তন ঘটে। তাতে কঠিন B ও দ্বৰণ তৈৱী হয়। কাঞ্জেই C বিশুদ্ধ হ'ল B অবয়ব ও যৌগটিৰ



চিত্ৰ 5.7

অযথাযথ গলনাক্ষবিশিষ্ট যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বস্থয়েৰ সিস্টেম।

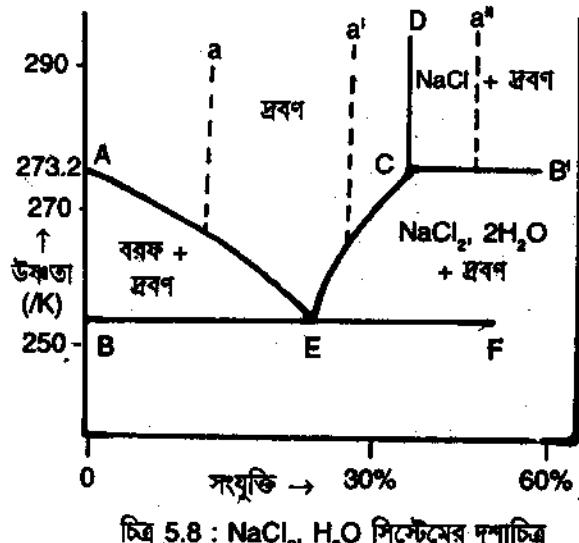
গলনাক লেখচরয়ের ছেদবিন্দু (point of intersection)। যখন  $m$  সংযুক্তির একটি তরলকে ধীরে ধীরে ঠাণ্ডা করা হয়,  $n$  বিন্দুতে কঠিন  $B$  আঙ্গাদা বা অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকে। এভাবে যতবেশী  $B$  অধঃক্রিপ্ত হয়, দ্রবণের সংযুক্তি  $nc$  ধরাবর পরিবর্তিত হ'তে থাকে। সিস্টেমটি এভাবে  $O$  বিন্দুতে পৌছালে অতঃপর সিস্টেম থেকে  $B$  এর সাথে তরল থেকে  $AB_2$ -ও অধঃক্রিপ্ত হ'তে থাকে এবং যতক্ষণ না তরল শেষ হয় সিস্টেমটির উৎসাত ছির থাকে। চিত্রের বিভিন্ন ক্ষেত্রগুলিতে কোন কোন দশা স্থায়ি হয়, তা চিহ্নে লেখা হয়েছে।

এখানে লক্ষ্য করলে বোধা যায় চির 5.7 অনেকটা চির 5.3 এর মতো — যেখানে কোন যৌগ গঠিত হয় মি কিন্তু অবয়ব  $B$  দুটি ভিন্ন রূপে বর্তমান। চির 5.3 এর  $T$  বিন্দুর মত চির 5.7 এর  $C$  বিন্দুকেও প্রায়ই উৎক্রমণ বিন্দু বলা হয় — বিশেষত যখন অবয়বসম জল ও লবণ এবং যৌগটি হয় সোদক বা জলযুক্ত লবণ (salt hydrate)। অবশ্য দুটি চিত্রের বিভিন্ন ক্ষেত্রে লিখিত কঠিন দশাগুলিকে লক্ষ্য করলেই পার্থক্য বোধ যায়। যখন যৌগ গঠিত হয় না অর্থাৎ চির 5.3 এ  $B$  ও  $T$ -এর মধ্যেকার যে কোন সংযুক্তির জন্মাই শীতলাকরণ লেখে দুটি সম্পূর্ণ বিরাতি বা হল্ট পাওয়া যাবে একটি উৎক্রমণ বিন্দু  $T$ -তে এবং অন্যটি ইউটেক্টিক বিন্দু  $E$ -তে। কিন্তু যেখানে অথবাযথ গলনাক বিশিষ্ট যৌগ গঠিত হয় অর্থাৎ চির 5.7-এ সেখানে যিন্নের যৌগের তুলনায়  $B$  বেশি ধাকলে (যেখন সংযুক্তি এতে) কেবলমাত্র একটি সম্পূর্ণ বিরাতি বা হল্ট পাওয়া ধাবে এবং সেটি হ'বে  $C$  উৎক্রমণ বিন্দুতে।

যে সমস্ত সিস্টেম অথবাযথ গলনাক বিশিষ্ট যৌগ উৎপন্ন করে তাদের কয়েকটি হ'ল : সোনা-আলিটিমপি (যৌগ :  $AuSb_2$ ), সোজিয়াম-বিসমাথ (যৌগ  $NaBi$ ;  $Na_3Bi$  যৌগটির গলনাক যথাযথ), ম্যাগনেসিয়াম-নিকেল (যৌগ  $Mg_2Ni$ ,  $MgNi_2$ -এর গলনাক যথাযথ), পটাসিয়াম ক্লোরাইড-কিউপ্রিক ক্লোরাইড (যৌগ  $2KCl \cdot CuCl_2$ ), পটাসিয়াম সালফেট-ক্যার্ডিমিয়াম সালফেট (যৌগ  $AB_3$  ও  $AB_2$  ধরনের), পিকরিক আসিড - বেঞ্জিন (যৌগ  $AB$ ) ইত্যাদি।

### 5.5.3 $NaCl - H_2O$ সিস্টেম

উক্ত সিস্টেমের দশাচির 5.8 এ দেখান হয়েছে।  $NaCl$ -এর উপস্থিতিতে ব্রহ্মকের গলনাক কিভাবে করে তা  $AE$  রেখাদ্বারা বোঝান হয়েছে। -  
21°C অথবা 252.2K তে বরফ ছাড়াও একটি নতুন কঠিন  $NaCl, 2H_2O$  জলীয় দ্রবণ থেকে পৃথক হয়।  $E$  বিন্দু তাই একটি দ্রবণ/বরফ/ $NaCl, 2H_2O$  সিস্টেমের ইউটেক্টিক বিন্দু। তরল জলীয় দ্রবণ হওয়ায় এই বিন্দুকে ক্রায়োহাইড্রিক বিন্দু (Cryohydric point) ও বলে। এই উক্ততার নীচে সিস্টেমটি কেবলমাত্র বরফ ও  $NaCl, 2H_2O$  এর। সিস্টেমে  $NaCl$ -এর অনুপাত  $E$ -এর থেকে বেশী করলে গলনাক  $EC$  বরাবর বাড়তে থাকে যতক্ষণ না উহা  $C$  (273.3K)-তে পৌছয়।  $EC$



চির 5.8 :  $NaCl_2, H_2O$  সিস্টেমের দশাচির

বরাবর সিস্টেমটি একচল, কারণ এখানে  $P=2$  ( $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$  এবং দ্রবণ),  $C=2$   $\therefore F^1=C-P+1=2-2+1=1$   $\text{CE}$  জাইহাইড্রেট ( $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ ) এর স্থায়তা লেখ। চির থেকে এটা সহজেই বোৰা যায় যে ঠাণ্ডা করলে  $a$  ও  $a'$  সংযুক্ত সম্পর্ক দ্রবণ থেকে ব্যাক্তিমে বরফ ও  $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$  সুস্থিত নয় এবং এটা নিরুদ্ধ (anhydrous)  $\text{NaCl}$  ও দ্রবণে পরিবর্তিত হয়।  $\text{CD}$  হ'ল  $\text{NaCl}$  এর স্থায়তা লেখ।  $\text{C}$  বিন্দু হ'ল  $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$  এর অব্যায় গলনাছ (incongruent melting point)। চির থেকে আরো কয়েকটি জিনিস ভালভাবে বোৰা যায়। প্রথমত জ্বায়োহাইড্রিক উক্তার নীচে শুধু  $\text{NaCl}$  এর কোন দ্রবণ সম্ভব নয়। একাপ কোন দ্রবণ ( $a'$  সংযুক্ত)-কে ঠাণ্ডা করলে প্রথমে দ্রবণ থেকে কঠিন  $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$  অথঃক্ষিণ্ণ হয় এবং দ্রবণের সংযুক্ত লক্ষ বরাবর পরিবর্তিত হয়ে  $E$  বিন্দুতে এলে  $\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$  এর সাথে দ্রবণ থেকে বরফও অথঃক্ষিণ্ণ হয়।

#### 5.5.4 হিমায়ক মিশ্রণ (freezing mixture)

যদি বরফ, দ্রবণ ( $\text{NaCl}$ ) এবং জলকে  $273.2\text{K}$  তে মেশান হয়, প্রথমে জলে লবণ দ্রবীভূত হয়ে সংগৃহীত জলীয় দ্রবণ তৈরী হয়। সম্পূর্ণ দ্রবণে লবণের গাঢ় যথেষ্ট হওয়ায় বরফের গলনাকের হ্রাস হয়। এর ফলে বরফ গলতে শুক্র করে। বরফ গলনের ফলে আবার তাপ শোষিত হয় এবং উক্তাক করে। রক্ততাপ অবস্থায় এই কাজটি ভালভাবেই সুসম্পূর্ণ হয়। বরফ গলনের ফলে লবণ জল পাতলা হয়ে যায় (becomes diluted) ফলে আরো লবণ দ্রবণে দ্রবীভূত হয়। এর ফলস্ফূর্তিতে আরো বরফ গলিত হয়। এইভাবে তাপশোধনের ফলে সিস্টেমের উক্তাক ক্রমশ কমতে থাকে। যতকণ না উক্তাক জ্বায়োহাইড্রিক বিন্দু  $252.2\text{K}$  তে পৌছায়। সমস্ত বরফ না গলা পর্যন্ত কিংবা সমস্ত লবণ দ্রবীভূত না হওয়া পর্যন্ত সিস্টেমটি এই উক্তাক হিঁসেবে থাকে। কাজেই বরফ ও লবণের মিশ্রণ সুতস্ফূর্তভাবেই কম উক্তার দিকে ধারিত হয়। সুতরাং সুলভ হিমায়ক মিশ্রণ (freezing mixture) হিসাবে বাঢ়ি ও ব্যবসাক্ষেত্রে এই সিস্টেমটির বহুল ব্যবহার হয়। কেবলমাত্র খাদ্য দ্রবণ ও বরফের মিশ্রণই হিমায়ক মিশ্রণ হিসাবে ব্যবহৃত হয় না। বরফের সাথে অন্যান্য দ্রবণও কম-উক্তাক প্রাপ্তির জন্য ব্যবহৃত হয়। যেমন  $\text{NaNO}_3$ -বরফ ( $255.16\text{K}$ )  $\text{CaCl}_2$ -বরফ ( $218.16\text{K}$ ), আলকোহল/কঠিন  $\text{CO}_2$  ( $201.16\text{K}$ ) ইত্যাদি। সারণী 5:3-তে বিভিন্ন নূন জলের ইউটেকটিক উক্তাক ও ইউটেকটিক সংযুক্তি দেখান হয়েছে।

সারণী 5:3 : বিভিন্ন হিমায়ক মিশ্রণের ইউটেকটিক উক্তাক ও সংযুক্তি

সিস্টেমের নাম	ইউটেকটিক উক্তাক / জ্বায়োহাইড্রিক উক্তাক	ইউটেকটিক সংযুক্তি (ইউটেকটিক মিশ্রণে ভর নূন)
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ - বরফ	255.2	43.0
$\text{KI}$ - বরফ	250.2	52.0
$\text{KCl}$ -বরফ	262.2	19.7
$\text{NH}_4\text{Cl}$ -বরফ	257.8	19.7
$\text{NaNO}_3$ -বরফ	255.16	33.3
$\text{NaCl}, 2\text{H}_2\text{O}$ -বরফ	252.1	23.0
$\text{MgSO}_4$ -বরফ	269.1	—

ইমারক মিশ্রণ ছাড়া নুন-বরফ সাথ্যের আর একটি ব্যবহার হয় শীতের দেশে বরফ কুকুর রাঙ্গা পরিষ্কার করতে। উদাহরণস্মৰণে বলা যায় যদি কোন অঞ্চলের উচ্চতা 252K-এর বেশি হয়, বেশ অনেকটা পরিমাণ খাদ্য শব্দ রাঙ্গার বরফের উপর ছড়িয়ে দিলে, বরফের গলন সহজ হয়। ফলে রাঙ্গা পরিষ্কার হয়। বরফ গলনের জন্য প্রয়োজনীয় তাপ শূরু সহজেই বরফ-কুকুর পথের পরিপার্শ্ব খোলা বাস্তুমণ্ডল থেকে পাওয়া যায়। সুতরাং এই গলনে বরফ-নুন সিস্টেমের উচ্চতার ফ্রাস হয় না।

### **5.6 প্রকরণ III : তরল ও কঠিন উভয় দশাতেই দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী সৃষ্টিকারী অবয়বসময়ের সিস্টেম**

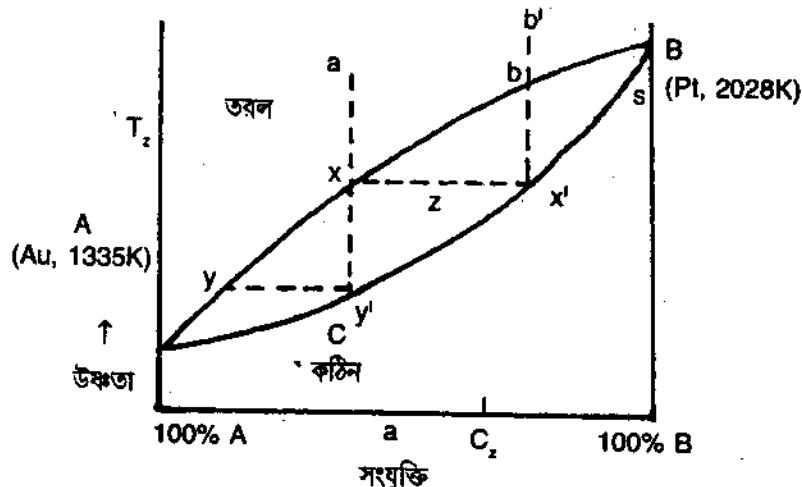
একপ সিস্টেমে দুটি অবয়বই তরল ও কঠিন - উভয় দশাতেই সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কিন্তু তারা কোন যৌগ গঠন করে না। অর্থাৎ একপ সিস্টেমের গলিত মিশ্রণকে ঠাণ্ডা করলে যে কঠিন দশা পৃথক বা কেলাসিত হয়, তা কোন বিশুল্ব অবয়ব বা তাদের যৌগ নয়। দুটি অবয়বই সমতাবে বিভাগিত হ'য়ে সমানভাবে কেলাস গঠনে অংশ গ্রহণ করে একটি কেলাস যা কিনা একটি সমসম্ভব কঠিন-দ্রবণ তা তৈরী করে। এই প্রকার কেলাসকে মিশ্র কেলাস (mixed crystal) বা কঠিন মুখ্য (solid solution) বলে। এখন দুটি অবয়ব যে কোন বিশেষ অনুপাতে মিশ্রিত হয়ে যে কেন সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ তৈরীর ক্ষমতা রাখলে অবয়বদুটিকে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য (Completely miscible) কঠিন দ্রবণ তৈরীর ক্ষমতা সম্পূর্ণ বলা হয়। আবার কঠিন দ্রবণ এমন হ'তে পারে যে একের সাপেক্ষে অপর অবয়বের স্নাবতার একটি সীমা থাকে। সেক্ষেত্রে অবয়বদুটিকে আংশিক মিশ্রণযোগ্য বলা হয়। আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণে স্নাব এককক্ষণি (অনু, পরমাণু বা আয়ন) কেবলমাত্র স্নাবকের আন্তরাকাণ্ডী শূন্য স্থানগুলি (interstitial space) দখল করে। অপরপক্ষে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কঠিন মুখ্যে স্নাব এককক্ষণি অবাধে স্নাবক এককক্ষণিকে তাদের নির্দিষ্ট কেলাসীয় অবস্থান থেকে প্রতিস্থাপিত করতে পারে। যাহোক একপ সিস্টেমে কঠিন দ্রবণ তৈরী হয় ব'লে কোন একটি অবয়বের গলনাক অপর অবয়বের উপরিভিত্তে বাঢ়তেও পারে বা কমতেও পারে। আবার সিস্টেমে কেবল তরল ও কঠিন দ্রবণ তৈরী হয় বলে এখনে সর্বশেষক দশা সংখ্যা P=2। বিঅবয়ব সিস্টেমে C=2। অতএব সবনিয় স্নাবত্ত্বমাত্রা F=C-P+2-2। চাপ নির্দিষ্ট রাখলে F'=1। সুতরাং এই সিস্টেমের দশাটিতে কোন অচল বিন্দু বা ছেদ (discontinuity) সন্তুষ্ট নয়। একপ সিস্টেমের দশাটিতে তিনরকমের হ'তে পারে। এই তিনি রকম দশাটিতে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়ের তিনরকম স্ফুটনাক-লেবের (চিত্র 1:11 ও 1.15 1.16এর) সঙ্গে তুলনীয়। এরা হ'ল যথাক্রমে

- বিশুল্ব অবয়বদুটির গলনাকভয়ের মাঝামাঝি গলনাক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ মুক্তসিস্টেম। অর্থাৎ এমন সিস্টেম যেখানে মিশ্রিত অবস্থায় গলনাক লেখে কোন বৃহত্তম বা ক্ষুদ্রতম গলনাক হয় না।
- এমন সিস্টেম যেখানে মিশ্রিত অবস্থায় গলনাক লেখে একটি ক্ষুদ্রতম বা সবনিয় গলনাক তৈরী হয়।

#### **5.6.1 বিশুল্ব অবয়বদুটির গলনাকভয়ের মাঝামাঝি গলনাক-বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ যুক্ত অবয়বসময়ের সিস্টেম**

Au-Pt সিস্টেমে দুটি অবয়ব Au ও Pt সকল সংযুক্তিতেই তরল ও কঠিন উভয়দশাতেই মিশ্রণযোগ্য। একপ

সিস্টেমের বাবহাব উক্ততা-  
সংযুক্তি লেখ থেকে স্পষ্ট  
বোঝা যায়। যেমন এখানে  
চির 5.9-এ বিশুদ্ধ Au ও  
Pt-এর হিমাক বা গলনাক  
যথক্রমে 1335 ও  
2028K তে। Au এর  
গলনাক কম হওয়ায় Au-  
তে Pt যোগ করলে মিশ্রণের  
গলনাক থাড়ে। আবার Pt-  
তে Au যোগ করলে  
মিশ্রণের গলনাক কমে। তবে  
যে কোন সংযুক্তির মিশ্রণের  
গলনাক সর্বদা বিশুদ্ধ Au ও  
Pt-এর গলনাকের



চির 5.9 : Au-Pt সিস্টেমের দশাচিত্র

মাঝামাঝি থাকে। চির 5.9-এর উপরের ষড় লেখটি অর্থাৎ  $Ay_x bB$  লেখটি শিকুইডাস। এর উপরিস্থিত সমন্বয় বিশুদ্ধ সাম্যাবস্থায় তরলের সংযুক্তি নির্দেশ করে। যে কঠিনের সাথে ঐ তরল ওপি সাম্যাবস্থায় থাকে তার সংযুক্তি নীচের ষড় লেখটি অর্থাৎ সলিডাস লেখ  $Ay^1 X^1 B$  থেকে পাওয়া যায়। শিকুইডাস লেখের থেকে উপরের বিশুদ্ধসিলিতে সিস্টেমটি সর্বদা তরল দ্রবণ। আবার সলিডাস লেখের নীচের বিশুদ্ধসিলিতে সিস্টেমটি বিভিন্ন সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ। এই সলিডাস ও শিকুইডাস বেধার যথাবতী অঞ্চলে সিস্টেমটি অংশত তরল ও কঠিন। যদি সিস্টেমটিকে Z দশায় অর্থাৎ  $C_2$  সংযুক্তি ও  $T_2$  উক্ততায় রাখা হয়, তবে সেটা ই'বে  $x$  সংযুক্তির তরল ও  $x'$  সংযুক্তির কঠিনের একটি সাম্যাবস্থা। সুতরাং এখানে দেখা যাচ্ছে অবয়বসম ধারাবাহিক বিভিন্ন সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ তৈরী করছে এবং  $Ay_x bB$  ও  $Ay^1 x^1 B$  রেখাদর্শের কোন সর্বোচ্চ (maximum) অথবা সর্বনিম্ন (minimum) মিলনবিশুদ্ধ নেই।

যদি  $a$  সংযুক্তির Au-Pt তরল দ্রবণকে  $ax$  রেখা বরাবর ধীরে ধীরে ঠাণ্ডা করা হয়, প্রথম কঠিন পাওয়া যাবে তখনই যখন তরলটি  $X$  বিশুদ্ধতে পৌঁছাবে এবং সেই কঠিনটি হবে  $Cx^1$  সংযুক্তির একটি কঠিন দ্রবণ — যাতে সাম্যাবস্থায় থাকা অনুরূপ (corresponding) তরলের সংযুক্তির তুলনায় অপেক্ষাকৃত বেশী Pt থাকবে। সুতরাং কঠিন অধঃক্ষেপণের ফলে বাকী তরলে Au-এর পরিমাণ বাড়বে। এবাপেরে সাধারণ সূত্রটি তরল-বাল্প সিস্টেমের কোনোওয়ালফ (Konowaloff) সূত্রের অনুরূপ। এটি ই'ল মিশ্রণে যে অবয়বের পরিমাণ বাড়ালে মিশ্রণের হিমাকের বৃদ্ধি হয়, সেই অবয়বের গাঢ় সাম্যাবস্থায় তরল অপেক্ষা কঠিনে বেশী ই'বে।

সিস্টেমটিকে  $X$  এর নীচে অর্থাৎ  $T_2$  উক্তার নীচে আরো ঠাণ্ডা করলে সিস্টেমে আরো বেশী বেশী করে কঠিন দ্রবণ তৈরী ই'বে এবং সাম্যাবস্থার বাকী তরলের সংযুক্তি  $xy$  রেখা বরাবর কঠিনে থাকবে অর্থাৎ সাম্যাবস্থার বাকী তরলে Pt এর পরিমাণ ক্রমশ কঠিনে থাকবে। এই সবয়ে কঠিন দ্রবণের সংযুক্তিতেও Pt-এর পরিমাণ কঠিনে  $x^1 y^1$  রেখা বরাবর।  $x$  এর খাড়াভাবে নীচে অবস্থিত  $y^1$  বিশুদ্ধতে সিস্টেমটি সম্পূর্ণভাবে কঠিনে পরিণত হ'বে। সেই মুহূর্তের তরল সংযুক্তি  $y$  এবং কঠিন সংযুক্তি  $y^1$ । সুতরাং সিস্টেমে কঠিনীভবন শুরু হয়  $x$  বিশুদ্ধতে এবং শেষ হয়  $y^1$  বিশুদ্ধতে।

সাধারণভাবে এই ধরনের সিস্টেমে কঠিনীভবন লিকুইডাস লেখের যে কোন বিন্দু থেকে শুরু হয় এবং শেষ হয় সলিডাস লেখের যে কোন বিন্দুতে। এইজন্য লিকুইডাসকে কখন কখনও হিমাক লেখ এবং ‘সলিডাস’-কে গলনাক লেখ বলে। বসা বাহুল্য, বিশুদ্ধ অবয়বসময়ের হিমাক ও গলনাক একই।

এই ধরনের সিস্টেমের শীতলীকরণ লেখের (চিত্র 5.10) তাপীয় বিশ্লেষণ করলে আমরা দেখতে পাই যে কঠিনীভবন শুরু হয়  $x$  বিন্দুতে এবং কঠিনীভবন সম্পূর্ণ হয়  $y'$  এ। এখানে কোন অচল বিন্দু (invariant point) নেই। সুতরাং এখানে শীতলীকরণ লেখে সম্পূর্ণ অনুভূমিক (সময়-অক্ষের ঠিক সমান্তরাল) কোন লেখ পাওয়া যায় না। অবশ্য যখন কঠিনীভবন হয় তখন জীনতাপ উন্নত হয় বলে সিস্টেমে শীতলীকরণের হার বা প্রতি একক সময়ে উক্তার পরিবর্তন কঠিনীভবন চোকালীন কিছুটা কম হয়। তুলনায় সিস্টেমে যখন শুধু তরল থাকে ( $ax$ ) বা শুধু কঠিন থাকে ( $y'c$ ) শীতলীকরণের হার বেশি। থ-মেল্ট পদ্ধতিতে (thaw-melt method)  $C$  বিন্দু থেকে শুরু করে  $cy'xa$  লেখ পাওয়া যায়।

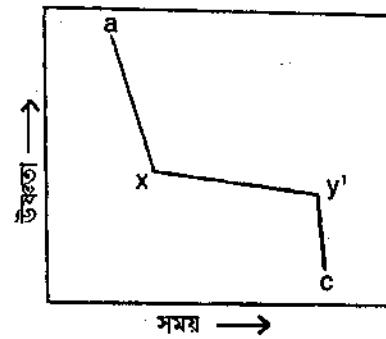
চিত্র 5.9 এই ধরনের সিস্টেমে অবয়বসময়ের আংশিক স্ফটকীকরণ (fractional crystallisation)-কেও বাখ্য করে।  $x'$  বিন্দুর যে কঠিন  $Cx'$  সংযুক্তিতে পৃথক হয়, তাকে সিস্টেম থেকে সরিয়ে নিয়ে পুনরায় গলিত ও ঠাণ্ডা করলে  $b$  বিন্দুতে  $s$  সংযুক্তি সম্পূর্ণ হয়ে কঠিন দ্রবণ আলাদা হয়। এই সংযুক্তিতে  $Pt$  এর ভাগ আগের তুলনায় আরো বেশী থাকে। এইভাবে উৎপন্ন কঠিনকে বার বার বিগলিত ও ঠাণ্ডা করতে থাকলে অবশেষে বিশুদ্ধ  $Pt$  পাওয়া যায়। স্পর্শপক্ষে  $y$  বিন্দুতে তরলাংশকে নিয়ে ক্রমাগত স্ফটকীকরণ করতে থাকলে তরলাংশের মধ্যে ক্রমাগত  $Au$  এর পরিমাণ বাড়তে থাকে এবং অবশেষে এভাবে বিশুদ্ধ  $Au$  পাওয়া যায়। যখন দুটি অবয়ব কঠিন অবস্থায় দ্রবণের ধারাবাহিক প্রেক্ষী তৈরী করে না, এইভাবে তাদের ক্ষেত্রে আংশিক স্ফটকীকরণ (fractional crystallization) সম্ভব নয়।

একাপ সিস্টেমে একটি বা দুটি দশা বর্তমান থাকে বলে সিস্টেমটি হয় দ্বিতীয় বা একচে। কারণ নির্দিষ্ট চাপে  $F^1=C_{P+1}=3-P$ । সিস্টেমে তিনটি দশা কখনই একত্রে না থাকাম এখানে কোন সময়েই  $F=O$  হয় না। কাজেই একাপ সিস্টেমের কোন অচল (invariant) বিন্দু নেই।

যে সমস্ত সিস্টেমে এই রকম সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কঠিন ও তরল দ্রবণের সহাবস্থান পাওয়া যায়। তাদের উদাহরণ  $Hg$ ,  $Cu-Ni$ ,  $Co-Ni$ ,  $Ag-Au$ ,  $Ag-Pd$ ,  $Pb-Bi$ ,  $PbCl_2-PbBr_2$ ,  $NaCl-AgCl$ ,  $KCNS-NH_4CNS$ , ন্যাপথালিম- $\beta$  ন্যাপথল ইত্যাদি।

## 5.6.2 সর্বোচ্চ বা চৱম হিমাক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণের সিস্টেম (System of Solid solutions with a maximum freezing point)

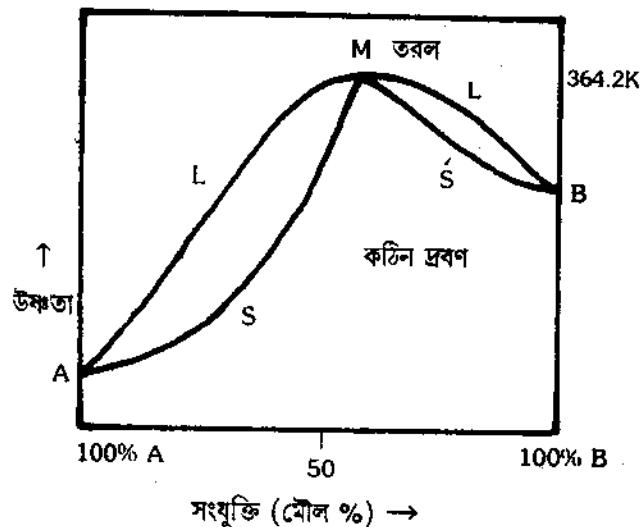
কঠিন ও তরল উভয় দশাতেই দ্রবণের ধারাবাহিক প্রেক্ষী তৈরী করে এবং সর্বোচ্চ বা চৱম হিমাক প্রদর্শন করে -



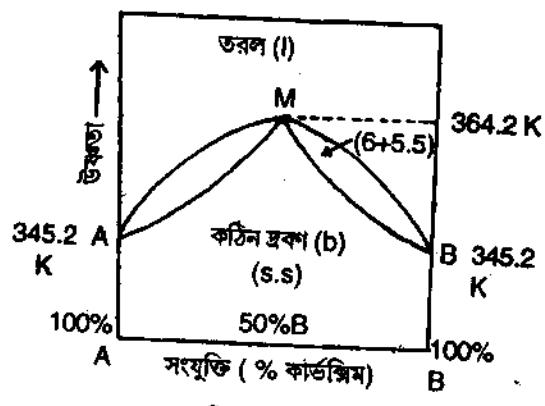
চিত্র 5.10

কঠিন দ্রবণ উৎপন্নকারী সিস্টেমের  
শীতলীকরণ লেখ।

একগ সিস্টেমের সংখ্যা খুবই কম। একগ সিস্টেমের উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হ'ল d এবং l -কার্ভিম (Carboxime), ম্যালোনিক আসিডের d এবং e-মনোবর্নিল এষ্টার (d & l-monobornyl ester of malonic acid) d এবং l- $\alpha$ -ব্রোমোক্যামফর (bromocamphor) ইত্যাদি। 5.11 নম্বর চিত্রে কার্ভিমের ক্ষেত্রে একগ সিস্টেমের দশাচ্ছি আঁকা হয়েছে। চিত্রে দেখা যাচ্ছে একটি অবয়বের উপস্থিতিতে অপর অবয়বের হিমাঙ্ক বাড়ছে এবং লিকুইডাস (ALML'B) ও সলিডাস (ASMS'B) লেখ M বিন্দুতে পরস্পর মিলিত হয়েছে। লিকুইডাস ও সলিডাস লেখের পারস্পরিক অবস্থান এমনই যে তরলে সর্বদা সেই অবয়বেরই বৃহদাংশ বর্তমান যা হিমাঙ্কের অবনমন ঘটায়। M বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় থাকা তরল ও কঠিনের সংযুক্তি একই। সুতরাং এই সংযুক্তিতে সিস্টেমটিতে বিশুদ্ধ পদার্থের মত একই হিমাঙ্ক ও গলনাঙ্ক পাওয়া যায়। যদি সিস্টেমের প্রারম্ভিক সংযুক্তি A থেকে M এর মধ্যে হয়, তবে আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে বিশুদ্ধ A ও M সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ পাওয়া যাবে। আবার প্রারম্ভিক সংযুক্তি M থেকে B এর মধ্যে হলে আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে বিশুদ্ধ B ও M সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ পাওয়া যাবে। আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে এই দ্রবণ থেকে একইসঙ্গে বিশুদ্ধ A ও B পাওয়া যাবে না। চিত্র 5.11 এতে দুটি বিশুদ্ধ আইসোমারেরই গলনাঙ্ক 345.2। লিকুইডাস ও সলিডাস M বিন্দুতে পরস্পর মিলিত হয়েছে। M বিন্দুর সংযুক্তি যে কোন অবয়বেরই শতকরা 50 এবং উক্তা 364.2k.



চিত্র 5.11 : চরম বা সর্বোচ্চ গলনাঙ্কবিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ



চিত্র 5.11a

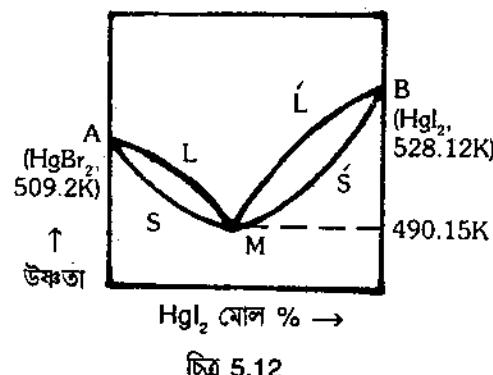
### 5.6.3 সর্বনিম্ন বা অবম হিমাঙ্ক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণের সিস্টেম (System of Solid solution with a minimum freezing point)

কঠিন তরল বাইনারি সিস্টেমের কয়েকটির ক্ষেত্রে অবয়বদুটি (A ও B) অবম হিমাঙ্ক বিশিষ্ট সম্পূর্ণ-মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ তৈরী করে। এই ক্ষেত্রে যখন Aতে B বা Bতে A যোগ করা হয়; হিমাঙ্কের অবনমন ঘটে। চিত্র 5.12 তে দৃষ্টান্ত বা নমুনা প্রকার (typical)  $\text{HgBr}_2\text{-HgI}_2$  এর সিস্টেমটির দশাটিত্রি দেখান হয়েছে। এখানে চিত্র 5.11 এর মত উপরের লেখাটি অর্থাৎ ALML'B লিকুইডস এবং মীচেটি অর্থাৎ ASMS'B সলিজাস। এই দুটি লেখ M বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। এখানে তরল ও কঠিন দ্রবণের সংযুক্তি একই।  $\text{HgBr}_2$  ও  $\text{HgI}_2$  এর গলনাঙ্ক যথাক্রমে 509.15 ও 528.15K। M বিন্দুতে সিস্টেমের উর্ধ্বতা প্রায় 490.15K। ইহাই সিস্টেমের অবম বা সর্বনিম্ন হিমাঙ্ক। এই উর্ধ্বতায় কঠিন দ্রবণ তরল দ্রবণে বিগলিত হয় ঠিক একটি বিশুদ্ধ যৌগের মত কোন সংযুক্তির পরিবর্তন ছাড়াই। অন্য উর্ধ্বতায় একটি তরল দ্রবণ সর্বদা একটি ভিন্ন সংযুক্তির কঠিন দ্রবণের সহিত সাম্যাবস্থায় থাকে। 5.12 নম্বর চিত্রটি অধ্যায়। এর 1.15 নম্বর চিত্রের মত যেখানে তরল-বাস্প সাম্যাবস্থার আলোচনা করা হয়েছে। সূতরাং একটু ভালভাবে লক্ষ্য করলেই বোৰা যায় যে, M এর খেকে কম ও বেশি সংযুক্তি সম্পর্ক দ্রবণ খেকে আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে যথাক্রমে  $\text{HgBr}_2$  ও  $\text{HgI}_2$  পৃথক করা যাবে। দুটো অবয়বকেই আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে একইসঙ্গে পৃথক করা যাবে না। এই ধরণের অন্যান্য সিস্টেমগুলি হ'ল Cu-Au, Mn-Co, As-Sb, Ni-Mn, KCl-KBr,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ , p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ -p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  ইত্যাদি।

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  ও  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -এর গলনাঙ্ক যথাক্রমে 1093.15 ও 1133.15K হলেও তাদের 1:1 মিশ্রণে উৎপন্ন ‘ফিউশান’ মিশ্রণ (fusion mixture) শুরু 963.15K উর্ধ্বতায় গলে। এক্ষেত্রে  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ও  $\text{K}_2\text{CO}_3$  এর কঠিন দ্রবণ একটি নিষ্পত্তি বা অবম গলনাঙ্ক প্রদর্শন করে। কম উর্ধ্বতায় বিগলিত হয় বলে ল্যাবরেটরী ও শিল্পে ‘ফিউশান’ মিশ্রণের যথেষ্ট ব্যবহার আছে।

### 5.7 প্রকার IV : আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ বিশিষ্ট দ্বি-অবয়ব বা বাইনারি সিস্টেম (Binary systems with solid solution which are partially miscible)

যে সমস্ত দ্বি-অবয়ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে তরল দ্বয়ের দ্রবণ সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কিন্তু কঠিনস্বয়ের দ্রবণ আংশিক মিশ্রণযোগ্য, এখানে তাদের বিষয় আমরা আলোচনা করবো।

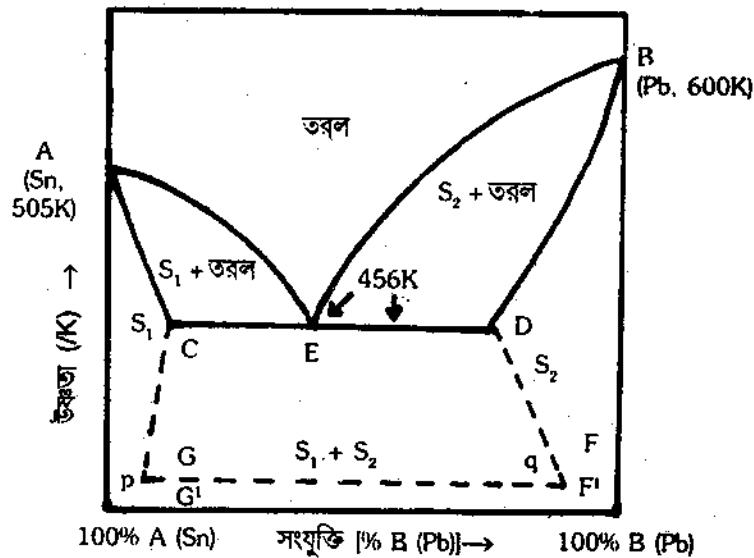


চিত্র 5.12

এটা প্রায়ই ঘটে যে গাড়িরের সুনির্দিষ্ট সীমার ধ্রুও উষ্ণতার ওপর নির্ভর করে দুটি অবয়ব কঠিন দশায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য হয়, যদিও তরলদশায় তারা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য। এক্ষেত্রে সিস্টেমে দুটি অনুবন্ধ (conjugate) দ্রবণ পাওয়া যায়। ব্যাপারটা অনেকটা আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়ের (অর্থাৎ স্ফুটনাক-সংযুক্তি স্থিতিতে 2.05 এর) সিস্টেমের অনুরূপ। কিছু উষ্ণতার সীমা (AD')-র মধ্যে (চিত্র 5.13)

কোন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সামগ্রিক সংযুক্তির ওপর নির্ভর করে কঠিন A কিছুটা কঠিন B কে প্রবীভৃত করে একটি কঠিন দ্রবণ তৈরী করতে পারে। একই উষ্ণতায় অন্য সংযুক্তির সীমার মধ্যে একইভাবে কঠিন B কিছুটা কঠিন A-কে প্রবীভৃত করে আর একটা কঠিন দ্রবণ তৈরী করতে পারে। এই কঠিন দ্রবণগুলি সমসাধিক (homogenous) এবং একটি বিশেষ উষ্ণতায় E বিন্দুতে যেহেতু দুটি কঠিন দশা,  $S_1$  ও  $S_2$ , এবং তরলদশা মিলিত হয়েছে, এই বিন্দুটি একটি অচল বিন্দু। অন্যান্য এখানে সিস্টেমের কঠিন তরল সাম্যাবস্থার লেখে একটি বিচ্ছেদ discontinuity বর্তমান। এই অচল বিন্দুটি দূরক্ষম হতে পারে। ইউটেকটিক বিন্দু অথবা একটি সংক্রমণ বিন্দু। কাজেই এরাপ ধনীভূত সিস্টেমও দুই প্রকারের।

- আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ বা একটি ইউটেকটিক বিন্দু প্রদর্শন করে।
- আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন-দ্রবণ যার একটি প্রেরিটেকটিক বা সংক্রমণ (transition) বিন্দু প্রদর্শন করে।



চিত্র 5.13 : ইউটেকটিক বিন্দু সহ একটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন জোড়ের সিস্টেম

### 5.7.1 আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের ইউটেকটিক সিস্টেম (Eutectic system of partially miscible solid solutions)

চিত্র 5.13-এ A ও B বিন্দু যথাক্রমে Sn (গলনাক বা হিমাক 505K) ও Pb (গলনাক বা হিমাক 600K)-কে নির্দেশ করছে। এরা নিজেদের মধ্যে আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ তৈরী করে। উভয় অবয়বেরই গলনাক ও হিমাক অন্য অবয়বের উপস্থিতিতে করে। তাপ-বিশেষণ পদ্ধতিতে শীতলীকরণ লেখ থেকে এই হিমাক হ্রাসের লেখকর পাওয়া যায়। চিত্র 5.13-এ এই লেখদার্যকে যথাক্রমে AE ও BE রেখাদ্বারা প্রকাশ করা হয়েছে। সুতরাং এরা হল সিস্টেমের ‘লিকুইডাস’ লেখ। এরা পরস্পরে E বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। AC ও BD হল যথাক্রমে এদের অনুরূপ ‘সলিডাস’ লেখ।

AE বরাবর যে কঠিন সাম্যাবস্থায় তরলদশা থেকে পৃথক হয় তা অতিরিক্ত A-তে B-এর কঠিন দ্রবণ। একে  $S_1$  ধরণ বলা যেতে পারে। আবার BE বরাবর যে কঠিন সাম্যাবস্থায় তরলদশা থেকে অধিক্ষিণ হয়, তা অতিরিক্ত B-তে A-এর কঠিন দ্রবণ। একে  $S_2$  ধরণ বলা যেতে পারে। E বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় থাকে তিনটি দশা— তরল ও দুটি কঠিন দশা ( $S_1$  ও  $S_2$  ধরন)। সুতরাং এটা সিস্টেমের একটি অচল ও ইউটেকটিক বিন্দু। তবে সাধারণ ইউটেকটিক বিন্দু (চিত্র-5.2) থেকে এখানে একটি পার্থক্য আছে। তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকা কঠিন দশাগুলি এখানে বিশুদ্ধ অবয়ব নয়— তারা দুটো কঠিন দ্রবণ-যাদের সংযুক্তি যথাক্রমে C ও D বিন্দুর সংযুক্তি দ্বারা বোঝা যায়। অবশ্য দ্বনীভূত সিস্টেমের এই অচল বিন্দু সত্তাই তরলের অস্তিত্বের সর্বনিম্ন উষ্ণতাকেই নির্দেশ করে। একটু লক্ষ্য করলেই দেখা যায় চিত্র 5.13, চিত্র 5.2 ও 5.12 এর মাঝামাঝি। অর্থাৎ আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের দশালেখচিত্র অমিশ্রণ যোগ্য (চিত্র 5.2) ও সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য যে সিস্টেম কঠিন অবস্থায় দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী তৈরী করে (চিত্র 5.12) কঠিন-অবয়বন্ধয়ের সিস্টেমের মাঝামাঝি চরিত্রে। যদি চিত্র 5.13-এর কঠিনদ্রয় আরো বেশি বেশি মিশ্রণযোগ্য হ'ত C ও D বিন্দু কাছাকাছি এসে অবশেষে মিলে যেত এবং দশাচিত্রটি চিত্র 5.12 এর মত হ'ত। অপরপক্ষে যদি কঠিনদ্রয় অপেক্ষাকৃত কম মিশ্রণযোগ্য হ'ত C ও D পরম্পরের থেকে দূরে সরে যেত এবং অবশেষে তাদের সংযুক্তি যথাক্রমে বিশুদ্ধ A ও B এবং সংযুক্তির সমান হ'ত।

এই ধরনের সিস্টেমের একটি উল্লেখযোগ্য বিষয় হ'ল দুটি কঠিন দ্রবণের পারস্পরিক (mutual) সাম্যাবস্থা। কারণ দুটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়ের মতই এখানেও উষ্ণতা হ্রাসে দ্রাব্যতার হ্রাস হয়। বিভিন্ন উষ্ণতায় Aকঠিনে; B কঠিনের এবং B কঠিনে A কঠিনের দ্রাব্যতা যথাক্রমে দ্রাব্যতা বনাম উষ্ণতা লেখ CG<sup>1</sup> ও DF<sup>1</sup> দ্বারা বোঝা যায়। সুতরাং একটি উচ্চতর সম্মিলন দ্রবণ উষ্ণতা (upper critical solution temperature) পাওয়া যাওয়ার কথা তাণ্ডিকভাবে CD এর ওপরে। কিন্তু এখানে শুধুই তরল-মিশ্রণ বর্তমান এবং কঠিনের কোন বাস্তব অস্তিত্ব নেই। CDFG<sup>1</sup> ক্ষেত্রের মধ্যে যে কোন বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় থাকা দুটি কঠিন দ্রবণের সংযুক্তি পাওয়া যেতে পারে। CG<sup>1</sup> থেকে DF<sup>1</sup> পর্যন্ত একটি টাই রেখা টেনে। যেমন সাম্যাবস্থায় থাকা P ও Q কঠিন দ্রবণের পারস্পরিক সংযুক্তি GF টাই রেখা টেনে পাওয়া যায়।

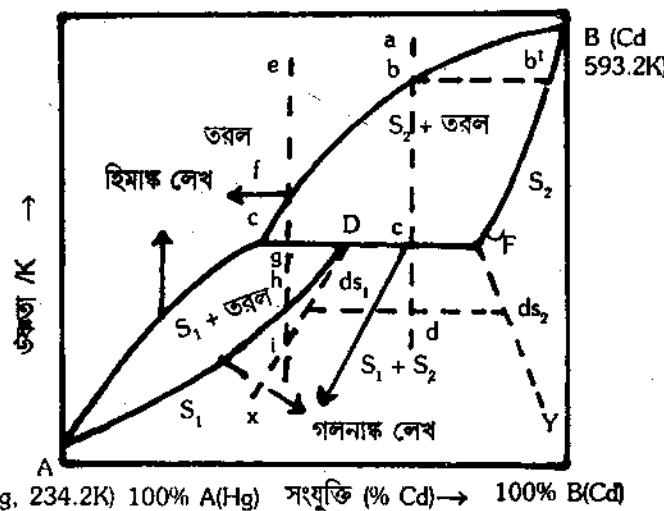
এখন C এর তুলনায় কম পরিমাণে A সম্পর্কে A-তে B এর দ্রবণ থেকে আমরা কেবলমাত্র  $S_1$  কঠিন পাই। আবার D এর তুলনায় কম পরিমাণে B সম্পর্কে তরল (Bতে A-এর দ্রবণ) থেকে আমরা কেবলমাত্র  $S_2$  কঠিন পাই। কিন্তু যেসব তরলের সংযুক্তি C ও D এর সংযুক্তির মাঝামাঝি, তাদের ঠাণ্ডা করলে সিস্টেমে হয়  $S_1$  ও ইউটেকটিক (CE এর মধ্যে সংযুক্তি) নয়  $S_2$  ও ইউটেকটিক (DE এর মধ্যে সংযুক্তি) পাওয়া যায়। ACE ক্ষেত্রে  $S_1$  কঠিন তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। আবার BDE ক্ষেত্রে  $S_2$  কঠিন তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। ইউটেকটিক বিন্দু E এর নীচে এবং CDF<sup>1</sup>G<sup>1</sup> ক্ষেত্রে দুটি কঠিন  $S_1$  ও  $S_2$  সাম্যাবস্থায় থাকে। বাস্তবক্ষেত্রে Pb-Sn সিস্টেমের বহুল ব্যবহার হয় সোলডারস ('Solders') বা আলাইক্র হিসাবে। এই সিস্টেমের ইউটেকটিক উষ্ণতা (456K)। সংযুক্তি 34%Pb + 66%Sn) ক্রম এবং কঠিনীভবনের গতি মন্তব্য হওয়ার পাইপের ফাঁটলে বা সংযোগস্থলে আলাইক্রের কাজের সুবিধা হয়, Sn-Pb সিস্টেম অংশেও Cu-Ag, Au-Ni, Bi-Pb, Fe-Cr, Cd-Sn, AgCl-CuCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>-TLNO<sub>3</sub>, ন্যাপ্টালিন-মনোক্লোরো অ্যাসিটিক অ্যাসিড ইত্যাদি সিস্টেমে ও আংশিক মিশ্রণযোগ্য এবং ইউটেকটিক বিন্দু বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ দেখতে পাওয়া যায়।

## 5.7.2 আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের পেরিটেকটিক সিস্টেম (Peritectic system of partially miscible solid solutions)

এক্ষেত্রে একটি নির্দিষ্ট উক্তায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের একটি পেরিটেকটিক (Peritectic) পরিবর্তন হ'ল Hg-Cd সিস্টেম। উক্তায় পরিবর্তনের সাথে এই সিস্টেমের ধরন কিভাবে বদলায় তা চির 5.14 থেকে জানতাবে বোধ্য যায়। এখানে A(Ng) এর গলনাক বা হিমাক 234.2K এবং B বা Cd এর গলনাক বা হিমাক 593.2K। এক্ষেত্রে, যেমন প্রায়ই কঠিন দ্রবণের ক্ষেত্রে ঘটে, B (Cd) যুক্ত করলে AC বরাবর A-এর হিমাক এবং AD বরাবর গলনাক বাড়ে অপরপক্ষে B (Cd)-তে A (Hg) যুক্ত করলে BC বরাবর হিমাক এবং BF

বরাবর গলনাক করে। সুতরাং এখানে AC ও BC যথাক্রমে  $S_1$  ও  $S_2$  ধরনের কঠিন দ্রবণের লিকুইডস এবং AD ও BF যথাক্রমে সলিডাস। লিকুইডাই AC সলিডাস সেখে AD বরাবর বিভিন্ন সংযুক্তির  $S_1$  ধরনের কঠিন-দ্রবণের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকা তরলের সংযুক্তি নির্দেশ করে। অনুরূপভাবে BC-এর মধ্যের যে কোন সংযুক্তির তরল  $S_2$  কঠিন দ্রবণের কোন সংযুক্তির সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে তা অনুরূপ সলিডাস সেখে BF দ্বারা বোধ্য যায়। C হ'ল সিস্টেমের একটি অচল বিন্দু কারণ এখানে তিনটি দশা - অর্থাৎ দৃটি কঠিন দশা  $S_1$  ও  $S_2$  এবং তরল এখানে সাম্যাবস্থায় থাকে। একে সংক্রমণ বিন্দু (transition point) অথবা পেরিটেকটিক বিন্দু (peritectic point) বলা হয়। চির 5.14 থেকে এটা সহজেই বোধ্য যায় যে তরলের সংযুক্তি A ও C এর মধ্যে তাকে ঠাণ্ডা করলে  $S_1$  ধরনের কঠিন দ্রবণ অধঃক্রিয় হয়। আরো B ও F এর মধ্যেকার তরল কেবলমাত্র  $S_2$  ধরনের কঠিন-দ্রবণ দেয়। পেরিটেকটিক উক্তায় অর্থাৎ Hg-Cd সিস্টেমে 455.2K উক্তায়  $S_1$  কঠিনের সংযুক্তি D,  $S_2$  কঠিনের সংযুক্তি F ও তরলের সংযুক্তি C। সুতরাং এই উক্তায় তিনটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকে অর্থাৎ এখানে  $F = C + P + 1 = 2 + 3 - 1 = 0$ । এই তিনটি বিন্দু চিরে তাই একটি অনুভূমিক রেখা CDF তৈরী করে।

সংযুক্তির গণিত মিশ্রণকে ঠাণ্ডা করলে b বিন্দুতে  $S_2$  কঠিন-দ্রবণ-অধঃক্রিয় হয় এবং শীতলীকরণ সেখে (উক্তা বনাম সময় সেখে) একটি ত্রৈক দেখতে পাওয়া যায়। সিস্টেমকে আরো ঠাণ্ডা করলে  $S_2$  কঠিন-দ্রবণের সংযুক্তি b'F বরাবর পরিবর্তিত হয়। তরলের সংযুক্তি bc বরাবর পরিবর্তিত হয়। উক্তা C বিন্দুতে পৌছালে সিস্টেমে  $S_1$  কঠিন দ্রবণও তৈরী (অধঃক্রিয়) হ'তে থাকে। সিস্টেমকে আরো ঠাণ্ডা করলে  $S_2$  কঠিন তরলের সাথে একটি পেরিটেকটিক



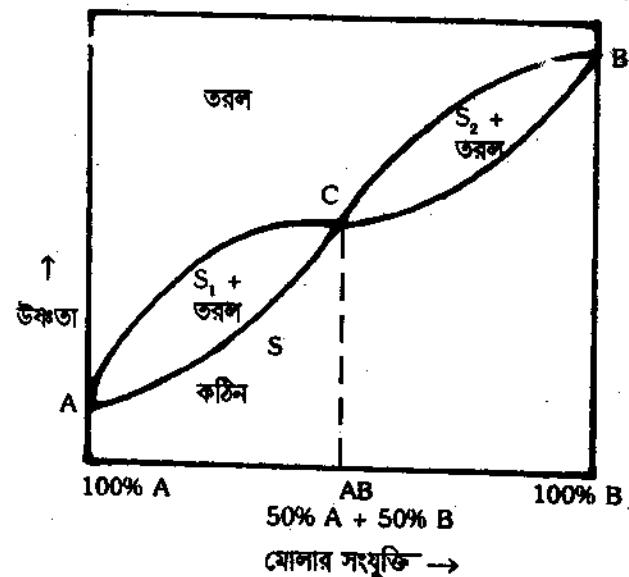
চির 5.14 পেরিটেকটিক বিন্দু আছে একাপ আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের দশাচিত্র।

পরিবর্তন করে আরো বেশি বেশি করে  $S_1$  কঠিন করতে থাকে এবং সিস্টেমের উক্ততা একই থাকে। এই অবস্থা চলে যতক্ষণ না সমন্বয় তরল নির্ণয় করে এবং সিস্টেমে শুধু  $S_1$  ও  $S_2$  কঠিন-মুখ্য পাওয়া যায়। শীতলীকরণ লেখে এখানে একটি পূর্ণ বিরতি পাওয়া যায় এবং তারপর সিস্টেমের উক্ততা আবার  $d$  বিন্দু পর্যন্ত ধারাবাহিকভাবে পরিবর্তিত হয়। উক্ততার পরিবর্তনের সাথে কিভাবে  $S_1$  ও  $S_2$  কঠিন তাদের সংযুক্তির পরিবর্তন করে তা যথাক্রমে  $DX$  ও  $FY$  রেখা দ্বারা বোঝা যায়। যেমন  $d$  বিন্দুতে  $S_1$  ও  $S_2$  এর সংযুক্তি হ'ল যথাক্রমে  $ds_1$  ও  $ds_2$ ।

$d$  বিন্দু থেকে একটি গলিত মিশ্রণকে ঠাণ্ডা করলে ( $C$  ও  $D$  এর মধ্যবর্তী) প্রথমে  $f$  বিন্দুতে  $S_2$  কঠিন-মুখ্য পৃথক হয় এবং সময় উক্ততা লেখে একটি ত্রৈক পাওয়া যায়। এই অবস্থা চলে যতক্ষণ না সিস্টেম ত্রৈক পোছায়। যখন সিস্টেমটি অচল (invariant) হয় এবং উক্ততা স্থির থাকে। যেহেতু তরলদশা  $C$  তে কঠিনদশা দ্রুতের তুলনায় অপেক্ষাকৃত বেশি  $A$  থাকে, সিস্টেমটি উৎক্রমণ বিন্দুতে হলো এখানে তরল সম্পূর্ণভাবে কঠিন হয় না, যেটা ঘটে যদি সিস্টেমের সংযুক্তি  $D$  ও  $F$  এর মধ্যে হয়। এখানে পেরিটেকটিক পরিবর্তনের সাহায্যে কঠিন মুখ্য  $F$  থাইয়ে থাইয়ে অবস্থাপুর্ণ হয় এবং সিস্টেমে খালি  $C$  সংযুক্তির তরল ও  $D$  সংযুক্তির  $S_1$  কঠিন-মুখ্য থাকে। এরপর সিস্টেমটি হয়ে পড়ে একচল এবং উক্ততা আবার  $g$  থেকে  $h$ -এ পরিবর্তিত হ'তে থাকে। ক্রমশ অবশিষ্ট তরল  $S_1$  কঠিনে পরিবর্তিত হয়ে  $h$  বিন্দুতে  $S_1$  হিসাবে তরলের কঠিনীভবন প্রায় শেষ হয়। এরপর উক্ততা হ্রাস (Li) শীতলীকরণ লেখে আবার ধারাবাহিক। দুটি কঠিনের প্রবণের এরকম পেরিটেকটিক পরিবর্তন হয়  $\text{Co-Fe}$ ,  $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ ,  $\text{LiCl-AgCl}$ । প্রত্যেক অবয়বদ্বয়ের সিস্টেমের ক্ষেত্রে।

## 5.8 প্রকার V : কঠিন দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং পরম্পরের মধ্যে যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম :

এতক্ষণ পর্যন্ত বিষয়টিকে সহজ রাখার জন্য একটি বিশেষ ধরন বিশিষ্ট সিস্টেমের আলোচনা করা হয়েছে। কিন্তু অনেকক্ষেত্রে যেমন ধাতু-মিশ্রের আলোচনার ক্ষেত্রে হি অবয়ব সিস্টেমেই নানারকম ধরনের সমস্যা সম্পর্ক করা যায়। যেমন বর্তমানের বিঅবয়ব বিশিষ্ট আলোচনা সিস্টেমটি কঠিন দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং পরম্পরের মধ্যে যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম। এসপুর সিস্টেমের দশাচিত্র চিত্র 5.15 এর মত হয়। এখানে  $C$  বিন্দুতে সলিডাস ও লিকুইডাস পরম্পর মিলিত হয়েছে। এই বিন্দুর সংযুক্তি থেকে যৌগটির সংকেত এবং উক্ততা থেকে যৌগটির গলনাক পাওয়া যায়। লেখটি আসলে দুটি সেখচিত্রের সমষ্টি বলা যেতে পারে। একটি



চিত্র 5.15 : কঠিন মুখ্যের সাথে যৌগ-গঠন-রকম সিস্টেম

লেখচিত্র A ও যৌগ AB এর জন্য। অপরটি B ও যৌগ AB এর জন্য। দুটি লেখচিত্রকে যেন পাশাপাশি রাখা হয়েছে। উভয় ক্ষেত্রেই সিস্টেমে কঠিন অবস্থায় দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী তৈরী হয়। এরপ সিস্টেমের উদাহরণ হ'ল,  $Mg-Cd$ ,  $I_2-Br_2$  ইত্যাদি।

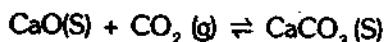
### 5.9 : অধনীভূত বা প্রেষণযোগ্য অবস্থাবিশয়ের সিস্টেম :

কঠিন-কঠিন, তরল-তরল বা কঠিন-তরল অর্থাৎ প্রেষণ-অযোগ্য ঘনীভূত সিস্টেমের সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে আমরা সাধারণত ধরে নিই যে সিস্টেমে চাপ এত বেশি যে বাস্পের উপস্থিতি সমান্য। সূতরাং এসবক্ষেত্রে সাধারণত বাস্পীয় দশাকে নথগ্য ধরা হয়। অপেক্ষাকৃত কম চাপে যদি এক বা একাধিক অবয়ব উদ্বায়ী হয়, তবে সাম্যাবস্থায় বাস্প থাকতে পারে। আমরা এই অংশে গ্যাস-কঠিন সাম্যাবস্থার কথাই মূলত আলোচনা করবো। একটি গ্যাস ও একটি কঠিনের মধ্যে সাম্যাবস্থার ধরন নির্ভর করে দুটো অবয়বের মধ্যে কিন্তু সম্পর্ক তার ওপর। এই সম্পর্ক প্রধানত দু-রকমের। যথা

- এমন সিস্টেম যেখানে গ্যাস ও কঠিন পরম্পরের মধ্যে এক বা একাধিক যৌগ গঠন করে।
- এমন সিস্টেম যেখানে গ্যাস কঠিনে দ্রবীভূত হয় — সজে যৌগ গঠন হতেও পারে আবার নাও হতেও পারে। অবশ্য এরাপ সিস্টেম লক্ষণীয়ভাবে শুরুত্বপূর্ণ তখনই যখন সিস্টেমে দ্রবণ হয় না কিন্তু যৌগ গঠিত হয়। এখানে আমরা সেজন্প সিস্টেমেরই আলোচনা করবো।

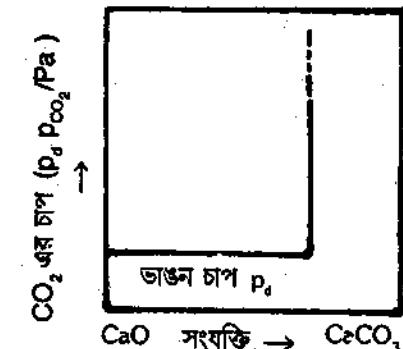
#### 5.9.1 কঠিন-গ্যাস সাম্যাবস্থায় দশা নিয়েমের প্রয়োগ : (Application of phase rule to solid gas equilibria)

গ্যাস কঠিন সাম্যাবস্থার যাতে যৌগ উৎপাদন যুক্ত তার একটি সহজ উদাহরণ হ'ল কঠিন ক্যালসিয়াম অক্সাইড ( $CaO$ ) এবং গ্যাসীয় কার্বন ডাই অক্সাইড ( $CO_2$ ) এর মিশ্রণে তৈরী কঠিন ক্যালসিয়াম কার্বনেট ( $CaCO_3$ )।



এই সাম্যাবস্থায় দশা নিয়েমের প্রয়োগ করে পাই  $F = C - P + 2 - 2$   
 $3 + 2 - 1$  এর অর্থ হ'ল উক্ত নির্দিষ্ট করে দিলে  $CO_2$  এর সাম্য চাপও নির্দিষ্ট হয়ে যায়। তিনি 5.16 খেকে নির্দিষ্ট উক্তায়  $CO_2$  গ্যাসকে  $CaO$  (কঠিন) রাখা একটি আবক্ষ পাত্রে ত্রুমশ বেশি বেশি করে প্রবেশ করান হ'লে কি ঘটে তা বোবা যায়। পরীক্ষায় নির্দিষ্ট উক্তায় কোম বিক্রিয়া হয় না যতক্ষণ না চাপ ভাঙন-চাপ  $P_d$ তে পৌঁছায়। এই চাপে  $CaO$  (কঠিন)-এর সাথে  $CO_2$  (গ্যাস) এর সংযোগ ঘটে এবং চাপ স্থির থাকে যতক্ষণ না সমস্ত  $CaO$ ,  $CaCO_3$  কঠিনে রাসায়নিক হয়। এরপর  $CO_2$  এর পরিমাণ বাড়ালে চাপ আবার বাঢ়তে থাকে।

একইরকমভাবে উচ্চচাপে  $CO_2$  এর সাথে  $CaCO_3$  কে রেখে ত্রুমশ চাপকে হ্রাস করলে, কোন ভাঙন (dissociation) হয় না, যতক্ষণ



চিত্র 5.16 :  $CaCO_3$ - $CaO$ - $CO_2$  সিস্টেম-

$p_d$  এর মানে ভাঙন চাপ

$P_{CO_2-CO_2}$  এর চাপ

না চাপ এ উক্তায় Pd-তে পৌছায়। তবে একবার এই মানে পৌছালে,  $\text{CaCO}_3$  এর ভাণ্ডন শুরু হয়ে যায় এবং চাপ ফ্রিক হয়।  $\text{CaCO}_3$  এর সম্পূর্ণ ভাণ্ডনের পর  $\text{CO}_2$  এর চাপ আবার কমান হয়।

কঠিন-গ্যাস সিস্টেমে যখন অবয়বদ্বয় একাধিক কঠিন যৌগ উৎপন্ন তখন একাপ সিস্টেম লক্ষ্যবীয়ভাবে গুরুত্বপূর্ণ হয়ে উঠে। একাপ সিস্টেমের উদাহরণ হ'ল সাম্যাবস্থায় থাকা বিভিন্ন পরিমাণ ক্লেস-জল বিশিষ্ট বিভিন্ন লবণ যৌগ ও জলীয় বাস্প,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{xNH}_3$  ও  $\text{NH}_3$  বাস্পের সিস্টেম ইত্যাদি। এসবক্ষেত্রে চাপ বনাম সংযুক্তির দশাটির থেকে সিস্টেমে উপস্থিত একাধিক সাম্যাবস্থার স্থৰণ বৃথতে পারা যায়। যেমন  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  সিস্টেমের বিভিন্ন অবস্থায় চারটি কঠিন যৌগ বা দশা ও একটি  $\text{H}_2\text{O}$  বাস্পের দশা বর্তমান। চারটি কঠিন দশা হ'ল (a)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (b)  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (C)  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  এবং জলবিহীন (*anhydrous*)  $\text{CuSO}_4$  যখন জলবিহীন  $\text{CuSO}_4$  সিস্টেমে  $\text{H}_2\text{O}$  বাস্প যোগ করা হয় অথবা যখন পাঁচ জল অনু-বিশিষ্ট পেন্টাহাইড্রট  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  কে ধীরে ধীরে জলমুক্ত (*dehydrated*) করা হয়, নিম্নলিখিত রাসায়নিক সাম্যাবস্থ দেখতে পাওয়া যায় :

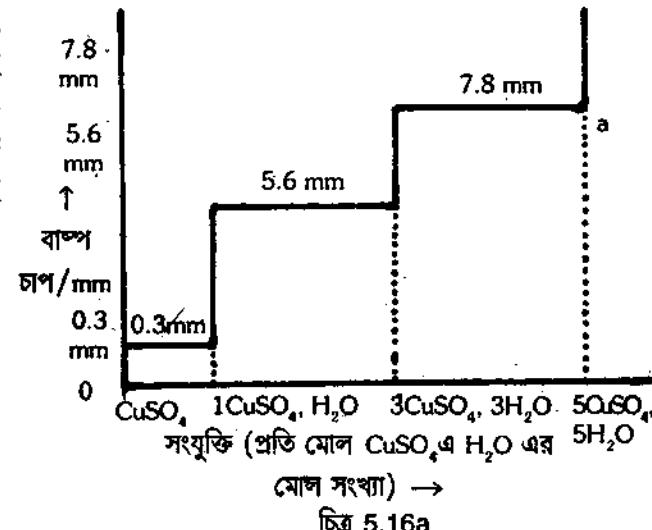
- i)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (পেন্টাহাইড্রট)  $\rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ট্রাইহাইড্রট) +  $2\text{H}_2\text{O}$  সাম্য ফ্রিক (K<sub>i</sub>) ( $50^\circ\text{C}$ )  
 $\sqrt{K_i} = P_i = 45.4 \text{ mm}$
- ii)  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  মোনোহাইড্রট +  $2\text{H}_2\text{O}$   $\sqrt{K_2} = P_{ii} = 30.9 \text{ mm}$
- iii)  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4$  (জলবিহীন) +  $\text{H}_2\text{O}$   $K_3 = P_{iii} = 4.5 \text{ mm}$

প্রথম বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে ভরক্রিয়া সূত্র ব্যবহার করে পাই

$K_1 = \frac{a^2 \text{H}_2\text{O} \cdot a^2 \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{a^2 \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = P_i^2$  যেখানে  $P_i$  হ'ল  $50^\circ\text{C}$  উক্তায়। নম্বর সাম্যাবস্থায় জলের বাস্পচাপ। এইরকমভাবে ভরক্রিয়া সূত্র ব্যবহার করে অন্যগুলির ক্ষেত্রেও দেখান যায় যে এই সাম্যাবস্থা থ্যাকাকালীন একটি নির্দিষ্ট উক্তায় বাস্পচাপ ফ্রিক। অবশ্য পরীক্ষার মাধ্যমেও সেই একই সিদ্ধান্তে আসা যায়। যখন একটি বক্স পাত্রে পেন্টাহাইড্রট ক্লেস নিয়ে তাকে একটি নির্দিষ্টে

উক্তায় (ধরা যাক  $50^\circ\text{C}$ ) রাখা হয় এবং পাস্পের সাহায্যে সেই সিস্টেমের বাস্প ফ্রিমশই সরান হয়, সিস্টেমের বাস্পচাপ প্রথমে 45.4 mm-এ হিসেব থাকে। এই অবস্থায় সিস্টেমে তিনটি দশা বর্তমান। কঠিন পেন্টা হাইড্রট, কঠিন ট্রাই হাইড্রট ও জলীয় বাস্প। অতএব এখানে  $P=3$ ।  $F = C \cdot P + 2 = 2 \cdot 3 + 2 = 1$  অর্থাৎ সিস্টেমটি একচল।

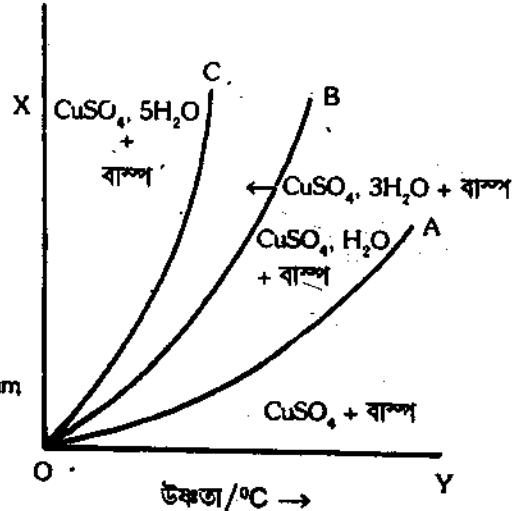
যেহেতু উক্তায় ফ্রিক, তাই এখানে চাপের পরিবর্তন সংক্ষিপ্ত নয় - যতক্ষণ তিনটি দশা একত্রে সহাবস্থান করছে। পরীক্ষালক্ষ চিত্রে (5.17) ab অংশ হিসেবে ও ট্রাইহাইড্রট-পেন্টাহাইড্রট সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করছে। b বিশ্বৃতে



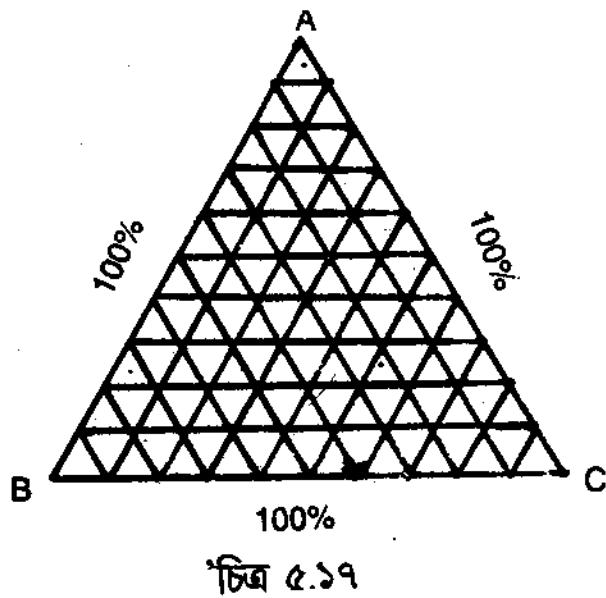
পেটাহাইড্রেট সম্পূর্ণভাবে ট্রাই হাইড্রেটে রূপান্তরিত হয়। এই অবস্থায় সিস্টেমে ট্রাইহাইড্রেট ও জলীয় বাস্প দুটি মাত্র দশা থাকায়  $P=2$   $\therefore F=C-P+2$  অথবা  $F=2-2+2=2$ । উক্তা এখানে ফ্র্যুক রাখা হয়েছে। তাই আর একটি চলবাসি চাপ এখানে ফ্র্যুক নয়। সংযুক্তির সাথে প্রিবর্তনীল। এই অবস্থায় চাপ C (30.9 mm) পর্যন্ত করে। সংযুক্তির পরিবর্তনে  $Cd$  বরাবর চাপ আবার ফ্র্যুক থাকে। কারণ এই অবস্থায় আবার তিনটি দশাৰ (অর্থাৎ  $P=3$ ) সহাবস্থান ঘটে। এই তিনটি দশা হ'ল ট্রাইহাইড্রেট, মনোহাইড্রেট ও জলীয় বাস্প। এখানে ট্রাইহাইড্রেট ক্রমশ জল হারিয়ে মনোহাইড্রেটে পরিবর্তিত হয়। d বিন্দুতে সংযুক্তি দেখায় যে এটা সম্পূর্ণভাবে মনোহাইড্রেট। সুতরাং সিস্টেমটি এই অবস্থায় ছিল এবং সংযুক্তির পরিবর্তনে চাপ de বরাবর e বিন্দু (4.5 mm) পর্যন্ত করতে থাকে। পাস্পের সাহায্যে  $H_2O$  বাস্প আরো সরিয়ে নিলে মনোহাইড্রেট কেলাস ef বরাবর অবশেষে জলবিহীন বা নিরূপক কপার সালফেটে পরিপন্থ হয়। f বিন্দু সম্পূর্ণভাবে নিরূপক কপার সালফেটের। যখন সমস্ত জল তাড়িয়ে দেওয়া হয়, ধাপের পরিমাণ হয় শূন্য। 5.17 নম্বর চিত্রটি সঙ্গে কবলেই বোৱা যায় এটা কয়েকটি ধাপ বা সিন্ডি-সমূহয়ে গঠিত। একাপ বাস্পচাপ সংযুক্তির লেখ থেকে নতুন যৌগের হাইড্রেশন মেলে - এমনকি যদিও তাদের সিস্টেম থেকে আলাদা করতে না পারা যায়। ধাপের সংখ্যা দুটি অবঘবের মধ্যে যতগুলি ঝোগ তৈরী হয়; তাদের সংখ্যাকে নির্দেশ করে।

চাপ-উক্তার লেখচিত্র দ্বারা একাপ সিস্টেম ব্যাখ্যা করা হয়। কপার সালফেট-জল সিস্টেমের জন্য এই লেখচিত্র দেখান হয়েছে চিত্র - 5.18এ সবচেয়ে উপরের লেখটি (OC) হ'ল পেটাহাইড্রেট-ট্রাইহাইড্রেট সিস্টেমের সাম্য বাস্পচাপ। OC রেখার উপর যে কোন বিন্দুতে তিনটি দশা থাকায়, এখানে সিস্টেমটি একচে। তাই একেত্রে উক্তার সাথে সাম্য বাস্পচাপের লেখটি বিশুল্ক তরঙ্গের সাম্যবাস্পচাপ-উক্তা লেখের অনেকটা সমরূপ। কিন্তু  $COX$  অঞ্চলের অন্য যে কোন বিন্দুতে  $P=2$  চাপ/mm দশা দুটি হ'ল  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  কঠিন ও জলীয় বাস্প। সুতরাং  $COX$  এর মধ্যবর্তী অঞ্চলে সিস্টেমটি ছিল।

অনুরূপভাবে OB ও OA হ'ল যথাক্রমে  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$  -  $CuSO_4 \cdot H_2O$  -  $H_2O$  বাস্প ও  $CuSO_4 \cdot H_2O$ - $CuSO_4 \cdot H_2O$  বাস্প সিস্টেমসহয়ের সাম্যবাস্পচাপ লেখ। এবং BOC ও AOB রেখা দ্বারা সীমাবদ্ধ মধ্যবর্তী অঞ্চলের চাপ ও উক্তায় স্থায়ী হয় যথাক্রমে  $CuSO_4 \cdot 3H_2O +$  জলীয় বাস্প এবং  $CuSO_4 \cdot H_2O +$  জলীয় বাস্প। AOY দ্বারা সীমাবদ্ধ মধ্যবর্তী অঞ্চলের চাপ ও উক্তায় স্থায়ী হয় অনার্ফ  $CuSO_4$  ও জলীয় বাস্প।



চিত্র 5.18



### 5.10 ত্রিঅবয়ব সিস্টেম (three component system) :

ত্রিঅবয়ব বা টার্নারী সিস্টেমে তিনটি অবয়ব মিলেমিশে যদি সর্বাপেক্ষা কম যে দশা সংখ্যা অর্থাৎ একমাত্র দশার সৃষ্টি করে, তবে এই সিস্টেমের সর্বাধিক স্বাতন্ত্র্যমাত্রা হ'তে পারে  $F=3-P+2=3-1+2=4$  সূত্রাং এক্লপ সিস্টেমকে সুনির্দিষ্টভাবে চিহ্নিত করতে চারটি চলরাশি যথা উক্ততা সমগ্র চাপ এবং সিস্টেমকে যেকোন দুটি অবয়বের গাঢ়ত্ব বলা প্রয়োজন। তাই সিস্টেমের সাম্যাবস্থার লেখচিত্রকে সহজে আঁকতে ও বুঝতে একেবে সাধারণত সিস্টেমটিকে ঘনীভূত অবস্থায় নেওয়া হয় - অর্থাৎ নির্দিষ্ট উক্ততায় বাস্পীয় অবস্থাকে তুচ্ছ ধরা হয়। এইভাবে চাপ ও উক্ততা এই দুটি চলরাশিকে নির্দিষ্ট করে দুটি অবয়বের দুটি গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের ভিত্তিতে একটি সমতল লেখচিত্রের সাহায্যে এক্লপ সাম্যাবস্থাকে বোঝান হয়। যদিও আরতাক্ষেত্রকার বা সমস্ত কোঅর্ডিনেট অক্ষের সাহায্যে এক্লপ সিস্টেম বোঝান যায় এবং কোন কোন ক্ষেত্রে বোঝানও হয়, তবে ত্রিঅবয়ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে গিবস, স্টোকস ও রজেনবুমের প্রস্তাবমত সাধারণত ত্রিকোণচিত্রই ব্যবহার করা হয়। এক্লপ সিস্টেমের উদাহরণ হল তিনটি তরলের মিশ্রণ, টার্নারী ধাতুমিশ্রণ (ternary alloy) মাইক্রোইমালশান ইত্যাদি।

#### ত্রিভুজাকার দশাচিত্র (Triangular Phase diagram)

এক্লপ সিস্টেম তিনটি অবয়ব ( $A$ ,  $B$ , ও  $C$ ) এর মিশ্রণ হওয়ায়, অবয়ব তিনটির মোল ভগ্নাংশ ( $x$ )-এর যোগফল এক। অর্থাৎ  $x_A + x_B + x_C = 1$  সূত্রাং এখানে এমন একটি লেখচিত্র দরকার যেখানে

আপনা আপনি ভাবে উপরোক্ত শর্ত প্রয়োজ্য হবে। সমবাহ ত্রিভুজে সেই ধর্ম বর্তমান। তাই ত্রিঅবয়ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে সমবাহ ত্রিভুজের ধর্মের উপর নির্ভর করেই ত্রিভুজাকার দশাচিত্র আঁকা হয়। এখন প্রাথমিক জ্যামিতির প্রতিপাদ্য বিষয় হিসাবে দেখান যায় যে সমবাহ ত্রিভুজের ভেতরের কোন বিন্দুর বাহুগুলি থেকে তাদের সমান্তরালভাবে আঁকা তিনটি দূরত্বের যোগফল সমবাহ ত্রিভুজটির যে কোন একটি বাহুর সমান। কাজেই সমবাহ ত্রিভুজের একটি বাহুর দৈর্ঘ্য এক ধরে তিনটি অবয়বের মোল ভগ্নাংশকে যদি ঐ তিনটি দূরত্বের দ্বারা প্রকাশ করা হয়, তবে সিস্টেমের যে কোন নিদিষ্ট সংযুক্তিকে ত্রিভুজের ভেতরের কেবলমাত্র একটি বিন্দু দ্বারা প্রকাশ করা সম্ভব। উদাহরণস্বরূপ চিত্র 5-তে, সমবাহ ত্রিভুজটির তিনটি শীর্ষ বা কৌণিক বিন্দু A, B ও C যথাক্রমে বিন্দুত্ব অর্থাৎ 100 মোল % A, B ও C পদার্থকে নির্দেশ করে। ত্রিভুজটির প্রত্যেকটি বাহু বাইনারি মিশ্রণে এক একটি অবয়বের গাঢ়ত্বকে নির্দেশ করে অর্থাৎ দুটি অবয়বের তুলনামূলক পরিমাণ নির্দেশ করে। সেখানে তৃতীয় অবয়বের পরিমাণ শূন্য। যেমন A B-রেখায় C এর মোল ভগ্নাংশ শূন্য। A ও B বিন্দু ছাড়া এই সরলরেখার অন্যান্য বিন্দুগুলি বিভিন্ন সংযুক্তির AB বাইনারি মিশ্রণকে নির্দেশ করে। চিত্রে AB-র সমান্তরাল অন্যান্য সরলরেখা C এর বিভিন্ন নিদিষ্ট মোল ভগ্নাংশে A ও B এর বিভিন্ন সংযুক্তিকে নির্দেশ করে। যেমন মিশ্রণে 60% C পাওয়া যাবে সমান্তরাল রেখা XX' বরাবর। ত্রিভুজের অন্য দুটি বাহু অর্থাৎ BC ও AC এর বিভিন্ন বিন্দু এইভাবে যথাক্রমে A ও B এর অনুপস্থিতে B ও C এবং A ও C এর বিভিন্ন সংযুক্তিকে বোঝান হয়। ত্রিভুজের মধ্যের যে কোন বিন্দু (ধৰা যাক P) -তে সিস্টেমের সংযুক্তি বার করতে গেল ঐ বিন্দু থেকে ত্রিভুজের তিনটি বাহু পর্যন্ত CA, CB ও BC এর সমান্তরালভাবে তিনটি রেখা টানা প্রয়োজন। এগুলি হল যথাক্রমে  $x_B = Pb$ ,  $x_C = Pc$  ও  $x_A = Pa$ । সূতরাং এই তিনটি রেখা Pa, Pb ও Pc P বিন্দুতে সিস্টেমের সংযুক্তি নির্দেশ করে। সংযুক্ত নির্দেশনের সুবিধার জন্য সমবাহ ত্রিভুজটির প্রত্যেক বাহুকে দশ বা অন্য কোন সমাংশে বিভক্ত করা হয় এবং বিপরীত বাহু পর্যন্ত তিনটি বাহুর সমান্তরাল সরলরেখার ধারবাহিক শ্রেণী টানা হয়।

ত্রিভুজের শীর্ষবিন্দু (apex) A থেকে বিপরীত বাহু পর্যন্ত একটা সরলরেখা টানলে ত্রিভুজাকার দশাচিত্রের একটি উল্লেখযোগ্য ধর্ম বোঝা যায়। ঐ রেখার যে কোন বিন্দু এমন একটি সংযুক্তিকে নির্দেশ করে, যাতে A এর কাছাকাছি গেলে ক্রমশ A এর পরিমাণ অর্থাৎ মোল ভগ্নাংশ বাড়ছে। কিন্তু ঐ রেখার প্রতিটি বিন্দুতে B ও C এর মোলভগ্নাংশের অনুপাত একই থাকছে (অর্থাৎ  $x_B'/x_C' = x_B''/x_C''$ )। এই ধর্ম সমবাহ ত্রিভুজের শুণ অনুযায়ী ঘটে থাকে। সূতরাং আমরা যদি BC বাইনারি মিশ্রণে ক্রমশ A যোগ করে সিস্টেমের সংযুক্তি জ্ঞানতে চাই, তাহলে আমাদের ত্রিভুজের কৌণিক বিন্দু থেকে A থেকে 3C এর উপর প্যারাস্টিক নিদিষ্ট সংযুক্তির বিন্দু পর্যন্ত একটি সরলরেখা টানা প্রয়োজন। A এর সংযোগে প্রাপ্ত যে লোম সংযুক্তির টানারী সিস্টেমকে তখন ঐ সরলরেখার কোন বিন্দু থেকে পাওয়া যাবে।

## 5.11 সারাংশ

- বিঅবয়বী সিস্টেমে একটি দশা থাকলে  $F=3$  হয়। এই সিস্টেমকে দু'ভাগে ভাগ করা যায় — 1. ঘনীভূত সিস্টেম  
2. অঘনীভূত সিস্টেম। কঠিন-তরল সমন্বয়ে গঠিত সিস্টেম প্রথম শ্রেণীর। সাম্যাবস্থায় বাস্প থাকলে সিস্টেম দ্বিতীয় ধরনের হয়।

বিঅবয়বী সিস্টেমে শীতলীকরণ সেখ-র সাহায্যে কঠিন-তরল সাম্যাবস্থার বিশ্লেষণ করা হয়।

কঠিন দশায় অধিশ্রূণযোগ্য কিছু তরল দশায় সম্পূর্ণ বা আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেমে অবয়বদ্বয় কোন দশাতেই নিজেদের মধ্যে কোন যৌগ গঠন করে না। কাজেই এই ধরনের সিস্টেমে গ্যাসীয় দশার কথা বাদ দিলে তিনটি দশা (দু'টি কঠিন ও একটি মিশ্র তরল) একত্রে থাকতে পারে। কাজেই  $P=3$ ,  $C=2$ ,  $F=0$ । বিস্মাখ, ক্ষারফিয়াম বা আর্টিমনি, দস্তা এই ধরনের সিস্টেম তৈরি করে। সিস্টেমে তরল দশার উপস্থিতি জ্ঞাপক উক্তাকে ইউটেক্টিক উৎপত্তা বলে।

কঠিন তরল বাইনারি সিস্টেমের কয়েকটির ক্ষেত্রে অবয়বদুটি অসম হিমাঙ্ক বিশিষ্ট সম্পূর্ণ-মিশ্রণযোগ্য কঠিন প্রবণ তৈরি করে।

আরেক প্রকার সিস্টেম আছে যাতে অবয়বদ্বয় কঠিন দশায় নতুন যৌগ উৎপন্ন করে। এদের মধ্যে আবার কোন কোন ক্ষেত্রে যথাযথ গলনাঙ্ক থাকে (ধেমন Sn-Mg সিস্টেম), আবার কোন কোন ক্ষেত্রে গলনাঙ্ক (ধেমন NaCl-H<sub>2</sub>O সিস্টেম)। আরেকটি তৃতীয় ধরনের সিস্টেম আছে যেখানে তরল ও কঠিন উভয় দশাতেই দ্রবণের ধারাবাহিকতা সৃষ্টি হয়।

আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন প্রবণ বিশিষ্ট বিঅবয়ব বা বাইনারি সিস্টেম এর মধ্যে পড়ে আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন প্রবণের ইউটেক্টিক সিস্টেম ও আংশিক মিশ্রণ যোগ্য কঠিন প্রবণের পেরিটেক্টিক সিস্টেম। কঠিন দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং পরম্পরের মধ্যে যৌগ উৎপন্ন করী অবয়বদ্বয়ের এমন কিছু সিস্টেম আছে যেখানে নানা ধরনের সমন্বয় লক্ষ করা যায়।

কঠিন-গ্যাস সাম্যাবস্থায় দশ নিয়মের প্রয়োগ করা যায় যেসব সিস্টেমে তাদের মধ্যে উল্লেখ করা যায় :



একেত্রে  $C=2$ ,  $P=3$ ,  $F=1$  এবং



বিঅবয়ব সিস্টেমে তিনটি অবয়ব মিলেমিশে যদি একমাত্র দশা সৃষ্টি করে। তবে এই সিস্টেমের সর্বাধিক স্থাত্ত্ব মাত্রা হবে 4। মিভুজাকার দশাটিতে অবয়ব তিনটির যোগ ক্ষয়াৎশের যোগফল 1।

## **5.12 প্রাক্তিক প্রশ্নাবলি**

1. দ্বি-অবয়বী ঘনীভূত সিস্টেমের প্রক্রিয়াগ করন।
2. সরল ইউটেকটিক সিস্টেম কাকে বলে ? উদাহরণসহ এর প্রকৃতি ব্যাখ্যা করন। ইউটেকটিক তাপমাত্রা কী ?
3. কখন অবয়বদ্ধয় তাদের তরল দ্রবণ থেকে কঠিন যৌগ উৎপন্ন করে তা দশাচিত্র ও উদাহরণ সহ ব্যাখ্যা কর।
4. যথাযথ ও অযথাযথ গলমাল বিশিষ্ট যৌগ কাকে বলে ?
5. কখন তরল দ্রবণ থেকে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায় — ব্যাখ্যা করে বলুন।
6. কখন তরল দ্রবণ থেকে আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায় — দশা নিয়মের আলোকে ব্যাখ্যা করন।
7. দ্বিঅবয়বী কঠিন-গ্যাস সিস্টেম সম্বন্ধে ধারণা দিন।
8.  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  সিস্টেমের দশাচিত্র আঁকন ও ব্যাখ্যা করন।
9. হিমাল মিশ্রণ কী ? এগুলি কীভাবে কাজ করে ?

## **5.13 উত্তরমালা**

1. 5.3.3 অংশ দেখুন।
2. 5.4 অংশ দেখুন।
3. 5.6 অংশ দেখুন।
4. 5.5.1 ও 5.5.2 অংশ দেখুন।
5. 5.4.1 অংশ দেখুন।
6. 5.4.2 অংশ দেখুন।
7. 5.9.1 অংশ দেখুন।
8. 5.5.3 অংশ দেখুন।
9. 5.5.4 অংশ দেখুন।

## **5.14 অতিরিক্ত সাহায্যকারী পুস্তকসমূহ**

1. Physical Chemistry — P.C. Rakshit
2. - Do - — Castellan
3. - Do - — Atkins
4. Thermodynamics — P.C. Rakshit
5. Thermodynamics — Rastogi

---

## একক 6 □ রাসায়নিক সাম্য (Chemical Equilibrium)

---

- 6.1 : প্রত্যাক্ষণা ও উদ্দেশ্য
- 6.2 : বিক্রিয়ার উভয়ৰীনতা ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থা
- 6.3 : ভরক্রিয়ার সূত্র ও রাসায়নিক সাম্য
- 6.4 : সাম্যাঙ্ক ও বিভিন্ন রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাঙ্ক নির্ণয়
- 6.5 : রাসায়নিক সাম্যাবস্থা ও তাপগতীয় আলোচনা — সাম্যাঙ্ককের তাপগতীয় উপগাদন
- 6.6 : সারাংশ
- 6.7 : প্রাক্তিক প্রশ্নাবলি
- 6.8 : উভয়মালা

## 6.1 : অস্তাবনা

রাসায়নিক বিক্রিয়ার একেবারে গোড়ার কথা হ'ল রাসায়নিক বিক্রিয়াটি আদৌ সম্পূর্ণ হবে কিনা - বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হলে কত শ্রুত অধিকা কত ধীরে সম্পূর্ণ হবে এবং বিক্রিয়াজ্ঞাত পদার্থ কী পরিমাণ উৎপন্ন হবে এই জিনিটি মৌল প্রশ্নকে কেন্দ্র করেই রসায়ন বিজ্ঞানীরা রাসায়নিক বিক্রিয়ার চৰ্চা করেছেন। প্রথম দুটি প্রশ্নে উভয় পাওয়া যায় তাপগতিতত্ত্ব ও রাসায়নিক গতিতত্ত্ব থেকে। আর, তৃতীয় প্রশ্নটির, অর্থাৎ একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় কত পরিমাণ বিক্রিয়াজ্ঞাত পদার্থ উৎপন্ন হয়, উভয় খুঁজতে গিয়ে রসায়ন বিজ্ঞানীরা বিক্রিয়ার উভয়মুখীনত সম্পর্কে নিশ্চিত হন।

গোড়ার দিকে রাসায়নিক বিক্রিয়াকে ব্যাখ্যা করতে গিয়ে রসায়ন বিজ্ঞানীরা রাসায়নিক সংযোগ প্রবণতা কথা বলেন। এই মত অনুযায়ী যে সমস্ত পরমাণুর সংযোগ প্রবণতা অপর একটি পরমাণুর সঙ্গে বেশি, সেই পরমাণুকে ঝৌগ থেকে প্রতিষ্ঠাপন করা প্রথম পরমাণুটির পক্ষে সম্ভবপর।

পরবর্তীকালে দেখা যায় পদার্থের পরিমাণের উপর নির্ভর করে, বিক্রিয়াটি কোনু দিকে সম্পূর্ণ হবে রাসায়নিক সংযোগ প্রবণতার ধারণার পরিবর্তে পদার্থের ভরের পরিমাণ বেশি শুরুত্ব পেতে থাকে। বিক্রিয়া: উভয়মুখীনতা পদার্থের পরিমাণের উপর নির্ভর করা যায়। পদার্থের সত্ত্বিয় ভর রাসায়নিক সংযোগ প্রবণতার চেয়ে রাসায়নিক সাম্যাবস্থার চৰ্চায় অধিক শুরুত্ব দাবী করে।

সাম্যান্তরিকের মান নির্ণয় করা গেলে সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াজ্ঞাত পদার্থের পরিমাণ নির্ণয় করা যায় তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে সাম্যান্তরিকের মান নির্ণয় করা সম্ভব। রসায়নে সবচেয়ে শুরুত্বপূর্ণ ও সার্বজনীন সমীকরণ - সাম্যান্তরিকের উভয় নির্ভরশীলতা বা ভ্যাস্ট হফের সমীকরণ যা কার্যত সমস্ত রাসায়নিক প্রক্রিয়াকে ব্যাখ্যা করতে সক্ষম।

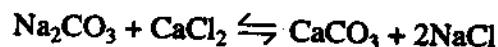
### উদ্দেশ্য :—

এই এককটি পাঠ করার উদ্দেশ্য হ'ল

- বিক্রিয়ার উভয়মুখীনতা,
- সত্ত্বিয় ভরের সূত্র,
- রাসায়নিক সাম্যাবস্থা,
- সাম্যান্তরিক ও সাম্যান্তরিকের উভয় নির্ভরশীলতা সম্পর্কে সঠিক ধারণা অর্জন করা।

## 6.2 বিক্রিয়ার উভমুখীনতা ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থা :

প্রায় সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়াতেই দেখা যায় যে বিক্রিয়ক থেকে বিশেষ পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হ'লে বিপরীতমুখী বিক্রিয়া সম্পন্ন হ'তে থাকে। ইজিপ্টের হৃদের পাড়ে সোডিয়াম কার্বনেটের অধঃক্ষেপ পড়ে থাকতে দেখে বার্থেলো বললেন যদিও সোডিয়াম কার্বনেট ও ক্যালসিয়াম ক্লোরাইডের দ্রবণের বিক্রিয়ার ক্যালসিয়াম কার্বনেট অধঃক্ষিণ হয় তাও অতিরিক্ত পরিমাণ সোডিয়াম ক্লোরাইডের উপস্থিতিতে ক্যালসিয়াম কার্বনেট দ্রব্যীভূত হয়ে সোডিয়াম কার্বনেট এবং ক্যালসিয়াম ক্লোরাইড উৎপন্ন করে। অর্থাৎ, বিপরীতমুখী বিক্রিয়াটি সম্পন্ন হয়। অতএব, এই বিক্রিয়াটি উভমুখী। বিক্রিয়াটি সমীকরণের আকারে প্রকাশ করলে :



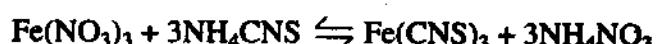
বিক্রিয়ার উভমুখীনতাই রাসায়নিক সংযোগ প্রবণতার (Chemical affinity) তত্ত্বকে খারিজ করে। কারণ, যদি কোন পরমাণুর সংযোগ প্রবণতা অপর একটি পরমাণুর প্রতি বেশি হয় তাহলে বিপরীত বিক্রিয়ার সম্ভাবনা থাকে না।

রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিক্রিয়ক থেকে যত বেশি পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয় ততই বিক্রিয়াজাত পদার্থ থেকে বিক্রিয়ক উৎপন্ন হওয়ার প্রবণতা বাড়তে থাকে। যখন দু' দিকের বিক্রিয়ার হার সমান হয় তখন তাকে রাসায়নিক সাম্যাবস্থা বলা হয়।

একটি পরীক্ষানলে বেরিয়াম ক্লোরাইডের দ্রবণের সঙ্গে সোডিয়াম সালফেটের দ্রবণ মেশালে বেরিয়াম সালফেটের অধঃক্ষেপ পাওয়া যায়। আবার, অতিরিক্ত সোডিয়াম ক্লোরাইডের উপস্থিতিতে বেরিয়াম সালফেটের অধঃক্ষেপ আংশিক দ্রব্যীভূত হয় বেরিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে। সমীকরণটি :



আবার, ফেরিকনাইট্রেট দ্রবণে এমোনিয়াম ধায়োসায়ানেট দ্রবণে লাল রং-এর ফেরিক ধায়োসায়ানেটের দ্রবণ পাওয়া যায়। এই দ্রবণে এমোনিয়াম নাইট্রেট অতিরিক্ত পরিমাণে মেশালে লাল রং ফিকে হয়ে যায়। রং-এর এই পরিবর্তন বিক্রিয়ার উভমুখীনতাই প্রতিষ্ঠা করে।

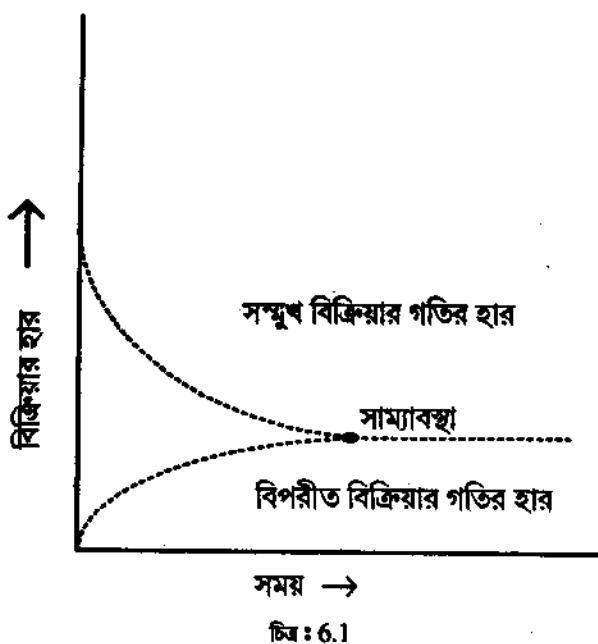


রাসায়নিক বিক্রিয়ার উভমুখীনতার প্রত্যক্ষ প্রমাণের দ্বারাই সংযোগ প্রবণতার পূরনো তত্ত্ব বাতিল হয়ে যায়।

প্রায় সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়া উভমুখী হলেও ধাতব একসাইড গঠনের বিক্রিয়া অনেকাংশেই একমুখী। যদিও মার্কোরী, সিলভার প্রত্বুতি ধাতুর অক্সাইড তাপপ্রদানে বিভাজিত হয়।

### 6.3 : রাসায়নিক সাম্যাবস্থা ও ভরক্তিমার সূত্র :

বিক্রিয়ার উভয়মুখীনতা বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজ্ঞাত দ্রব্যের ভরের উপর নির্ভরশীল। বিক্রিয়ার এই ভর নির্ভরশীলতা থেকে গুণবার্গ এবং ওয়াজ ভর-ক্রিয়ার সূত্র উপস্থাপিত করেন। এই ভর-ক্রিয়ার সূত্র অনুধাবী, “মে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতির হার বিক্রিয়কের সত্ত্বে ভরের সঙ্গে সমানুপাতিক”। সত্ত্বে ভর বলতে আমরা একক আয়তনে ভর বুঝে থাকি।



চিত্র : 6.1

ধরা যাক, একটি রাসায়নিক সাম্যাবস্থা



রাসায়নিক বিক্রিয়ার অগ্রগতির হার বিক্রিয়াজ্ঞাত পদার্থের ভর বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে কমতে থাকে। সম্মুখ বিক্রিয়ার গতির হার বেড়ে যাবে, সেভাবেই বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার গতির হার বেড়ে যাব। শেষ পর্যন্ত এই দুই বিক্রিয়ার গতির হার সমান হলে সাম্যাবস্থা অর্জন করে।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থাকে এই কারণে ‘সচল সাম্যাবস্থা’ বলা হয়। ভৌত সাম্যাবস্থার সঙ্গে রাসায়নিক সাম্যাবস্থার তফাই হ'ল ভৌত সাম্যাবস্থা একটি ‘ছির সাম্যাবস্থা’। ভৌত সাম্যাবস্থায় কোন অসম বল কাজ করে না, রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় কোন অসম মুক্ত শক্তি থাকে না।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার জটিলতার কারণ হ'ল সাম্যাবস্থার সচলতা।

এখন ভর-ক্রিয়ার সূত্র অনুযায়ী , সম্মুখ বিক্রিয়ার গতির হার,

$$v_f \propto [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

$$v_f = k_1 [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$

[A] এবং [B] হ'ল একক আয়তনে যথাক্রমে A এবং B-এর ভর।

আবার ভর-ক্রিয়ার সূত্র অনুযায়ী, বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার গতির হার

$$v_b \propto [C]^{\gamma} [D]^{\delta}$$

$$v_b = k_2 [C]^{\gamma} [D]^{\delta}$$

[C] এবং [D] হ'ল একক আয়তনে যথাক্রমে C এবং D এর ভর।

সম্মুখ বিক্রিয়ার গতির হার যখন বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার গতির হারের সমান হয় তখন রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়।

অর্থাৎ, রাসায়নিক সাম্যাবস্থায়,

$$v_f = v_b$$

$$\text{অতএব, } K_1 [A]^{\alpha} [B]^{\beta} = k_2 [C]^{\gamma} [D]^{\delta}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \left( \frac{[C]^{\gamma} [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} [B]^{\beta}} \right)_{eq}$$

[A] , [B] , [C] এবং [D] হ'ল যথাক্রমে A, B, C এবং D- এর সক্রিয়তা। সক্রিয়তাকে অংশ - চাপ, গৃহণ এবং অণু ভগ্নাংশে প্রকাশ করা যায়।

সক্রিয়তাকে অংশ-চাপে প্রকাশ করলে সাম্প্রদ্বককে অংশ-চাপ সাম্প্রদ্বক বলা হয়, এবং প্রকাশ করা যায় নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে,

$$k_p = \left( \frac{p_c^{\gamma} p_D^{\delta}}{p_A^{\alpha} p_B^{\beta}} \right)_{eq} \quad (6.3.1)$$

সাধারণত গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অংশ-চাপ সাম্যান্তরিক গণনা করা হয়।

সক্রিয়তাকে গাঢ়ত্বে প্রকাশ করলে গাঢ়ত্ব সাম্যান্তরিক পাওয়া যায় :

$$K_C = \left( \frac{C_c^\gamma C_D^\delta}{C_A^\alpha C_B^\beta} \right)_{eq} \quad (6.3.2)$$

সক্রিয়তাকে অণু-ভগ্নাংশে প্রকাশ করলে অণু-ভগ্নাংশ সাম্যান্তরিক পাওয়া যায় :

$$K_x = \left( \frac{x_c^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} \right)_{eq} \quad (6.3.3)$$

অংশ-চাপ সাম্যান্তরিক,  $K_p$ , গাঢ়ত্ব সাম্যান্তরিক,  $K_c$  এবং অণু-ভগ্নাংশ সাম্যান্তরিকের মধ্যে আন্তঃ সম্পর্ক নির্ণয় করা যায়।

$K_p$ ,  $K_c$  এবং  $K_x$  - এর মধ্যে আন্তঃ সম্পর্ক :

রাসায়নিক বিক্রিয়া,



অংশ-চাপ সাম্যান্তরিক

$$K_p = \left( \frac{P_c^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} \right)_{eq}$$

বিক্রিয়ক এবং বিক্রিয়জাত পদার্থ গ্যাসীয় হলৈ অংশ-চাপ সাম্যান্তরিককে গাঢ়ত্ব সাম্যান্তরিকে পরিণত করা যায়।

গ্যাসীয় পদার্থ আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ মেনে চলে ধরে নিলে, অংশ-চাপ,  $P_2 = C_2 RT$

$$K_p = \left( \frac{C_c^\gamma C_D^\delta}{C_A^\alpha C_B^\beta} \right)_{eq} \times (RT)^{(\gamma+\delta)-(\alpha+\beta)} \quad (6.3.4)$$

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta v}$$

যেখানে,  $\Delta v = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$  ।

অণু-ভগ্নাংশ সাম্যান্তরিকের সঙ্গে অংশ-চাপ সাম্যান্তরিকের সম্পর্ক নির্ণয় করা যায় নিম্নলিখিত উপায়ে।  
অংশ চাপের সঙ্গে মোট চাপের সম্পর্ক হল :  $p_i = x_i P$

অংশ-চাপ সাম্যান্তরিক

$$K_p = \left( \frac{P_c^\gamma \times P_d^\delta}{P_A^\alpha \times P_B^\beta} \right)_{eq}$$

$$K_p = \left( \frac{x_c^\gamma \times x_d^\delta}{x_A^\alpha \times x_B^\beta} \right)_{eq} (P)^{(\gamma+\delta)-(\alpha+\beta)}$$

$$K_p = K_x \times P^{\Delta v} \quad (6.3.5)$$

গাঢ়-সাম্যবেক ও অণু-ভঙ্গাংশ সাম্যবেকের সঙ্গে সম্পর্ক আমরা 6.3.4 এবং 6.3.5 থেকে পাই :

$$K_c \times (RT)^{\Delta v} = K_x \times (P)^{\Delta v}$$

$$K_c = K_x \left( \frac{P}{RT} \right)^{\Delta v} \quad (6.3.6)$$

কয়েকটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যবস্থা নীচের তালিকায় দেওয়া হল :

তালিকা — 1

রাসায়নিক বিক্রিয়া	উক্ততা	$K_p$	$K_c$	$K_x$
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O$	298K	$1.19 \times 10^{40}$	$5.89 \times 10^{40}$	$1.19 \times 10^{40}$
$CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	298K	$8.5 \times 10^{-46}$	$1.72 \times 10^{-46}$	$8.5 \times 10^{-46}$
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$	457.6K	$4.838 \times 10^1$	$4.838 \times 10^1$	$4.838 \times 10^1$
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$	298K	$1.419 \times 10^{-1}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$1.419 \times 10^{-1}$
$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3$	100K	3.56	$2.92 \times 10^2$	3.56
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	723K	$0.526 \times 10^{-4}$	$1.849 \times 10^{-1}$	0.526
$C_2H_5OH(b) + CH_3COOH(aq) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(aq) + H_2O(b)$		298K	16.5	

উপরের তালিকা থেকে দেখা যাচ্ছে সাম্যান্বকের মান বিস্তৃতি ব্যাপক। জলীয় বাষ্পের গঠনজনিত সাম্যান্বকের মান  $1.19 \times 10^{-40}$  এবং কার্বনডাইঅক্সাইডের বিয়োজন বিক্রিয়ার সাম্যান্বকের মান  $8.5 \times 10^{-46}$ । বিক্রিয়া সাম্যান্বকের মান খুব বেশি হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ অনেক বেশি হবে। আবার, বিক্রিয়া সাম্যান্বকের মান খুব কম হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণও খুব কম হবে। বিক্রিয়া সাম্যান্বক,  $K < 1$  হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ কম হবে আবার  $K > 1$  হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বেশি হবে।

বিক্রিয়া সাম্যাবস্থায় না থাকলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ ও বিক্রিয়াকের মোলার গাঢ়ত্বের অনুপাতকে বিক্রিয়া ভাজক (reaction quotient)  $Q$  বলা হয়। যদি  $Q > K$  হয় তাহলে বিক্রিয়াটি বিক্রিয়কের দিকে অগ্রসর হবে। আবার, যদি  $Q < K$  হয় তাহলে বিক্রিয়াটি বিক্রিয়াজাত পদার্থের দিকে অগ্রসর হবে। এখানে উল্লেখ যে, বিক্রিয়াটির গিবস মূল্য শক্তির মোট পরিবর্তন।

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p}$$

অর্থাৎ,  $\frac{Q_p}{K_p} < 1$  অথবা,  $Q_p < K_p$ , হলে গিবস মূল্য শক্তির পরিবর্তন,  $\Delta G < 0$ । অর্থাৎ, বিক্রিয়াটি অগ্রসর।

#### 6.4 সাম্যান্বক নির্ণয় :

ভরক্রিয়ার সূত্র প্রয়োগ করে সাম্যান্বক নির্ণয় করা যায়।

বোডেনস্টাইল 1899 সালে  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  বিক্রিয়াটির সাম্যান্বক নিম্নলিখিত উপায়ে নির্ণয় করেন।  $444^\circ C$  উষ্ণতায় (সালফারের স্ফুটনাক্ত) বিভিন্ন অনুপাতে হাইড্রোজেন এবং আয়োডিন মিশিয়ে কৃক্ষনলে নিয়ে উন্নত করলেন। সাম্যাবস্থা প্রতীক্রিয় হয় এমন দীর্ঘ সময় ধরে রক্ত নলে রেখে হঠাতে করলে শীতল সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়। আয়োডিন এবং হাইড্রোজেন আয়োডাইড কে পটাসিয়াম হাইড্রোকাইডে শোষিত করে প্রযাপ্ত যায়োসালফেট দ্রবণের সাহায্যে মিশ্রণকে টাইট্রেট করলে, কতটা হাইড্রোজেন আয়োডিনের সঙ্গে বিক্রিয়া করেছে তা জানা যায়। অর্থাৎ, কতটা হাইড্রোজেন বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ না করে থেকে গেল তার পরিমাণও নির্ণয় করা যায়। অংশ-চাপ সাম্যান্বকের মান থেকে প্রমাণিত হয় যে বিক্রিয়া উভয়মুখী এবং সাম্যাবস্থায় ভর-ক্রিয়ার সূত্র প্রযোজ্য।

বার্থেলো এবং পৌ দ্য সেন্ট গিলস ১৮৬২ সালে ইথাইল এলকোহলের এস্টার বিক্রিয়ার  
 $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5$ , সাম্যান্বক নির্ণয় করেন নিম্নলিখিত উপায়ে :

এক মোল এসিড-এর সঙ্গে বিভিন্ন পরিমাণ ইথাইল এলকোহল একটি বন্ধ নলে মিশিয়ে  $100^\circ C$  উষ্ণতায় উন্নত করে অতি দ্রুত শীতলীকরণ করলে সাম্যাবস্থায় উপনীত হয়। বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী এসিডের পরিমাণ নির্ণয় করা যায় যদি অবশিষ্ট এসিডের মাত্রা প্রমাণ ক্ষার দ্বারা প্রমাণিত করা যায়। বিক্রিয়ার গাঢ়ত্ব স মান্বকের প্রায় ছাই মান প্রমাণ করে যে, বিক্রিয়াটি উভয়মুখী এবং সাম্যাবস্থায় ভর-ক্রিয়ার সূত্র প্রযোজ্য।

## ରାସାୟନିକ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର ବୈଶିଷ୍ଟ୍ୟ :

ରାସାୟନିକ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର ତିନଟି-ବୈଶିଷ୍ଟ୍ୟ ଲକ୍ଷ୍ଣୀୟ :

- (1) ବିକ୍ରିଆର ଉଭୟମୁଖୀନତା,
- (2) ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର ହାଇଟ୍ ଏବଂ
- (3) ବିକ୍ରିଆର ଅସମ୍ପୂର୍ଣ୍ଣତା ।

(1) ବିକ୍ରିଆର ଉଭୟମୁଖୀନତା ପ୍ରମାଣିତ ହୟ ଯଦି ଏକଟି ବିକ୍ରିଆର ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାରେ ମାନ ବିପରୀତ ବିକ୍ରିଆଟିର ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାରେ ମାନେର ଅନ୍ୟୋନ୍ୟକ ହୟ ।

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  ଏଇ ବିକ୍ରିଆଟିର ସମ୍ମୁଖ ବିକ୍ରିଆର ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାରେ ମାନ ଏବଂ ବିପରୀତ ବିକ୍ରିଆର ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାରେ ମାନ ପରମ୍ପରା ଅନ୍ୟୋନ୍ୟକ ।

ଆବାର,  $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$  ବିକ୍ରିଆଟିର ଉଭୟମୁଖୀନତା ଏକଟି ଭାବେ ପ୍ରମାଣ କରା ଯାଇ । ସମ୍ମୁଖ ବିକ୍ରିଆର ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାରେ ମାନ ବିପରୀତ ବିକ୍ରିଆର ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାରେ ମାନେର ଅନ୍ୟୋନ୍ୟକ ।

(2) ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର ହାଇଟ୍ :— ବାଇରେ ଶର୍ତ୍ତଗୁଲି ଅପରିବର୍ତ୍ତିତ ଧାକଳେ ପ୍ରକୃତ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର କୋନ ପରିବର୍ତ୍ତନ ହୟ ନା । କିନ୍ତୁ, ଅନେକ ରାସାୟନିକ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାକେ ଅର୍ଦ୍ଧାଯୀ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥା ବଲା ଯେତେ ପାରେ । ଯେମନ,  $2O_2 \rightleftharpoons 3O_2$ , ବିକ୍ରିଆଟି ସାଧାରଣ ଉଷ୍ଟତାଯ ହାଇଟ୍ କାରଣ, ସାଧାରଣ ଉଷ୍ଟତାଯ ଓଜୋନେର ବିଭାଜନ ଖୁବଇ କମ । ହାଇଡ୍ରୋଜେନ ଏବଂ ଅଞ୍ଚିଜେନେର ମିଶ୍ରଣକେ ଆପାତମ୍ଭୁଟିତେ ହାଯାରୀ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥା ବଲେ ମନେ ହଲେଓ ପ୍ରକୃତ ଅର୍ଥେ ଏହି ଏକଟି ଅର୍ଦ୍ଧାଯୀ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥା । ଅନୁଷ୍ଟକରେ ଉପଚିହ୍ନିତିତେ ମିଶ୍ରଣଟି ଜଳ ଉଂପନ୍ନ କରେ । ଏହି କାରଣେ ଏହି ମିଶ୍ରଣକେ ହାଯାରୀ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥା ବଲେ ନା ।

(3) ବିକ୍ରିଆର ଅସମ୍ପୂର୍ଣ୍ଣତା — କୋନ ବିକ୍ରିଆଇ ସମ୍ପୂର୍ଣ୍ଣରୂପେ ସମ୍ପନ୍ନ ହୟ ନା । କୋନ ବିକ୍ରିଆ ସମ୍ପୂର୍ଣ୍ଣରୂପେ ସମ୍ପନ୍ନ ହଲେ ସେଇ ବିକ୍ରିଆର ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାରେ ମାନ ଅସୀମ ହୟ । ଅତ୍ରେବ, ବିକ୍ରିଆଟିର ଗିବସ ମୁକ୍ତ ଶକ୍ତିର ମାନ ଓ ଅସୀମ ହବେ । କାରଣ, ଗିବସ ମୁକ୍ତ ଶକ୍ତିର ପରିବର୍ତ୍ତନେର ମାନ,

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

ଗିବସ ମୁକ୍ତ ଶକ୍ତିର ମାନ ଯେହେତୁ ଅସୀମ ହତେ ପାରେ ନା, ସେଇ ଜନ୍ୟେ ବିକ୍ରିଆଓ ସମ୍ପୂର୍ଣ୍ଣରୂପେ ସମ୍ପନ୍ନ ହୟ ନା ।

ବିକ୍ରିଆର ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର ଗତିଶୀଳତା — ଇତିପୂର୍ବେ ରାସାୟନିକ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର ଚଚଳତା ଆଲୋଚିତ ହେବେ । ଡୋଟ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର ମତ ରାସାୟନିକ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥା ଥିର ନାହିଁ । ରାସାୟନିକ ସାମ୍ୟାବସ୍ଥାର ଗତିଶୀଳତା ନିମ୍ନଲିଖିତ ପରିକ୍ଷା ଧାର ପ୍ରମାଣ କରା ଯାଇ ।  $Fe^{+1}/Fe^{+2}$  ମିଶ୍ରଣେ  $Fe^{+1}$  ତେଜକ୍ଷିର ଆଇସୋଟୋପ ହଲେ, ବିକ୍ରିଆ ଚଲାକାଲୀନ  $Fe^{+3}$  - ଏର

তেজপ্রদৰতা কমে যাবে, আর  $\text{Fe}^{+2}$ -এর তেজপ্রদৰতা বাঢ়বে। এর দ্বারা সাম্যাবস্থার সচলতা প্রমাণ করা যাব।  
বিক্রিয়াটি-র সমীকরণ :  $\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++} + \text{Fe}^{+++}$  বিক্রিয়া চলাকালীন  $[\text{Fe}^{++}] / [\text{Fe}^{+++}]$   
কমে যাব এবং  $[\text{Fe}^{++}] / [\text{Fe}^{+++}]$  বেড়ে যাব এবং হিতাবস্থা অর্জন করে। এই হিতাবস্থা অচল বা ছির নয় —  
এই অবস্থাটি গতিশীল।

সাম্যাবস্থার এই গতিশীলতা তুলনা করা যাব সমবেগ সম্পর্ক দুটি ট্রেন যখন বিপরীত দিকে পরস্পরকে  
অতিক্রম করে তখন দুটি ট্রেনের যাত্রী অপর ট্রেনটিকে ছির অবস্থায় দেখে, যদিও ট্রেন দুটি সচল।

### সাম্যাবস্থক নির্ণয়ে ভৱ - ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগ :—

ইথাইল এলকোহলের এস্টারীকরণ প্রক্রিয়া :—

ইথাইল এলকোহলের এস্টারীকরণ একটি সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা, যে সমীকরণটি নিচে দেওয়া হল -



প্রারম্ভিক মোল	a	b		
সাম্যাবস্থায় „	(a-x)	(b-x)	x	x

আয়তন যদি 'v' হয়, তাহলে সাম্যাবস্থায় :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (a - x) / v \text{ moles per lit},$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = (b - x) / v \quad \text{,,}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = x / v \quad \text{,,}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = x / v \quad \text{,,}$$

অতএব, সাম্যাবস্থক,

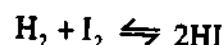
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$= \frac{x / v \times x / v}{(a - x) / v \times (b - x) / v}$$

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

সাম্যান্তরিক আয়তন নিরপেক্ষ হওয়ায়, সাম্যাবস্থা আয়তনের উপর নির্ভরশীল নয়। বার্থেলো এবং সেন্ট গিলস 1862 সালে এই বিক্রিয়ার সাম্যান্তরিক নির্ণয় করেন। মোল অ্যাসেটিক অ্যাসিডের সঙ্গে বিভিন্ন পরিমাণ অ্যালকোহল ঝুঁক নলে  $100^{\circ}\text{C}$  উচ্চতায় উৎপন্ন করলে সাম্যাবস্থায় এস্টারের গাঢ়ত্ব নির্ণয় করা হয়। দেখা যায় সাম্য - গাঢ়ত্ব ভর-ক্রিয়ার সূত্র মেনে চলে।

সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থার একটি উদাহরণ হ'ল :



ধরা যাক, 'a' অণু হাইড্রোজেন এবং 'b' অণু আয়োডিন V আয়তন বিশিষ্ট পাত্রে উৎপন্ন করা হ'ল এবং  $2X$  অণু হাইড্রোআয়োডিক অ্যাসিড গঠিত হ'ল। অতএব, সাম্যাবস্থায়  $\text{H}_2$  এবং  $\text{I}_2$  এর যথাক্রমে  $(a-x)$  এবং  $(b-x)$  অণু বর্তমান।

অতএব,

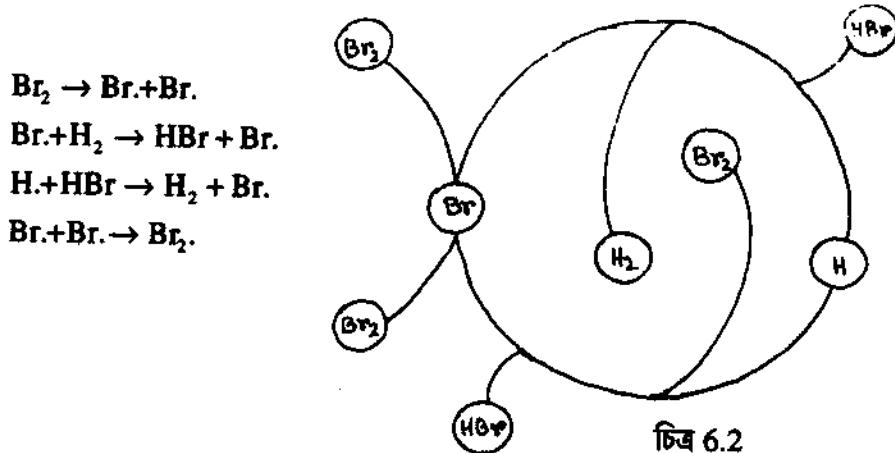
$$K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$K_p = K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$\Delta n = 0$  হওয়ায় সাম্যাবস্থায়  $K_p = K_c$ , অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াটি p অথবা v<sup>-</sup> এর উপর নির্ভরশীল নয়।

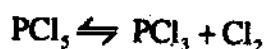
$\text{H}_2$  এবং  $\text{Cl}_2$ -এর সম্মিলিত মুক্ত র্যাডিকাল উৎপন্ন করা হয় বলে  $K_p/K_c$  -র মান অনেক জটিল।

$\text{H}_2$ -এবং  $\text{Br}_2$ -র বিক্রিয়াতেও মুক্ত র্যাডিকাল উৎপন্ন হয়। এক্ষেত্রেও  $\text{HBr}$  -এর গঠনের হার থেকে সাম্যান্তরিক মানের জটিলতা দেখা যায়। এই বিক্রিয়ার ধাপগুলি যথাক্রমে



উপরের চিত্রে 6.2 শৃঙ্খলা বিক্রিয়া বোঝানোর চেষ্টা করা হয়েছে।

তাপীয় বিযোজন :— যে সমস্ত বিক্রিয়ার বিযোজন মাত্রা উক্ততার সঙ্গে অত্যন্ত নির্ভরশীল সেই সমস্ত বিক্রিয়াকে তাপীয় বিযোজন বলা হয়। উদাহরণস্বরূপ,



যে কোন একটি বিক্রিয়া নিয়ে পরীক্ষা করা যাক :—



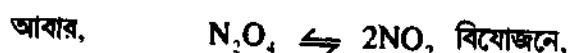
$$1-\alpha \quad \alpha \quad \alpha \quad \alpha = \text{বিযোজন মাত্রা},$$

তাহলৈ চাপ সাম্যান্তরিক,

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P$$

$$\text{যা, } \alpha = \left[ K_p / (K_p + P) \right]^{\frac{1}{2}}$$

অর্থাৎ, বিযোজন মাত্রা, সাম্যান্তরিক থেকে নির্ণয় করা যায়। যদি  $P \gg K_p$  হয়, তাহলৈ  $\alpha = \sqrt{K_p / P}$ .



$$1-\alpha \quad 2\alpha$$

207

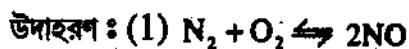
অর্থাৎ, চাপ সাম্যান্তরিক,

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

অর্থাৎ,

$$\alpha = \left[ K_p / (K_p + 4P) \right]^{\frac{1}{2}}$$

যদি  $P \gg K_p$ , হয়, তাহলে  $\alpha = \sqrt{K_p / 4P}$ .



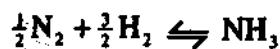
এবং  $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$  - সাম্যান্তরিক এবং সংযোজন মাত্রা নির্ণয় করুন।



$(1-\alpha) \quad (1-\alpha) \quad 2\alpha \quad \alpha$  যদি সংযোজন মাত্রা হয়।

অতএব, চাপ সাম্যান্তরিক,  $K_p = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$  এবং

সংযোজন মাত্রা,  $\alpha = (4 + \sqrt{K_p}) / (2 + \sqrt{K_p})$



$\frac{1}{2}(1-\alpha) \frac{3}{2}(1-\alpha) \quad \alpha$

চাপ সাম্যান্তরিক,

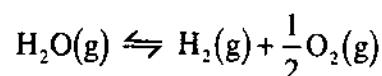
$$K_p = \frac{\alpha / (2 - \alpha) P}{\left[ \frac{1}{2}(1 - \alpha) / (2 - \alpha) \right]^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{3}{2}(1 - \alpha) / (2 - \alpha) \right]^{\frac{3}{2}} P}$$

$$K_p = \frac{\alpha}{\frac{3\sqrt{3}}{2^2} / (2 - \alpha)^{x_p}}$$

$$K_p = \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{\alpha(2 - \alpha)}{P}$$

আবার,  $\alpha = 1 \pm \sqrt{1 - 3\sqrt{3} / 16K_p P}$

(2) 2300 K উফতায় এবং 1 এটম চাপে  $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$  বিক্রিয়ার সামুদ্রিক,  
 $K = 2.08 \times 10^{-3}$ , বিয়োজন ঘাতা নির্ণয় করুন।



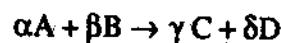
$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} = \frac{\left[ \alpha / (1 + \frac{1}{2}\alpha)^P \right] \left[ \frac{1}{2}\alpha \left( 1 + \frac{1}{2}\alpha \right)^P \right]^{\frac{1}{2}}}{(1 - \alpha) / \left( 1 + \frac{1}{2}\alpha \right)^P}$$

যদি,  $\alpha \ll 1$ , তাহলে,  $\alpha^{\frac{3}{2}} = K / (0.5P)^{\frac{1}{2}}$

$$\alpha = 2.047 \times 10^{-2}$$

## 6.5. রাসায়নিক সাম্যাবস্থা ও তাপগতীয় আলোচনা :

ধরা যাক, নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়াটির



গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন :

$$\Delta G = (\gamma \mu_c + \delta \mu_d) - (\alpha \mu_a + \beta \mu_b)$$

যেখানে,  $\mu_a, \mu_b, \mu_c$  এবং  $\mu_d$  A, B, C এবং D- এর রাসায়নিক বিভব। A, B, C এবং D - এর রাসায়নিক বিভবকে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যায় :

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln P_A$$

$$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln P_B$$

$$\mu_c = \mu_c^0 + RT \ln P_C$$

$$\mu_d = \mu_d^0 + RT \ln P_D$$

যেখানে  $\mu_a^0, \mu_b^0, \mu_c^0$  এবং  $\mu_d^0$  হল A, B, C এবং D-এর প্রমাণ রাসায়নিক বিভব এবং  $p_a, p_b, p_c$  এবং  $p_d$  হল A, B, C এবং D - এর অংশ-চাপ।

$$\text{তাহলে, } \Delta G = \gamma(\mu_c^0 + RT \ln p_c) + \delta(\mu_d^0 + RT \ln p_d) - [\alpha(\mu_a^0 + RT \ln p_a) + \beta(\mu_b^0 + RT \ln p_b)]$$

$$\text{অতএব, } \Delta G = [(\gamma \mu_c^0 + \delta \mu_d^0) - (\alpha \mu_a^0 + \beta \mu_b^0)] + RT \ln \left( \frac{p_c^\gamma p_d^\delta}{p_a^\alpha p_b^\beta} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p$$

$\Delta G^0$  হল গিবসের প্রমাণ মুক্তশক্তি ব্যবহার পরিবর্তনের মান।  $Q_p$  হল যে কোন অবস্থার চাপের অনুপাত। আবার, সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াজ্ঞাত পদার্থ- এবং বিক্রিয়কের মুক্ত শক্তির মান সমান।

$$\text{অতএব, } \Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \dots\dots\dots (6.5.1)$$

$$\text{সাম্যাবস্থার, } Q_p = K_p,$$

$$\text{অথবা, } \ln K_p = -\Delta G^0 / RT$$

হিঁর চাপে উক্ষিত সাপেক্ষে অবকলন করলে,

$$[\frac{d \ln K_p}{dT}] = -\frac{1}{R} \left[ \frac{d(\Delta G^\circ / T)}{dT} \right]_p$$

গিবস - হেনহোন্ডজের সমীকরণ থেকে আমরা জানি :  $[\partial(\Delta G^\circ / T) \partial T]_p = -\Delta H^\circ / T^2$

অতএব,  $d \ln K_p / dT = +\Delta H^\circ / RT^2$  .....(6.5.2).

উক্তার সঙ্গে সাম্যপ্রবক্তৃর পরিবর্তনের এই সমীকরণকে ভ্যান্ট - হফের সমীকরণ বলা হয়।

ভ্যান্ট হফের সমীকরণকে সমাকলন করলে পাওয়া যায় :

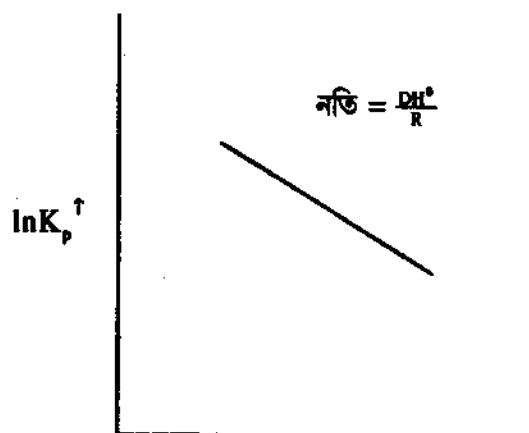
$$\ln K_{p_2} / K_{p_1} = -\Delta H^\circ / R \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots\dots(6.5.3).$$

$\ln K_p$  ক্ষাম  $T^{-1}$  স্থিতিতের সাহায্যে বিক্রিয়া জনিত এন্থ্যালপি :

6.5.2 সমীকরণকে সমাকলন করলে নিম্নলিখিত সমীকরণ পাওয়া যায় :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C \quad \text{6.5.2 (ক)}$$

$\ln K_p$  ক্ষাম  $\frac{1}{T}$  স্থিতিতের নতি থেকে  $\Delta H^\circ$  মান নির্ণয় করা যায়।



$1/T \rightarrow$   
চিত্র : 6.3

উক্ততার সঙ্গে সামগ্র্যবকের পরিমাণগত সম্পর্ক 6.4.2 এবং 6.4.3 এই দুটি সমীকরণের দ্বারা প্রদর্শন করা যায়।

গিয়সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q_p, \quad (6.5.4.)$$

$$\text{অথবা, } \Delta G = RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C P_D}{P_A^\alpha P_B^\beta}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln p^{\Sigma v}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum v \ln p$$

$$-\Delta G = RT \ln K_p - RT \sum v \ln p \quad (6.5.5)$$

$$-\Delta G = RT \ln K_c - RT \sum v \ln C \quad (6.5.6)$$

$$-\Delta G = RT \ln K_x - RT \sum v \ln x \quad (6.5.7)$$

6.4.5, 6.4.6 এবং 6.4.7 সমীকরণ তিনিটিকে ভ্যাট হফের সমোকা বিকল্পার সমীকরণ বলা হয়।

#### 6.4.2 সমীকরণ থেকে আমরা পাই

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^{\circ} / RT^2$$

$$\text{আবার, } K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$\ln K_p = \ln K_c + \Delta v \ln (RT)$$

$$\text{বা, } d \ln K_p / dT = d \ln K_c / dT + \Delta v / T.$$

$$\text{বা, } \Delta H / RT^2 = d \ln K_c / dT + \Delta v / T.$$

$$\text{বা, } d \ln K_c / dT = \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta v}{T}$$

$$\text{বা, } \frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H - \Delta v(RT)}{RT^2}$$

$$\text{বা, } \frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H - P\Delta V}{RT^2}$$

$$\text{বা, } \frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \dots\dots(6.5.8)$$

সমাকলন করলে পাওয়া যায়,

$$\ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = -\frac{\Delta U}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots\dots(6.5.9.)$$

ড্যাট হফের সমীকরণের প্রয়োগ ব্যাপক এবং বিস্তৃত। আয়নীয় সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রেও এই সমীকরণে প্রয়োগ স্বল্প - দ্রাব্য দ্রাবের গাঢ়ত্ব দ্রাব্যতা শুণফল নির্ণয়ে সাহায্য করে। তাপগতীয় দ্রাব্যতা শুণফল, সক্রিয়ত শুণাঙ্ক প্রভৃতি শুরুতপূর্ণ ধর্মাবলী নির্ণয় করা যায়।

রাসায়নিক বিক্রিয়ার গিবসের মুক্ত শক্তির মোট পরিবর্তন,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_p$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \quad (6.5.10)$$

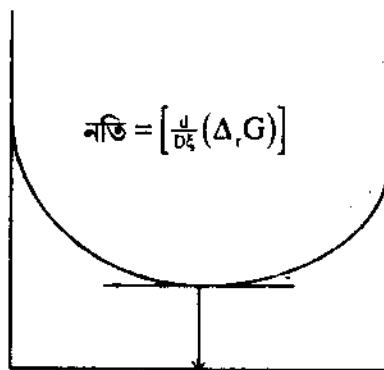
$$\Delta G = -RT \ln \left( \frac{Q_p}{K_p} \right) \quad (6.5.11)$$

$(Q_p / K_p) < 1$  বা,  $Q_p / K_p$  হয় তাহলে  $\Delta G$  র মান ঋণাত্মক হবে এবং বিক্রিয়াটি স্বতঃস্বৃত হবে

সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ার গিবস্ মুক্ত শক্তির মান সর্বনিম্ন। গিবস্ মুক্ত শক্তির মানের সঙ্গে বিক্রিয়া মাত্রাকে লেখচিত্র আঁকলে নিম্নলিখিত লেখ পাওয়া যায়। সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়া গিবস্ মুক্ত শক্তির মান থেকে সাম্যবকের মান পাওয়া যায়।

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \Delta_r G \uparrow$$

$$K_p = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} \quad 6.5.1(\text{ক})$$



$$\begin{aligned} \xi &\rightarrow \\ \text{বিকল্প মাত্র} \\ \text{চির : } 6.4 \end{aligned}$$

উদাহরণ :

6.5.1. 298 K উপর্যুক্ত 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  সাম্যাবস্থার বিশেজন মাত্রা 1.201 হলে (i) K - এর, (ii)  $\Delta_r G$  - এর এবং (iii)  $\Delta G^\circ$  - এর মান গণনা করুন।



$$1 - \alpha \quad 2\alpha \quad \alpha = \text{বিশেজন মাত্রা},$$

$$\text{তাহলে, } p_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot P$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P$$

$$\text{অতএব, } K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2 / (1 + \alpha)^2 \times P^2}{(1 - \alpha) / (1 + \alpha) \times P}$$

$$= \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P$$

$$\alpha = 0.201, K_p = \frac{4 \times (0.201)^2}{1 - (0.201)^{2 \times 1}}$$

$$= \frac{4 \times 0.04}{96}$$

$$K_p = 0.167$$

(ii) সাম্যবস্থায়  $\Delta_r G = 0$

(iii)  $\Delta G^\circ = RT \ln K_p$

$$= 8.314 \times 298 \times 2.303 \times \log 0.167$$

$$= + 4.435 \text{ KJ}$$

6.5.2 : 400 K উপরিতার cis - 2 - butene থেকে trans - 2 - butene - এ পরিবর্তনে সাম্যগ্রাহকের মান 2.07। প্রমাণ বিক্রিয়া শিবস্মূজি শক্তি গণনা করল। কোন একটি অবস্থায় trans - 2 - butene অণুভাবশ 0.3 এবং মোট চাপ 1atm. হলে, বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে কিনা বলুন।



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta_f G^{\circ} = -8.314 \times 400 \times 2.303 \times \log 2.07$$

$$= -2.4195 \text{ J.}$$

বিক্রিয়াটির গিবস্-এর মূল্য শক্তির মোট পরিবর্তন :

$$\Delta_r G = \Delta_f G^{\circ} + RT \ln Q_p$$

$$\Delta_r G = +RT \ln Q_p / K$$

$$Q_p = \frac{0.3}{0.7}$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{0.43}{2.07}$$

$$\Delta_r G = RT \ln 0.208$$

$$\Delta_r G = 8.314 \times 400 \times \ln 0.208$$

$$= -5.226 \text{ J}$$

বিক্রিয়াটির গিবস্ মূল্য শক্তির মান খণ্ডক হওয়ায় বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত।

ফন্ট হফের সমীকরন,  $d \ln K_p / dT = \Delta H^{\circ} / RT^2$  রসায়নের বিভিন্ন শাখায় ব্যপকভাবে প্রয়োগ করা হয়। এই সমীকরনের সার্বজনীনতা এমনই যে সাম্যাবস্থা মাত্রেই এই সমীকরন ব্যবহৃত হয়। দশা-ক্রপান্তের ক্লাসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরন, আয়নীয় সাম্যাবস্থায় ভ্যাট হফের সমীকরন প্রয়োগ করা হয়। বিক্রিয়াজনিত গিবস্ মূল্য শক্তির সমীকরণ গুলি

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum v \ln P$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \sum v \ln C$$

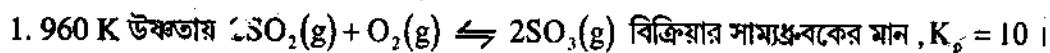
$$\Delta G = -RT \ln K_x + RT \sum v \ln X$$

বিক্রিয়ার গতিমুখ জানার ক্ষেত্রে বিশেষভাবে প্রয়োজনীয়।

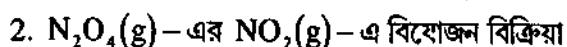
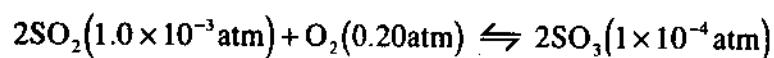
○ বিক্রিয়ামাত্রা সাপেক্ষে বিক্রিয়াজনিত গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন শূণ্য। এবং যেহেতু বিক্রিয়াজনিত গিবস মুক্ত শক্তি বিক্রিয়ার সঙ্গে কমতে থাকে তাই গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সঙ্গে বিক্রিয়ামাত্রার লেখ সর্বনিম্ন মাণে পৌছায়।

○ কয়েকটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ামাত্রা, সাম্যশ্বেতক, বিক্রিয়াটি কোন অভিমুখে স্বতঃস্ফূর্ত হবে এবং উক্ততা সাপেক্ষে সাম্যশ্বেতকের মাণ কিভাবে পরিবর্তিত হবে তা উদাহরণ সহকারে আলোচনা করা হয়েছে।

### অনুশীলনী - 1



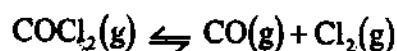
বিক্রিয়ার গিবস মুক্ত শক্তির ধান গণনা করুন এবং বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে কিনা দেখান :



সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়া-মাত্রা

$$\xi = \left[ K_p / (K_p + 4P) \right]^{1/2}$$

বিক্রিয়া মাত্রার মান,  $100^\circ\text{C}$  উক্ততায় 1 atm. চাপে গণনা করুন।



সাম্য-শ্বেতক  $K_p$ , 34.8 যদি এক বায়ুমস্তকীয় চাপকে প্রমাণ অবস্থা ধরা হয়,  $K_p$  - র মান 0.5 বায়ুমস্তকীয় চাপে কত হবে? এর থেকে কি বোঝা যায়?

4. হির চাপে একটি গ্যাসীয় বিক্রিয়ার  $400\text{ K}$  উচ্চতায় সামঞ্জস্যকের মান  $300\text{K}$  উচ্চতায় সামঞ্জস্যকের মানের দ্বিগুণ। বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ এন্থ্যালপির মান কত হবে?

### 6.6 সারাংশ :—

○ বার্ধেলোর পর্যবেক্ষণ অনুসারে ইজিপ্টের হৃদে অভিযোগ পরিমাণ সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের উপস্থিতি সোডিয়াম কার্বনেট অধঃক্রিপ্ত করায় বিক্রিয়ার উভয় খীনতা প্রমাণিত হয়।

বিক্রিয়ার উভয় খীনতা সংযোগ প্রবণতার তত্ত্বকে বাতিল করে।

○ গুণবার্গ- এবং ওয়াগের সাম্যাবস্থায় ভর্ত্তিয়ার সূত্র সামঞ্জস্যকের ধারণা প্রবর্তন করে। বিভিন্ন বিক্রিয়ায় সাম্যাবস্থায় সামঞ্জস্যকের মান গণনা করা সম্ভব। যে কয় প্রকার সামঞ্জস্যক সাম্যাবস্থা জানতে ব্যবহৃত হয় তারা হ'ল — চাপ সামঞ্জস্যক, অণু-ভণ্ডাংশ সামঞ্জস্যক এবং গাঢ়ত্ব সামঞ্জস্যক। এই সামঞ্জস্যকগুলি পরম্পর সম্পর্কিত।

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$K_p = K_x (P)^{\Delta v}$$

$K_p$ ,  $K_c$  এবং  $K_x$  - এর মান বিভিন্ন বিক্রিয়ায় নির্ণয় করা সম্ভব।

○ রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা ব্যক্তিত অন্য যে কোন বিন্দুতে চাপ বিক্রিয়া ভাজক,  $Q_p$ , (reaction quotient) নির্ণয় করা যায়।  $Q_p < K_p$  হলৈ বিক্রিয়াজনিত শিবস্মূলক শক্তি খণ্ডিত হবে এবং বিক্রিয়াটি উত্তপ্ত হবে।

$$\Delta_r G = RT \ln Q_p / K_p$$

○ সামঞ্জস্যকের সঙ্গে প্রমাণ শিবস্মূলক শক্তির পরিবর্তনের সম্পর্ক,  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$ ,

○ বিভিন্ন রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সামঞ্জস্যক নির্ণয় করার পদ্ধতি আলোচিত হয়েছে।

○ বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ শিবস্মূলক শক্তির উচ্চতার সঙ্গে পরিবর্তন ভ্যাস্ট হফের সমীকরণ হিসেবে পরিচিত। ভ্যাস্ট হফের সমীকরণ,  $d \ln K_p / dT = \Delta H^\circ / RT^2$ , রসায়নের বিভিন্ন শাখায় ব্যাপকভাবে প্রয়োগ করা হয়। এই সমীকরণের সার্বজনীনতা এমনই যে সাম্যাবস্থা মাঝেই এই সমীকরণ ব্যবহৃত হয়। মধ্য ক্লাপান্তরে ক্লাসিয়াস - ক্লায়াপিকল সমীকরণ, আর্ফনীয় সাম্যাবস্থার ভ্যাস্ট হফের সমীকরণ প্রয়োগ করা হয়।

বিক্রিয়াজনিত গিবস্ মুক্ত শক্তির সমীকরণ শুলি :

$$\Delta G = -RT\ln K_p + RT \sum v \ln P$$

$$\Delta G = -RT\ln K_c + RT \sum v \ln c$$

$$\Delta G = -RT\ln K_x + RT \sum v \ln x$$

বিক্রিয়ার গতিমুখ্য জানার ক্ষেত্রে বিশেষভাবে প্রয়োজনীয়।

○ বিক্রিয়ামাত্রা সাপেক্ষে বিক্রিয়াজনিত গিবস্ মুক্ত শক্তির পরিবর্তন শূন্য। এবং যেহেতু বিক্রিয়াজনিত গিবস্ মুক্ত শক্তি বিক্রিয়ার সঙ্গে কমতে থাকে তাই গিবস্ মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সঙ্গে বিক্রিয়ামাত্রার স্থিতি সর্বনিম্ন মানে পৌছেয়।

○ কয়েকটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়া মাত্রা, সাম্যান্তরিক, বিক্রিয়াটি কোন অভিমুখে স্থচনার্থ হবে এবং উক্ততা সাপেক্ষে সাম্যান্তরিকের মান কিভাবে পরিবর্তিত হবে তা উদাহরণ সহকারে আলোচনা করা হয়েছে।

### 6.7 : আন্তিক প্রশ্নাবলি :—

1. উভয়ের বিক্রিয়া বলতে কী বোঝায় - উদাহরণসহকারে বোঝান।

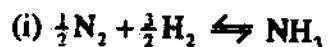
একযুক্তি বিক্রিয়ার অস্তিত্ব সত্ত্ব ব কিনা আলোচনা করুন।

2.  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$  এই বিক্রিয়ার সাম্যান্তরিক নির্ণয় করুন।

$K_p$  - র কোন একক নেই - সত্যতা প্রমাণ করুন। চাপ সাম্যান্তরিকের সক্রিয়তা সাম্যান্তরিকের চেয়ে বেশি ঘোষিত হয় কেন?

3. সক্রিয় ভর বলতে কী বোঝায়?

ডর-জিন্সার সূত্র বিবৃত করুন। ডর-জিন্সার সূত্রের সাহায্যে নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যান্তরিক নির্ণয় করুন :



4.  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যান্তরিকের মান নির্দিষ্ট উক্ততা বৃদ্ধি করলে 10 গুণ বৃদ্ধি

5.  $250^{\circ}\text{C}$  উক্তায় এবং 1 atm. চাপে  $\text{PCl}_5$ , শতকরা 80 ভাগ বিযোজিত হলে বিক্রিয়াটির বিযোজন প্রক্রিয়া নির্ণয় করুন।

6. (i)  $25^{\circ}\text{C}$  উক্তায়  $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$  বিক্রিয়ার সাম্যপ্রক্রিয়াকের মান নির্ণয় করুন।

(ii) বিক্রিয়া মাত্রা সাম্যাবস্থায় একের চেয়ে অনেক কম হলে, দেখান যে,  $\delta_c = \frac{3}{2} \sqrt{pK_p}$ .

(iii) 5 atm, চাপে  $K_x$  এবং  $K_c$ -র মান কত হবে?  $25^{\circ}\text{C}$  উক্তায়  $\text{O}_3$ -এর গঠনজনিত গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,  $\Delta G_f^\circ = 163.2 \text{ KJmol}^{-1}$ .

7.  $25^{\circ}\text{C}$  উক্তায় এবং 1 atm. চাপে  $\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ -এর বিযোজন মাত্রা 0.30 হলে ঐ উক্তায়  $\Delta G^\circ$  - র পরিমাণ গণনা করুন।

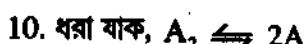
8.  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  বিক্রিয়ায়  $350^{\circ}\text{C}$  এবং  $448^{\circ}\text{C}$  উক্তায়  $K_p$  -র মান যথাক্রমে 66.9 এবং 50.0 হলে বিক্রিয়াজনিত প্রশান্ত এন্থ্যালপি কত?



বিক্রিয়ার সাম্যপ্রক্রিয়াকে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যায়।

$$\ln K = -6.375 + 0.6415 \ln T - \frac{11790}{T}$$

$25^{\circ}\text{C}$  উক্তায়  $\Delta_f H^\circ$  নির্ণয় করুন।

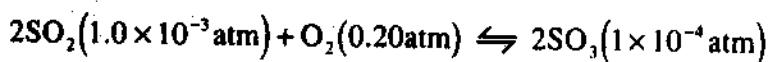


এই দুই বিক্রিয়ার সাম্যপ্রক্রিয়া এবং  $\Delta G^\circ$  -র মান সমান। তাহলে দেখান যে, প্রথম বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া মাত্রা,  $\delta_1$ , দ্বিতীয় বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া মাত্রা  $\delta_2$ -র চেয়ে কম। ফলাফলের ভৌত তাংপর্য কী?

## 6.8 উৎপন্নমালা

অনুশীলনী - 1.

নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির,



$$Q_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 \times p_{\text{O}_2}}$$

$$Q_p = \frac{(1 \times 10^{-4})^2}{(1 \times 10^{-3})^2 \times 0.2}$$
$$= 5 \times 10^{-2}$$

বিক্রিয়া গিবস মুক্ত শক্তি,

$$\Delta_r G = RT \ln Q_p / K_p$$

$$\Delta_r G = 8.314 \times 960 \times \ln \frac{0.05}{10}$$
$$= -42.288 \text{ Jmol}^{-1}$$

$\Delta_r G$  অণার্সক ব'লে বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে।



$$(1 - \xi) \quad 2\xi$$

$\xi$ , বিক্রিয়া মাত্রা।

সাম্যাবস্থায় মোট অণুর সংখ্যা =  $1 + \xi$

সাম্যাবস্থায়  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ -এর অংশ-চাপ,

$$P_{N_2O_4} = \left( \frac{1+\xi}{1-\xi} \right) P$$

আবার,  $P_{NO_2} = \left( \frac{2\xi}{1+\xi} \right) P$

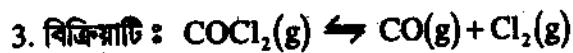
সাম্যগ্রুবক,  $K_p = \frac{P_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$

$$K_p = \frac{\left[ (2\xi/(1+\xi))P - \right]^2}{\left[ (1-\xi)/(1+\xi)^P \right]}$$

$$K_p = \frac{4\xi^2}{1-\xi^2} P$$

$$K_p - \xi K_p = 4\xi^2 P$$

$$\xi = (K_p / K_p + 4P)^{\frac{1}{2}}$$



এর সাম্য-গ্রুবক,

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

যদি বিজ্ঞান মাত্রা,  $\alpha$ , হিসেব থাকে, তাহলে  $K_p - P$ -এর সমনুপাত্তি, চাপ অর্থেক হলে  $K_p$ -র মান ও অর্থেক হবে। অর্থাৎ,

$$K_p = 34.8/2 = 17.4$$

এর দ্বারা যোকা যাব যে,  $K_p$ -র মান এই বিজ্ঞানিতে অথবা এই ফরপের বিজ্ঞানে অবস্থার উপর নির্ভরশীল।

$$\ln(K_p)_2 / (K_p)_1 = -\frac{\Delta_f H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

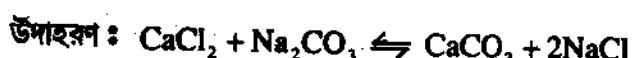
$$\ln 2 / 1 = -\frac{\Delta_f H^\circ}{8.314} \left[ \frac{1}{400} - \frac{1}{300} \right]$$

$$\ln 2 = +\frac{\Delta_f H^\circ}{8.314} \left[ \frac{1}{1200} \right]$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ &= 8.314 \times 1200 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 9.9768 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 9.9768 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

### 6.8 উভয়মালা :

1. যে সমস্ত বিক্রিয়া উপাদানসমূহের আগেক্ষিক ভর এবং বাহ্যিক ভৌত শর্তের উপর নির্ভর করে উভয়দিকে চালিত হয় তাকে উভযুক্তি বিক্রিয়া বলে।



যদিও প্রকৃত অর্থে- কোন বিক্রিয়াই একযুক্তি তাইলেও আয়নীয় বিক্রিয়াগুলিকে একযুক্তি বিক্রিয়া বলা যায়।

$$2. \quad K_p = \frac{P_C^\gamma \times P_D^\delta}{P_A^\alpha \times P_B^\beta}$$

$K_p$  - কোন একক নেই, কারণ প্রতিটি অংশ চাপই চাপের ভাজক।

সক্রিয়তা সাম্যবকে সক্রিয়তার ভাজক যাকে বলে চাপসাম্যবক বেশি ব্যবহৃত হয়।

3. একক আরতনে ভরকে সক্রিয় ভর বলে।

$$K = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}}$$

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$4. \quad K_p = \frac{4\xi^2}{1-\xi^2}$$

$$\xi \ll 1, \quad K_p = 4\xi^2 \quad \text{and} \quad 2\xi = \sqrt{K_p} = \sqrt{10}.$$

$$5. \quad K_p = 1.78$$

$$6. \quad K_p = 2.62 \times 10^{-29}$$

$$K_x = 1.31 \times 10^{-28}$$

$$K_c = 3.246 \times 10^{-25}$$

$$7. \quad \Delta G^\circ = 5.732 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$8. \quad \Delta H^\circ = 2.19 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$9. \quad \Delta_r H^\circ = 99.611 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$10. \quad \xi / \xi_1 = \left( 1 + \frac{3}{1 + K_x} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\xi_2 > \xi_1$$

---

**একক 7 □ রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় বাহ্যিক শর্তের প্রভাব :**  
**Response of Equilibria to different conditions**

---

7.1 : অস্তিবন্ধ ও উদ্দেশ্য

7.2 : সাম্যাবস্থার বাহ্যিক শর্তের প্রভাব—লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি।

7.3 : সাম্যাবস্থার উপর (i) উষ্ণতার প্রভাব,

(ii) চাপের প্রভাব,

(iii) নিষ্ক্রিয় গ্যাসের প্রভাব।

7.4 : শিরে পদ্ধতিতে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির প্রয়োগ।

7.5 : উদাহরণ মালা।

7.6 : সারাংশ

7.7 : প্রাণিক প্রক্ষাবলি।

7.8 : উত্তরমালা।

---

**7.1 : অস্তিবন্ধ**

---

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর বাহ্যিক শর্তের প্রভাব বর্তমান। তাপমোচী বিক্রিয়ায় উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পায়। যে সমস্ত বিক্রিয়ায় বিক্রিয়াজাত পদার্থের অণু-সংখ্যা হ্রাস পায়, সেই সমস্ত বিক্রিয়ায় চাপ বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে। আবার, যদি বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থ ছির আয়তনে বিক্রিয়ায় মেশানো হয় তাহলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হবে যাতে অতিরিক্ত পরিমাণ বিকারক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থ নিঃশেষিত হয়। ছির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না, অথচ ছির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হয়।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর বাহ্যিক শর্তের এই প্রভাব শুণগতভাবে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতিতে প্রকাশিত হয়েছে।

**উদ্দেশ্য :** বর্তমান এককটির উদ্দেশ্য হ'ল বাহ্যিক শর্তের প্রভাবে রাসায়নিক সাম্যাবস্থা কীভাবে এবং কতটা পরিবর্তিত হয় তা সূক্ষ্য করা।

○ তাপমোচী এবং তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার উপর উক্ততা পরিবর্তনের প্রভাব যে সমস্ত বিক্রিয়ায় অশু সংখ্যা পরিবর্তিত হয়, সেই সমস্ত বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা হিসেব উক্ততায় চাপের সঙ্গে কেমনভাবে পরিবর্তিত হয়, বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়জাত পদার্থ যোগ করলে সাম্যাবস্থা কীভাবে পরিবর্তিত হবে তার গুণগত এবং পরিমাণগত অবস্থা বোঝা।

○ লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি প্রয়োগ করে শিখ পদ্ধতিতে অত্যন্ত প্রয়োজনীয় রাসায়নিক যেমন, এমেনিয়া, সালফিটোরিক এসিড, নাইট্রিক এসিড প্রভৃতি উৎপাদনের ক্ষেত্রে ভৌত রাসায়নিক শর্ত নির্দেশ করা।

## 7.2 লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি :

সাম্যাবস্থায় কোন তন্ত্রের বাহ্যিক শর্তের পরিবর্তন (উক্ততা, চাপ বা গাঢ়ত্ব) বটালে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে বাহ্যিক শর্তের পরিবর্তন সবচেয়ে বেশি বাধা প্রদান করা যায়।

একটি তাপমোচী বিক্রিয়ার উক্ততা বৃদ্ধি করা হ'লে বিক্রিয়জাত পদার্থের পরিমাণ কমিয়ে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তন করে বাহ্যিক শর্তের পরিবর্তনকে বাধা প্রদান করে।

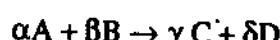
অনু-সংখ্যা বৃদ্ধি কারী একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় চাপ কমিয়ে দিলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে বিক্রিয়জাত পদার্থের পরিমাণ বাড়ে।

বিকারক অথবা বিক্রিয়জাত পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি বা হ্রাস করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে এই পরিবর্তনকে রোধ করা সম্ভব হয়।

আবার, নিম্নীয় গ্যাসের প্রভাবে হিসেব চাপে কেমনভাবে সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হয় লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি অনুযায়ী তা গুণগতভাবে ব্যাখ্যা করা যায়।

### লা-শ্যাটেলিয়ার নীতির গাণিতিক প্রমাণ :

বিক্রিয়ার অগ্রগতির সঙ্গে নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির



গৈবস্ম মুক্তির পরিবর্তন,

$$\Delta G = (\partial G / \partial \xi) = \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad \dots\dots 7.2.1$$

$$\text{অথবা, } (\partial G / \partial \xi) = \Delta G^0 + RT \ln Q_p + \Delta \gamma RT \ln P \quad \dots\dots (7.2.2)$$

$$= \frac{1}{R} (\Delta G^\circ / T) + \ln Q_x + \Delta \gamma \ln P$$

$$(\partial^2 G / \partial \xi^2) = (\partial \ln Q_x / \partial \xi) \quad \dots\dots(7.2.3)$$

সাম্যাবস্থায়,  $G_e' = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_e} \right) = 0$ , কারণ, গিবস্ মুক্তি শক্তি সাম্যাবস্থায় ন্যূনতম মান অর্জন করে। তাহলে

$G_e'' = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_e^2} \right)$  এর মাণ ঋগাত্মক। তাহলে,  $(\partial \ln K_x / \partial \xi_e)$  -এর মাণ ধনাত্মক। 7.2.2 সমীকরণ সাম্যাবস্থায়

$$\frac{1}{R} (\Delta G^\circ / T) + \ln K_x + \Delta \gamma \ln P = 0 \quad (7.2.4)$$

### 7.3 ছির চাপে উষ্ণতার সঙ্গে বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার পরিবর্তন :

#### 7.2.3 সমীকরণটি ছির চাপে উষ্ণতার সঙ্গে পরিবর্তন :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\Delta G^\circ / T) \right]_P + \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial \xi_e} \right) \left( \frac{\partial \xi_e}{\partial T} \right)_P + 0 = 0 \\ & - \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} + G_e'' \left( \frac{\partial \xi_e}{\partial T} \right)_P = 0 \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial \xi_e}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{G_e'' RT^2} \quad (7.2.5).$$

উপরের সমীকরণ থেকে আমরা পাই উষ্ণতার পরিবর্তনের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতি কিভাবে পরিবর্তিত হয়। কারণ, 7.2.4 সমীকরণে  $\Delta H^\circ$  ধণাত্মক না ঋগাত্মক তার উপর নির্ভর করছে উষ্ণতার সঙ্গে বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা কিভাবে পরিবর্তিত হবে।

(1) তাপমোচী বিক্রিয়ায় ছির চাপে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যার ফলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ - হ্যাস পায় এবং বিকারক বৃদ্ধি পায়।

কারণ, তাপমোটী বিক্রিয়ায়  $\Delta H^0$  ঝণাত্মক হওয়ায় ( $\partial E_c / \partial T$ )<sub>T</sub>, ঝণাত্মক। অর্থাৎ, উক্ষতা বৃদ্ধি করলে তাপমোটী বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ার অগ্রগতি হ্রাস পায়।

(2) তাপগ্রাহী বিক্রিয়ায় স্থির চাপে উক্ষতা বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ - বৃদ্ধি পায়। কারণ, তাপগ্রাহী বিক্রিয়ায়  $\Delta H^0$  ধনাত্মক, অতএব ( $\partial E_c / \partial T$ )<sub>P</sub>, ধনাত্মক। সুতরাং, তাপগ্রাহী বিক্রিয়ায় স্থির চাপে উক্ষতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হবে, যাতে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পায়।

**চাপের প্রভাব :**— 7.2.3 সমীকরণটিকে স্থির উক্ষতায় চাপের পরিবর্তনের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতির পরিবর্তন :

$$0 + \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial E_c} \right) \left( \frac{\partial E_c}{\partial P} \right)_T + \frac{\Delta V}{P} = 0$$

$$G_c \left( \frac{\partial E_c}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta V}{P}$$

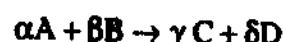
$$\text{অথবা, } (\partial E_c / \partial P)_T = - \frac{\Delta V}{P} \times \frac{1}{G_c} \quad (7.2.5)$$

অতএব,  $(\partial E_c / \partial P)_T$ , অর্থাৎ, স্থির উক্ষতায় চাপের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতির পরিবর্তন নির্ভর করবে বিক্রিয়ার অণু-সংখ্যার পরিবর্তনের উপর।

(1) বিক্রিয়ার অণু-সংখ্যা বৃদ্ধি পেলে চাপ বাড়ালে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে, বিক্রিয়াজাত পদার্থ হ্রাস পায়। স্থির উক্ষতায় চাপের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতি হ্রাস পাবে  $\Delta V$  ধনাত্মক হলে, কারণ,  $(\partial E_c / \partial P)_T$  ঝণাত্মক হবে।

(2) বিক্রিয়ায় অণুসংখ্যা হ্রাস পেলে চাপ বাড়ালে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পায়। স্থির উক্ষতায় চাপের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতি বৃদ্ধি পাবে  $\Delta V$  ঝণাত্মক হলে ; কারণ,  $(\partial E_c / \partial P)_T$  ঝণাত্মক হবে।

**নিশ্চিয় গ্যাসের প্রভাব :** নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়ায় :



$$Q_p = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} = \frac{x_c^\gamma x_d^\delta}{x_a^\alpha x_b^\beta} \times (P)^{(\gamma+\delta)-(\alpha+\beta)}$$

$$Q_p = Q_x \times P^{\Delta\gamma} \quad \dots\dots(7.2.6)$$

আবার,  $Q_x = \frac{x_c^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta}$

অণু-ভগ্নাংশ,  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

তাহলে,  $Qx = \frac{n_c^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \times \frac{1}{(\sum n)^{\Delta\gamma}}$

$$Q_p = \left( \frac{n_c^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \right) \times \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta\gamma} \quad (7.2.6)$$

সাম্যাবস্থায়,  $\therefore Q_p = K_p$  :

অতএব,  $K_p = \left( \frac{n_c^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \right) \times \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta\gamma} \quad (7.2.7)$

(1) স্থির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থা বা বিক্রিয়াজ্ঞাত পদার্থের পরিমাণ প্রভাবিত হয় না। চাপের পরিবর্তন হলেও স্থির আয়তনে বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজ্ঞাত পদার্থের অঙ্গ চাপ অপরিবর্তিত থাকে। চাপ সাম্যাবস্থক অপরিবর্তিত থাকে বলে স্থির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থায় কোন পরিবর্তন হয় না।

(2) স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থা প্রভাবিত হয়। স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে আয়তন বৃক্ষি পাওয়া।

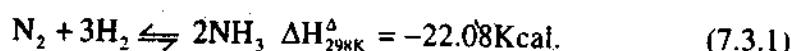
যেহেতু,  $K_p = \left( \frac{n_c^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \right) \times \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta\gamma}$

এবং অণুসংখ্যা বৃক্ষি পেলে বিক্রিয়াজ্ঞাত পদার্থ - বৃক্ষি পেয়ে চাপ সাম্যাবস্থক অপরিবর্তিত থাকে।

## 7.4 শিল্প পদ্ধতিতে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির প্রয়োগ :

শিল্প পদ্ধতিতে পদার্থ-উৎপাদনের জন্য লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি ব্যবহারে প্রয়োগ করা হয়। দু' একটি উদাহরণের মাধ্যমে এই পদ্ধতি আলোচনা করা হয়েছে।

অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণের সমীকরণটি হ'ল :



শিল্প পদ্ধতিতে অ্যামোনিয়া প্রস্তুত করাতে হ'লে নিম্নলিখিত শর্তাবলী পূরণ করা প্রয়োজন।

(1) বিক্রিয়াটি তাপমোটী হ'লেও কম উষ্ণতায় বিক্রিয়া সম্পন্ন করা হয় না, কারণ তাহ'লে বিক্রিয়াটি এত মন্দগতি সম্পন্ন হয় যে শিল্প পদ্ধতিতে লাভজনক করা সম্ভব নয়। সেই জন্য একটি অনুকূল উষ্ণতায় (Optimum temperature) বিক্রিয়া সম্পন্ন করা হয়। এই উষ্ণতায় বিক্রিয়াজাত পদার্থ-উৎপন্ন হওয়ার পরিমাণ এবং বিক্রিয়ার গতির সঙ্গে সাযুজ্য বজায় রাখার চেষ্টা করা হয়।

(2) বিক্রিয়ায় অণুসংখ্যা হ্রাস পাওয়ায় উচ্চ চাপে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পায়।

(3) বিক্রিয়াটি নিম্ন উষ্ণতায় মহাব গতি সম্পন্ন হওয়ায় অনুষ্ঠকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটিকে দ্রুতগতি সম্পন্ন করা হয়।

শিল্প পদ্ধতিতে বিক্রিয়াটি 200 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে  $450^{\circ}\text{C}$  উষ্ণতায় লোহার গুঁড়োর সঙ্গে মলিবডেনাস মিশ্রিত অণুষ্টকের উপস্থিতি সম্পন্ন করা হয়। শতকরা 15 ভাগ বিক্রিয়াজাত পদার্থ অ্যামোনিয়া, উৎপন্ন হয়।

সংস্পর্শ পদ্ধতিতে সালফিউরিক অ্যাসিড প্রস্তুতি :

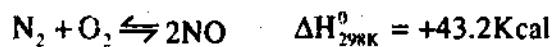
বে মূল বিক্রিয়াটি সালফিউরিক অ্যাসিডের শিল্প প্রস্তুতিতে ব্যবহার করা হয় সেটি হ'ল :



লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি অনুযায়ী উৎপন্ন পদার্থ সর্বাধিক হবে যখন অনুকূল উষ্ণতা  $400 - 450^{\circ}\text{C}$  এবং 2-3 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে  $V_2O_5$ , অনুষ্টকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি সম্পন্ন করা হয়।

বার্কল্যান্ড - আইড পদ্ধতিতে নাইট্রিক অ্যাসিড প্রস্তুতি :

বার্কল্যান্ড - আইড পদ্ধতিতে নাইট্রিক অ্যাসিড প্রস্তুতির মূল বিক্রিয়াটি,



বিক্রিয়াটি তাপগ্রাহী হওয়ায় উচ্চ উষ্ণতায় বিক্রিয়াজাত পদার্থের উৎপাদন বৃক্ষি পাও। আবার, অনুসংধ্যা বৃক্ষি বা হৃৎস না পাওয়ায় উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ চাপের উপর নির্ভরশীল নয়। উৎপন্ন পদার্থের উষ্ণতা স্থুত কমানো হয় ( $1500^\circ\text{C}$ ) যাতে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বিভাজিত না হয়।

#### লা- শ্যাটেলিয়ারের নীতির ভৌত তাৎপর্য :

পদার্থের অন্তর্নিহিত ধর্মের মধ্যেই লা- শ্যাটেলিয়ার নীতির ভৌত তাৎপর্য নিহিত। তন্ত্রের উপাদানসমূহ বিক্রিয়ায় অংশ গ্রহণকারী না হলৈ তন্ত্র থেকে তাপ সংগ্রহ করলে তন্ত্রের উষ্ণতা সমানুপাতিক ভাবে হৃৎস পাও। কিন্তু তন্ত্রের উপাদান সমূহ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করলে তন্ত্র থেকে তাপ সংগ্রহ করলে কম উষ্ণতা হৃৎস পাবে। কারণ, বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী উপাদানসমূহের তাপগ্রাহীতা বেশি।

আবার, তন্ত্রের উপাদানসমূহ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ না করলে আয়তন কমালে চাপ সেই অনুপাতে বৃক্ষি পাবে। তন্ত্র বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করলে যেহেতু বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা কম আয়তনের দিকে স্থানান্তরিত হয়। সেইজন্য চাপ পূর্বোক্ত অনুপাতে বৃক্ষি পাও না।

#### ল্যা- শ্যাটেলিয়ারের নীতিবৰ্ত্ত তন্ত্রের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য, মুক্ত তন্ত্রের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য নয়।

### 7.5 অসমসমত্ব রাসায়নিক সাম্যাবস্থা

গুড়বার্গ এবং শুয়াজ অসমসমত্ব রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় ভরক্রিয়ার সূত্র প্রয়োগ করে সাম্যাক্ষনকের মান নির্ণয়ে সক্ষম হন। কঠিন - গ্যাস এবং কঠিন - তরলের সাম্যাবস্থায় কঠিন বা তরলের স্থিতিতা । ধরা হয়। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, কঠিন  $\text{CaCO}_3$ , কে উত্পন্ন করলে  $\text{CO}_2(\text{g})$  উৎপন্ন হয় এবং কঠিন  $\text{CaO}$ -এর অবশেষ পড়ে থাকে।



$$\text{বিক্রিয়াটির সাম্যাক্ষক, } K = \frac{a_{\text{CaO(s)}} \times a_{\text{CO}_2(\text{g})}}{a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}}$$

$a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$  এবং  $a_{\text{CaO}(\text{s})}$ -এর মান । ধরা হয়। তাই তৈ

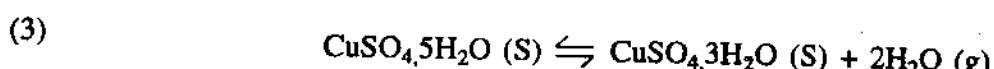
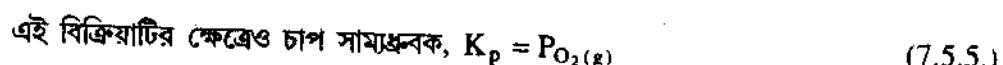
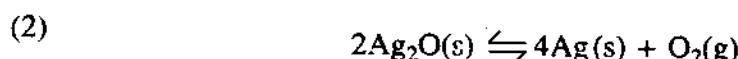
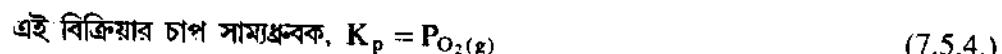
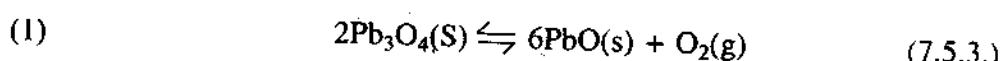
$$K = a_{\text{CO}_2(\text{g})}$$

$$\text{অতএব, চাপ সাম্যান্বক, } K_p = P_{CO_2(g)} \quad (7.5.2)$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায়  $K_p$  একটি প্রকৃতি, অতএব প্রতিটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার জন্য, নির্দিষ্ট চাপ থাকবে। এই চাপকে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিযোজন চাপ বলা হয়। এই বিক্রিয়াটি দুটি - কঠিন বস্তু ও একটি গ্যাসের সাম্যাবস্থার উদাহরণ স্বরূপ।

কঠিন - গ্যাস বিক্রিয়া : দুটি কঠিন একটি গ্যাস :

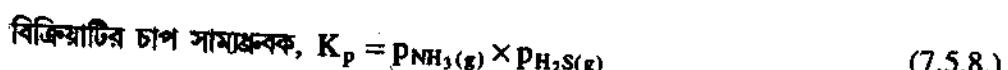
উপরের বিক্রিয়াটি ছাড়াও নিচের বিক্রিয়াগুলি দুটি কঠিন একটি গ্যাসের দৃষ্টান্ত স্বরূপ :



একটি কঠিন - দুটি গ্যাস :

এই বিক্রিয়ার প্রকৃষ্ট উদাহরণ হ'ল অ্যামোনিয়াম লবণের বিযোজন :

(1) অ্যামোনিয়াম থাই সালফাইডের বিযোজন :



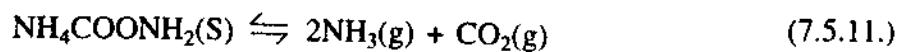
যেহেতু,  $NH_3(g)$  এবং  $H_2S (g)$  সম্পরিমাণে উৎপন্ন হচ্ছে,

অতএব, চাপ সাম্যান্তরিক,  $K_p = p^2$ ,  $\pm p = p_{NH_3} = p_{H_2S} = P / 2$ ,

$$K_p = P^2 / 4 \quad (7.5.9.)$$

$NH_3$ , অথবা  $H_2S$  যদি উপস্থিত থাকে এবং প্রারম্ভিক চাপ যদি  $y$  এবং অংশ চাপ যদি  $p$  হয়, তাহলে  
চাপ সাম্যান্তরিক,  $K_p = p (p + y)$  (7.5.10.)

(2) অ্যামোনিয়াম কার্বানেটের বিযোজন বিক্রিয়া :



চাপ সাম্যান্তরিক,  $K_p = p_{NH_3(g)}^2 \times p_{CO_2(g)}$  (7.5.12.)

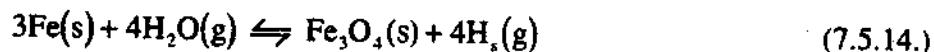
মোট চাপ যদি  $P$  হয়, তাহলে  $p_{NH_3} = \frac{2}{3}P$  এবং  $p_{H_2S} = \frac{1}{3}P$

$$\text{অতএব, চাপ সাম্যান্তরিক, } K_p = \frac{4}{27} P^3 \quad (7.5.13.)$$

যদি বিক্রিয়ায় অতিরিক্ত অ্যামোনিয়া থাকে তাহলে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি অনুযায়ী বিযোজনমাত্রা  
কমে যাবে।

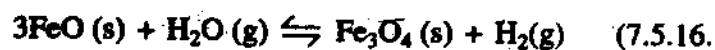
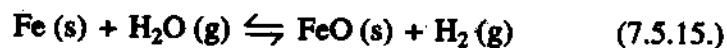
দুটি কঠিন - দুটি গ্যাস

(1) স্টীম এবং আয়রনের বিক্রিয়া এই শ্রেণীর উদাহরণ :



৪৫০°K উফতা বা তার উক্ষে  $FeO(s)$  গঠিত হয়।

উপরের সাম্যাবস্থাকে লেখা যায় :



7.5.15 এবং 7.5.16 সমীকরণ দুটির সামনে চাপ প্রবক্ত,

$$K_p = P_{H_2(g)} / P_{H_2O(g)} \quad (7.5.17.)$$

উপরে আলোচিত সবকটি সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রেই ভরক্রিয়ার সূত্র প্রযোজ্য ।

#### 7.6. : অনুশীলনী

- (1) হিঁর উষ্ণতায় চাপ বৃদ্ধি করলে নাইট্রোজেন ডাইঅঙ্গাইডের কম বিযোজন হবে — স্বপক্ষে ঘুষ্টি দিন।
- (2) কোন গ্যাসীয় বিক্রিয়া হিঁর আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাসের প্রভাব ব্যাখ্যা করুন।
- (3) কঠিন  $NH_4HS$  এর ন্যূনতম ওজন কত হবে যদি 5.00 lit. এর একটি পাত্রে  $20^\circ C$  উষ্ণতায় কঠিন পদার্থটি বিযোজিত হ'লে চাপ সাম্যাঙ্গুলকের মান  $K_p = 5.48 \times 10^{-2}$  হয়।

#### 7.7 : সারাংশ :

- রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর বাহ্যিক শর্তের প্রভাব ;
- লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি ;
- শির পদ্ধতিতে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির প্রয়োগ ;
- সমসত্ত্ব ও অসমসত্ত্ব সাম্য অবস্থায় বাহ্যিক শর্তের প্রভাব ;
- উদাহরণমালা ;

#### 7.8 : প্রাক্তিক প্রশ্নাবলি

1. : লা - শ্যাটেলিয়ারের নীতি বিবৃত করুন।

কী ক'রে এই নীতি প্রয়োগ ক'রে (i) হীরে এবং (ii) অ্যামোনিয়া শির পদ্ধতিতে প্রস্তুত করা যায় আলোচনা করুন।

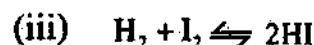
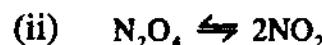
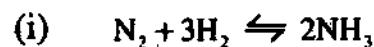
2. : লা - শ্যাটেলিয়ারের নীতি প্রয়োগ করে সাধারণ আয়নের প্রভাবে লবণের দ্রাব্যতা কীভাবে পরিবর্তিত হয়?

3. : একটি লবণ আয়তন বৃদ্ধি সহকারে জলে পায় সম্পূর্ণ দ্রবণ প্রস্তুত করলে চাপের প্রভাবে ভায়তা কীভাবে পরিবর্তিত হবে?

4. : একটি তাপমোচী বিক্রিয়ার উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থার কি পরিবর্তন হবে?

5. : একটি তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থার কি পরিবর্তন হবে?

6. : নিম্নলিখিত বিক্রিয়ায় হিল উষ্ণতায় চাপ বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন কি হবে:



7. : কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় নিম্নলিখিত শর্তে নিক্ষিয় গ্যাস যোগ করলে রাসায়নিক সাম্যাবস্থার কি পরিবর্তন হবে?

(i) হিল আয়তনে।

(ii) হিল চাপে।

8. :  $800K$  উষ্ণতায়  $C(\text{gr.}) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$  -এর চাপ সামুদ্রিকের মান  $2.78 \times 10^{-2}$  হ'লে :

(i)  $100 \text{ atm}$ . চাপ জলীয় বাত্প এবং  $CO(g)$  ও  $H_2(g)$  চাপ  $50 \text{ atm}$ . হ'লে  $\Delta G$  এর মান কত?

(ii) বিক্রিয়াটি কি স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটবে?

9. :  $1000^\circ C$  উষ্ণতায় একটি বজ পাত্রে  $CaCO_3$  - এর নমুনা উভপ্রকার করা হ'লে  $294.2 \text{ cm}$  হিল সাম্য চাপ উৎপন্ন হয়। এই চাপ কি  $CaCO_3$  - এর প্রায়ত্বিক পরিমাণের উপর নির্ভর করে?

ধরা যাক, পাত্রটিতে কিছু পরিমাণ (i)  $CO_2$  এবং (ii)  $CaO$  অবস্থায় থাকলে কি একই পরিমাণ  $CaCO_3$  বিবেজিত হয় এবং সমান সাম্য চাপে উপনীত হয়?

10. : সাধারণ উষ্ণতায়  $CaCO_3$  - এর বিবোজন চাপ নথিট।  $CO_2$  এর বিশেষ পরিমাণ চাপে তাকে  $CaO$  কেন সংযোগ করা হয়?

11. : 100°C উক্ততায়  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  বিক্রিয়ার সাম্য চাপ প্রবর্ক,  $K_p$ -র মান  $8 \times 10^{-9}$  হলে

(i) 100°C এবং 2 atm. চাপে  $\text{COCl}_2(\text{g})$ -এর বিযোজন মাত্রা কত হবে?

(ii) বিক্রিয়ার  $\Delta H_{373K}^{\circ}$ -এর মান কত হবে?

$$\Delta S_{373K}^{\circ} = 30 \text{ cal deg}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

12. : নিম্নলিখিত বিক্রিয়াগুলির সাম্যবস্থা কিভাবে পরিবর্তিত হবে যুক্তিসহকারে দেখান :

(i)  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  : আয়তন সঞ্চোচনে ;

(ii)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) \quad \Delta H = 21 \text{ K cal}$  :  
উক্ততা বৃদ্ধি করলে।

13. : 300 K উক্ততায় 1 atm. চাপে  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  বিক্রিয়ার সাম্যচাপ প্রবর্ক,  $K_p$ , এবং সাম্য গাঢ়ত্ব প্রবর্ক  $K_a$ , DA, গণনা করুন।  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  -এর প্রমাণ গঠনজনিত গিবস্ মুক্ত শক্তির মান  $24.4 \text{ Kcal mol}^{-1}$  এবং  $\text{NO}_2(\text{g})$  -এর প্রমাণ গঠনজনিত মুক্তশক্তির মান  $12.3 \text{ KCal mol}^{-1}$

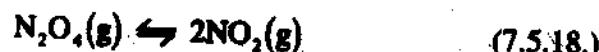
14. : A -র গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি, উক্ততা হ্রাস এবং অনুষ্টুকের উপরিতি  $A + 3B \rightleftharpoons 2C (\Delta H \text{ খণ্ডক})$  পৃথকভাবে সাম্যবস্থার উপর কি রূপ প্রভাব ফেলবে যুক্তি সহকারে ব্যাখ্যা করুন।

15. :  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  এই তাপগ্রাহী সমস্ত সাম্যবস্থাকে বাম দিক থেকে ডান দিকে নিতে হলে যে সমস্ত শর্তব্যগুলির পরিবর্তন করতে হবে তা - শ্যাটেলিয়ারে বীতির সাহায্যে ব্যাখ্যা করুন।

### 7.9. উভর মালা

#### অনুশীলনী 7.6

1. :- নাইট্রোজেন স্ট্রাইক্সাইডের বিযোজন বিক্রিয়া :



$\alpha$  বিয়োজন মাত্রা হলে সাম্যবস্থয়  $(1 - \alpha)$  মৌল  $N_2O_4(g)$  এবং  $2\alpha$  মৌল  $NO_2(g)$  থাকে।  
মোট মৌল সংখ্যা  $[(1 - \alpha) + 2\alpha]$  বা  $1 + \alpha$ । তাহলে  $N_2O_4(g)$ -এর অংশ চাপ  $[(1 - \alpha) / (1 + \alpha)] \times P$   
; আবার,  $NO_2(g)$ -এর অংশ চাপ  $[2\alpha / (1 + \alpha)] \times P$ ।

$$\text{বিক্রিয়াটির চাপ সাম্যগ্রুবক, } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \quad (7.5.19.)$$

$$K_p = \frac{\left[2\alpha / (1 + \alpha)\right]^2 \cdot P^2}{\left[(1 - \alpha) / (1 + \alpha)\right]P}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P. \quad (7.5.20.)$$

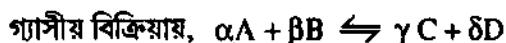
$$\text{অথবা, } K_p / 4P = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

বিয়োজন মাত্রা কম হলে,  $\alpha \ll 1$ ,

$$\alpha^2 = K_p / 4P.$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{K_p / 4P}. \quad (7.5.21.)$$

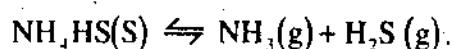
7.5.21 সমীকরণ থেকে বলা যায় যে, চাপ বৃদ্ধি পেলে বিয়োজন মাত্রা হ্রাস পাবে, যেহেতু বিক্রিয়াটির  
ক্ষেত্রে  $K_p$  একটি ধ্রুবক।



$$\text{চাপ সাম্যগ্রুবক, } K_p = \left( \frac{n_C^\gamma \times n_D^\delta}{n_A^\alpha \times n_B^\beta} \right) \times \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta v}$$

ছির আয়তনে চাপ বৃদ্ধি পেলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ হ্রাস পাবে; আবার, চাপ কমালে বিক্রিয়াজাত পদার্থ  
বৃদ্ধি পাবে।

কঠিন  $\text{NH}_4\text{HS}$  -এর বিযোজন



$x$  gm কঠিন  $\text{NH}_4\text{HS}$  - এর বিযোজনে

$$\text{NH}_3(\text{g}) = x / 3 \text{ gms.} = x / 51 \text{ mole}$$

$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 2/3x \text{ gms.} = x / 51 \text{ mole}$$

বিক্রিয়ার চাপ সাম্যপ্রস্তুত,  $K_p = p^2$ .

$$p^2 = 5.48 \times 10^{-2}$$

$$p = 2.341 \times 10^{-1}$$

$$p = 0.2341 \text{ atm}$$

আবার, বিযোজনের ফলে মোট চাপ,

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{0.082 \times 293}{5} \\ = 4.8 \text{ atm.}$$

$$\text{আবার, অণুভগাংশ, } x = p/P = 0.2341/4.8$$

$$x = 0.048.$$

$\therefore$  কঠিন  $\text{NH}_4\text{HS}$  এর ন্যূনতম পরিমাণ  $= 0.048 \times 51 \text{ g.}$

$$= 2.448 \text{ g.}$$

প্রাক্তিক পদ্ধাবলি

8.1 :  $\text{C}(\text{graphite}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{diamond}) \quad \Delta H = +450 \text{ cals.}$  উৎকৃতা বৃদ্ধি করলে  $\text{C}(\text{diamond})$  এর পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে।

8.2 : দ্রবণ প্রক্রিয়া তাপগ্রাহী হলে উৎকৃতা বৃদ্ধি করলে দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাবে; দ্রবণ-প্রক্রিয়া

তাপমোটী হলৈ উক্তা হুস করলে দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাবে।

- 8.3 : আয়তন বৃদ্ধি সহকারে লবণ সম্পূর্ণ মুবণ প্রস্তুত করলে চাপ বৃদ্ধি করলে দ্রাব্যতা হুস পাবে।
- 8.4 : বিক্রিয়াজাত পদার্থ হুস পাবে।
- 8.5 : বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পাবে।
- 8.6 : (i)  $\text{NH}_3$ , উৎপাদন বৃদ্ধি পাবে।  
(ii)  $\text{NO}_2$  - র উৎপাদন হুস পাবে।  
(iii) সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হবে না।
- 8.7 : (i) ছির আয়তনে সাম্যাবস্থা প্রভাবিত হবে না।  
(ii) ছির চাপে সাম্যাবস্থা এমন ভাবে পরিবর্তিত হবে যে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে।
- 8.8 : (i)  $\Delta G = +10.884 \text{Kcals}$ .  
(ii) অতঃস্মৃতভাবে ঘটবে না।
- 8.9 : বিয়োজন চাপ  $\text{CaCO}_3(s)$  - এর প্রারম্ভিক পরিমাণের উপর নির্ভর করে না।  
সমান সাম্য চাপে উপরীত হবে।
- 8.10:  $\text{CaCO}_3$  - র বিয়োজন চাপ  $\text{CaO}$  - র পরিমাণের উপর নির্ভর করে না,  $\text{CaO}$  - র অঙ্গীয়বাস্পের সঙ্গে বিক্রিয়া সম্ভব নয়।
- 8.11 : (i)  $\alpha = 2 \times 10^{-4}$ .  
(ii)  $\Delta H_{373}^{\circ} = 25.1 \text{Kcal}$
- 8.12 : (i) আয়তন সঞ্চোচনে বা চাপ বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ হুস পাবে;  
(ii) উক্তা বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পাবে।

8.13 :  $K_p = 1.395$  ,  $K_c = 1.87 \times 10^{-3}$

8.14 : A - র গাঢ়ত্বে বৃদ্ধি হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ C-র পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে;

$\Delta H$  খনান্ত্বক, অতএব উফওতা হ্রাস পেলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পাবে;

অণুঘটকের উপস্থিতি, দ্রুত সাম্যাবস্থায় পৌছতে সাহায্য করবে।

8.15 : উফওতা বৃদ্ধি এবং চাপ হ্রাস করে।

---

## একক ৮ □ আয়নীয় সাম্য (Ionic equilibrium)

---

গঠন

8.      প্রস্তাৱনা

উদ্দেশ্য

- 8.1      তড়িৎ বিশেষ্য পদাৰ্থ, তড়িৎ বিরোজন, আয়নীয় সাম্য।
- 8.2      বিরোজন সাম্য ধূৰ্বক, বিরোজন মাত্ৰা, আয়নন মাত্ৰা, অস্ট ওয়াল্কের লম্বুতা সূত্ৰ।
- 8.3      জলের আয়নীয় গুণফল ( $K_w$ ), pH।
- 8.4      স্থলদাব্য তড়িৎ বিশেষ্য পদাৰ্থের দ্রাব্যতা, দ্রাব্যতা গুণফল, গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক।
- 8.5      আয়নীয় মাত্ৰা ( $\mu$ )
- 8.6      ডিবাই - হকেল শব্দ।
- 8.7      দ্রাব্যতা সাম্যাবস্থা, দ্রাব্যতা গুণফল।
- 8.8      দ্রাব্যতা ও সক্রিয়তা গুণাঙ্ক, অ-সাধাৰণ আয়ন প্রভাৱ।
- 8.9      দ্রাব্যতা থেকে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক নিৰ্ণয়।
- 8.10     সম - আয়ন প্রভাৱ।
- 8.11     জটিল আয়ন।
- 8.12     নিৰ্বাচিত পুষ্টক সংকলন।
- 8.13     প্রাণ্তিক প্ৰশ্নাবলী
- 8.14     উত্তৰমালা

## 8. : প্রক্রিয়াবনা :-

কোনো তড়িৎবিশেষ্য পদার্থের তড়িৎবিয়োজন ও তার বিয়োজন মাত্রা কিভাবে আয়নীয় সাম্য দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় সেটাই এই পরিচেনের আলোচ্য বিষয়। কোন অ্যাসিডের কোন গাঢ়ত্বে একটি নির্দিষ্ট মাত্রার  $H^+$  আয়ন দ্রবণে সামিল হবে; কোনো লবণের দ্রাব্যতা কিভাবে অন্য আয়নের উপস্থিতির ওপর নির্ভর করে — এই সবই নির্ধারিত হয় বিয়োজন সাম্য ফুলকের ওপর। এই সংক্রান্ত বিষয়ে ডিবাই - হকেল তত্ত্ব (Debye - Huckel Theory) বিশেষভাবে পরিলক্ষণীয়। জটিল আয়ন সৃষ্টির কথাও আলোচনা করা হয়েছে।

### উদ্দেশ্য :

- এই এককটি পাঠের উদ্দেশ্য হল নিচের বিষয়গুলি সম্পর্কে ধারণা দেওয়া :
- তড়িৎবিশেষ্য পদার্থের তড়িৎবিয়োজন ও বিয়োজন মাত্রা কিভাবে আয়নীয় সাম্য দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় ;
- কোনো অম্ল বা ক্ষারের কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের  $H^+$  এর মাত্রা বা pH নির্ণয় ;
- দ্রাব্যতা গুণফল এবং তার উপর সাধারণ আয়নের প্রভাব এবং অন্যান্য আয়নের উপস্থিতির প্রভাব ;
- ডিবাই - হকেল তত্ত্ব এবং সক্রিয়তা গুণাক্তের সৃষ্টি আয়নীয় মাত্রার সম্পর্ক।
- গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাক্ত নির্ণয় (দ্রাব্যতা থেকে)।

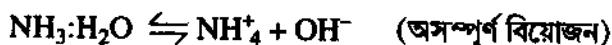
### 8.1      তড়িৎ বিশেষ্য পদার্থ, তড়িৎ বিয়োজন, আয়নীয় সাম্য (Electrolyte, Electrolytic Dissociation, Ionic Equilibrium)

গলিত অবস্থায় অথবা দ্রবণে (জলীয় বা অ-জলীয়) তড়িৎ পরিবহণে সক্ষম পদার্থকে তড়িৎ বিশেষ্য পদার্থ বলা হয়।

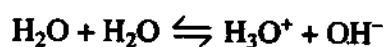
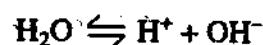
উদাহরণ স্বরূপ :  $HCl$ ,  $CH_3COOH$  (অ্যাসিড),  $NaOH$ ,  $NH_3$  (জলীয় দ্রবণ) বা  $NH_4OH$  (ক্ষার)  $NaCl$ ,  $CH_3COONH$  (লবণ)।

এই সমস্ত পদার্থ গুলির তড়িৎবিয়োজন ঘটে, এবং দুই প্রকারের আয়ন সৃষ্টি হয়ে আয়নীয় সাম্যাবস্থা উপস্থিত হয়। যেমন — ( $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$   $A_pB_q \rightleftharpoons pA^{+m} + qB^{-n}$ ) এখানে তড়িৎ প্রশম নীতি (Electroneutrality principle) অনুযায়ী  $pm = qn$ । বিয়োজন দুই প্রকার সম্পূর্ণ এবং অসম্পূর্ণ।

যেমন KOH, NH<sub>4</sub>OH (সম্পূর্ণ বিয়োজন)



KOH একটি তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ ও NH<sub>3</sub> বা জলীয় একটি মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ। মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের মধ্যে জল (H<sub>2</sub>O) একটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ উদাহরণ, জলের বৈশিষ্ট্য হল এটি একটি প্রোটন বিনিময়কারী স্নাবক (amphiprotic solvent)।



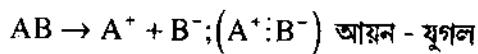
জলে স্বীচূত বিভিন্ন স্নাব এই H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> এবং OH<sup>-</sup> আয়নের সঙ্গে বিক্রিয়া করে অনেক পার্শ্ব প্রক্রিয়া দেয় যার ফলে বিশেষ কিছু অভিন্ন ধর্ম প্রকাশ পায় প্রক্রিয়া। লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ (Salt hydrolysis) এই প্রসঙ্গে বিশেষ প্রস্তুত্য।

জলের এই স্বতঃ - আয়নন (auto - ionization) একটি তাপশোষী ক্রিয়া। উক্ততা বাড়ার সঙ্গে সঙ্গে বাড়ে, উক্ততা কমলে কমে।

## 8.2 বিয়োজন সাম্য প্রবক্তৃ, বিয়োজন মাত্রা, আয়নন মাত্রা, অস্টওয়াল্ডের লম্বুতা সূত্র।। (Dissociation Equilibrium Constant, Degree of Dissociation, Degree of Ionization, Ostwald Dilution Law)

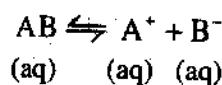
তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের মধ্যে লবণগুলি (KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> প্রভৃতি) কঠিন অবস্থায় আয়নাধারা গঠিত। ইহাদের স্বীচূত করার পূর্বেই ইহারা সম্পূর্ণ রাখে আয়নিত, অর্থাৎ আয়নন মাত্রা (degree of ionization) 100%। কিন্তু জলে স্বীচূত করলে কঠিন ক্ষেত্রে ভেকে গিয়ে বস্তুটি জলে মিশে যায় আয়ন আকারে। এই অবস্থায় কিন্তু সব “ক্ষা”গুলি মুক্ত আয়ন (Free ion) হিসাবে বিচার করে না। গাঢ়ত্ব অনুযায়ী এদের বিভিন্ন বিয়োজন মাত্রা (Degree of dissociation)) হয়। অবশ্য লবণের অসীম লম্বুতায় আয়নগুলি পরস্পরের থেকে

অনেক দুরে থাকার ফলে আন্তঃ - আয়নীয় (inter - ionic) আকর্ষণ করে যায় এবং বিরোজন মাত্রা 100% পৌছেয়। সাধারণ গাঢ়তে আয়ন - জোড় (ion - pair) বা অনেক সময় আয়ন - ত্রিতয় (ion - triplet) তৈরী হয় - যেমন

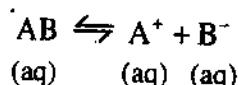


$(A^+ : B^- : A^+), (B^- : A^+ : B^-)$  আয়ন ত্রিতয়। লঘুতে বাড়লে এই সংযুক্ত কণা গুলি সাধারণ মুক্ত আয়ন দেয়।

মুক্ত তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের অণুগুলি ( $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{NH}_3\text{OH}$ ) যেগুলি অবশ্য দ্বি-মেরুধর্মী (dipolar), জলীয় দ্রবণে তাপমাত্রা ও গাঢ়ত্ব অনুসারে বিভিন্ন মাত্রায় আয়নিত হয়। তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের আয়নীয় সাম্য এইরূপ।



এখানে aq ( $\equiv$  aqueous) লিখে বোঝানো হয়েছে অণু ও আয়নগুলি জলীয় দ্রবণে (aqueous solution) বর্তমান, অর্থাৎ সেই সমস্ত অণু ও আয়নগুলি দ্রাবক সংযোজিত (solvated)।  $A^+$  ও  $B^-$  আয়নগুলি দ্রাবক সংযোজিত অবস্থায় যথেষ্ট সুস্থিত (stable) এবং এদের আন্তরিক বিশ্লেষণ হয় না। যদি  $AB$ -র প্রাথমিক গাঢ়ত্ব  $C$  মোল / লি, এবং বিরোজন মাত্রা (আয়নন মাত্রা-ও বটে)  $\alpha$  হয় ( $\alpha < 1$ ) তবে



$$C(1 - \alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha$$

গাঢ়ত্ব,  $[ ]_e$

এখানে  $[ ]_e$  - র e বোঝাচ্ছে equilibrium বা সাম্যাবস্থা।

সাম্যাবস্থকের সংজ্ঞা অনুসারে,

$$K = \frac{[a_{A^+(aq)}]_{eqm} [a_{B^-(aq)}]_{eqm}}{[a_{AB(aq)}]_{eqm}}$$

যদি AB একটি অ্যাসিড হয়  $K = K_a$

যদি AB একটি স্কার হয়  $K = K_b$ ,

এই চিহ্ন সাধারণতও ব্যবহার করা হয়।

যেহেতু  $a = C \times f$ , অর্থাৎ

সক্রিয়তা (a) = গাঢ়ত্ব (C) × সক্রিয়তা গুণাঙ্ক (f)

সূত্রাং

$$K = \left( \frac{C_A \times C_B}{C_{AB}} \right)_{eq} \left( \frac{f_A \times f_B}{f_{AB}} \right)_{eq} \quad (2)$$

যদি প্রবণাটি অত্যন্ত লম্ফু হয় তাহলে  $a = c$  অতএব,  $f \rightarrow 1$ .

$$\begin{aligned} K &= \frac{C_A \times C_B}{C_{AB}} = \frac{Ca \times Ca}{C(1-\alpha)} \\ K &= \frac{Ca^2}{1-\alpha} \end{aligned} \quad (3)$$

স্থির তাপমাত্রায় K একটি ধ্রুবক, সূত্রাং  $\alpha$ -র মান (Eq:3), দিয়াত সমীকরণ, হতে পাওয়া যাবে।

$$(i) \text{ যদি } \alpha \ll 1 \text{ হয় তবে } K = Ca^2 \text{ এবং } \alpha = \sqrt{K/C} \quad (4)$$

(Eq.4)থেকে দেখা যাচ্ছে যে C কমালে (লম্ফুতা বাড়ালে) বিয়োজন মাত্রা  $\alpha$  বৃদ্ধি পায় এবং অসীম লম্ফুতায়  $\alpha$ -র মান 1 (100% বিয়োজিত) হয়। ইহাই অস্টওয়াল্ডের লম্ফুতা সূত্র (Ostwald Dilution Law)।

(ii) যদি  $\alpha$  - র মান শূন্য ছেট না হয় তবে দিয়াত সমীকরণ (Eq:3) সমাধান করে পাই

$$\alpha = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C};$$

এখানে  $\alpha$  - র মান  $\frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C}$  নেওয়া হবে না কারণ  $\alpha$  - র মান সবসময় ধনাত্মক,

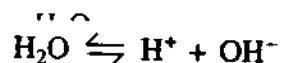
$$\text{সূতরাং, } \alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C} \quad (5)$$

$$[A^-]_e = [B^-]_e = \alpha C = \frac{1}{2} K + \sqrt{\frac{1}{4} K^2 + KC} \quad (6)$$

### অনুশীলনী :- 1

- ।। একটি দুর্বল এককারীয় অ্যাসিড - এর 0.01(M) দ্রবণ নেওয়া হলো। (a) এই দ্রবণের বিয়োজন মাত্রা কত হবে?  $[Ka = 1.34 \times 10^{-5}]$  (b) সাম্যাবস্থায়  $[H^+]$  মান কত? (c) একই গাঢ়ত্ব - র HCl দ্রবণে  $[H^+]$  মান কত?

### 8.3 জলের আয়নীয় গুণফল, ( $K_w$ ); pH [Ionic Product of Water, ( $K_w$ ) ; pH]



$$K = \frac{a_{H^+} \times a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

বিশুদ্ধ জলের সক্রিয়তার মান 1 (activity of water = 1) কারণ সেটি হলো জলের প্রমাণ অবস্থা (Standard state)।

$$\text{সূতরাং, } a_{H^+} \times a_{OH^-} = K \times a_{H_2O} = K \times 1 = K$$

এই মান ( $K$ ) কে  $K_w$  বলে চিহ্নিত করা হয়

$$a_{H^+} \times a_{OH^-} = K_w. \quad (7)$$

বিশুদ্ধ জলে এবং অভ্যন্তরীন দ্রবণে (Eq.7) অধোজ্য, এবং এই ক্ষেত্রে আয়নীয় সক্রিয়তা গুনাক ( $f$ )-র মান 1(প্রায়)। সূতরাং  $a = C \times f + C$  (মান সমান)

$$K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-} \quad (8)$$

বিশুদ্ধ জলে  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায়,  $K_w$ -র মান  $1.0 \times 10^{-14}$  সূতরাং এই ক্ষেত্রে  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ ;  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায়  $1.0 \times 10^{-7}$  গ্রা-আয়ন/লি  $H^+$  এবং  $OH^-$  আয়ন আছে, ফলে জল প্রশম। তাপমাত্রার পরিবর্তনে  $K_w$ -র বদল হয়। জলের বিয়োজন একটি তাপশোষী প্রক্রিয়া, সূতরাং লেশ্যাতেলিয় নীতি (Le Chatelier Principle) অনুযায়ী তাপমাত্রা বাড়ালে প্রক্রিয়াটি বেশী পরিমাণে সম্পন্ন হয়,  $K_w$  মান বৃদ্ধি পায় [ $20^\circ\text{C}, K_w = 0.681 \times 10^{-14}; 50^\circ\text{C}, K_w = 5.474 \times 10^{-14}$ ]। মনে রাখতে হবে উচ্চ তাপমাত্রায় জলে  $[H^+]$  ও  $[OH^-]$  দুই-এর মান বেশী কিন্তু পরস্পরের মান সমান তার ফলে সব তাপমাত্রাতেই জল প্রশম।

$10^{-7}$  গ্রা আয়ন/লি একটি অতি ছোট সংখ্যা, এই রাশিকে একটি ধনাত্মক সাধারণ রাশির মত লেখার লক্ষ্যে ড্যানিশ জৈব রসায়নবিদ সোরেন সেন (SORENSEN) দ্রবণে  $[H^+]$ , অর্থাৎ  $H^+$  আয়ন গাঢ়ত্ব, প্রকাশের এই রীতি,  $pH = -\log_{10}[H^+]$ , প্রবর্তন করেন।  $pH$ -র প্রতীকটির পূর্ণরূপ হলো puissance d' hydrogen (hydrogen exponent) বা হাইড্রোজেন প্রাবল্য। এই রীতি বিস্তৃত করে আমরা লিখতে পারি : যদি  $X$  একটি আয়ন বা অনুর গাঢ়ত্ব অথবা একটি রাশি চিহ্নিত করে তবে  $pX = -\log_{10}(X)$ । (9)

[প্রকৃত পক্ষে গাঢ়ত্বের বদলে সজ্ঞিয়তা ব্যবহার করতে হবে  $pH = -\log a_{H^+}$ ] এই চিহ্নিতকরণ (notation) অনুযায়ী :

$$\begin{array}{ll}
 \text{(i)} pH = -\log_{10}[H^+] & \text{(ii)} pOH = -\log_{10}[OH^-], \\
 \text{(iii)} pAg = -\log_{10}[Ag^+], & \text{(iv)} pCH_3COOH = -\log_{10}[CH_3COOH], \\
 & \text{(10)} \\
 \text{(v)} pK_a = -\log_{10}K_a, & \text{(vi)} pK_b = -\log_{10}K_b, \\
 \text{(vii)} pK_w = -\log_{10}K_w, & \text{(viii)} K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-},
 \end{array}$$

সূতরাং  $pK_w = pH + pOH$ । মনে রাখতে হবে  $25^\circ\text{C}$   $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$  সূতরাং  $pK_w = 14$

এবং বিশুদ্ধ জল ও লঘু দ্রবণে ( $f = 1$ )  $pH + pOH = pK_w = 14$ । একমাত্র বিশুদ্ধ জলেই  
 $pH = pOH = \frac{1}{2} pK_w = 7$ । অন্য যে কোনো তাপমাত্রায় এই ধরনের সমীকরণ প্রযোজ্য।

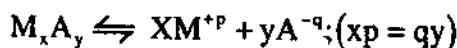
### অনুশীলনী - 2

1.  $20^{\circ}\text{C}$  ও  $50^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় জলের pH বের করুন। কোন জলে বেশি আস্তিক। কারণ ব্যাখ্যা করুন। ( $20^{\circ}\text{C}$  ও  $50^{\circ}\text{C}$ -এ  $K_w$ -র মান যথাক্রমে  $0.681 \times 10^{-14}$  ও  $5.474 \times 10^{-14}$ )
2.  $25^{\circ}\text{C}$  তাপমাত্রায় (i)  $10^{-3}$ (N)NaOH, (ii)  $0.05\text{M H}_2\text{SO}_4$  এবং (iii)  $10^{-3}$ (N)HCl এর pH কত?
3. 3.00 মোলাল HCl এর pH কত? (এই গাঢ়ত্বে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক = 1.31)

pH - র মান 0 - র থেকে কম (খনাঞ্চক) বা 14 - র থেকে বেশী হতেই পারে। তবে এখানে সক্রিয়তার মান অবশ্যই ব্যবহার করতে হবে। pH - স্কেল একটি ব্যবহারিক স্কেল যেখানে ক্ষুদ্র, অতি ক্ষুদ্র গাঢ়ত্বের বদলে পূর্ণ ধনাঞ্চক রাশি ব্যবহার করাই ছিল মূল উদ্দেশ্য। কিন্তু গাঢ় বা অতি গাঢ় দ্রবণের ক্ষেত্রে সরাসরি মোলারিটি, মোলালিটি বা নর্মালিটি ব্যবহার করাটা বাঞ্ছনীয়।

### 8.4 স্বল্পদ্রাব্য তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা, দ্রাব্যতা গুণফল, গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক (Sparingly soluble electrolytes : Solubility, Solubility product, Mean ionic activity coefficients]

একটি তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ  $M_xA_y$ , যখন দ্রবণে দ্রবীভূত হয়ে আয়নীভূত হয় তখন এই সাম্যাবস্থা উপস্থিতি হয়।



যদি  $a$  = তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের সক্রিয়তা

$a + /a^-$  = ধনাঞ্চক বা খণাঞ্চক আয়নের সক্রিয়তা

$a \pm$  = গড় আয়নীয় সক্রিয়তা, হয় তবে

$$a = (a +)^x (a -)^y = (a \pm)^{x+y}, \text{ এবং } \quad (11)$$

### 1-1 তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের জন্য $x = y = 1$

$$a = (a \pm)^2 \quad (12)$$

তড়িৎ রাসায়নিক বিভব পরীক্ষা থেকে  $\mu$  অথবা  $a \pm$  দুইই পাওয়া সম্ভব। বাস্পীয় চাপ ও হিমাঙ্ক অবনমন পদ্ধতিতে  $a$ -র মান মোলালিটিতে (মোল) প্রকাশিত গাঢ়ত্বের সমান, কারণ অতি লঘু দ্রবণে  $a$ -এবং  $m$  সমান। এই পরীক্ষা থেকে  $a$ -র মান পাওয়া যায়। (Eq.11) ব্যবহার করে  $a \pm$  পাওয়া সম্ভব।

আবার  $a_+ = m_+ \cdot \gamma_+$ ;  $a_- = m_- \cdot \gamma_-$  ( $m_i$  = আয়নের মোলালিটি,  $\gamma_i$  = মোলাল আয়নীয় সত্ত্বিকতা গুণাঙ্ক)

$$a = (m_+ \gamma_+)^x \cdot (m_- \gamma_-)^y = (a \pm)^{x+y} \quad (13)$$

যদি  $m$  = তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের মোলালিটি, তাহলে  $m_+ = xm$ ;  $m_- = ym$ । এই মান (Eq.13) বসালে পাই

$$a = (xm\gamma_+)^x \cdot (ym\gamma_-)^y = x^x y^y (m\gamma_{\pm})^{x+y} \quad (14)$$

এখানে সংজ্ঞা হিসাবে বলা যায়

$$(\gamma_{\pm})^{x+y} = \gamma_+^x \cdot \gamma_-^y \quad (15)$$

যদি  $\mu$  পরীক্ষালক্ষ সত্ত্বিকতা হয় তবে (Eq.14) থেকে  $\gamma_{\pm}$ -র মান সহজেই নিরূপণ করা সম্ভব।

### 1-1 তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ (NaCl) - র ক্ষেত্রে $x = 1 = y$

$$a = (a \pm)^2 = m^2 \gamma_{\pm}^2;$$

2-1, বা 1-2  $Mg Cl_2$ ,  $Na_2SO_4$  ক্ষেত্রে

$$a = (a \pm)^3 = 1^1 \times 2^2 \times (m\gamma_{\pm})^3 = 4m^3 \gamma_{\pm}^3$$

$$2-2 ZnSO_4 ক্ষেত্রে, a = (a \pm)^4 = 2^2 \times 2^2 \times (m\gamma_{\pm})^4 = 16m^4 \gamma_{\pm}^4$$

যখন সক্রিয়তা  $a = c \times f$  হিসেবে লেখা হয় (  $C$  = মোলার গাত্ত,  $f$  = মোলার সক্রিয়তা গুণাঙ্ক ) তখন তানুরূপ সমীকরণ পাওয়া যায়। দেখা যায় 0.1 মোলার ( বা মোলাল ) গাঢ়ত্বের জন্য  $f$  এবং  $\gamma$  - র মানের পার্থক্য 0.5% - র বেশী নয়, এবং আরো লঘু দ্রবণে পার্থক্য আরো অনেক কম।

**Table 1**

(m) Molality	HCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub>
0.001	0.966	0.966	• 0.888	0.734
0.01	0.906	0.903	0.732	0.387
0.10	0.798	0.778	0.524	0.148
1.00	0.811	0.656	0.725	0.044
2.00	1.011	0.670	1.554	0.035
3.00	1.310	0.719	3.380	0.041

Table 1. লক্ষ্য করলে কয়েকটি বৈশিষ্ট্য নজরে আসে (i) গাঢ়ত্ব  $m$  বাড়ালে  $\gamma$  কমে, কমতে কমতে তার সর্বনিম্ন মান অতিক্রম করে আবার বাড়তে থাকে। (ii) তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পর্দার লঘু দ্রবণে সক্রিয়তার মান ( যাকে আমরা কার্যকরী গাঢ়ত্ব বা আদর্শ গাঢ়ত্ব ভাবতে পাই ) গাঢ়ত্বের চেয়ে কম হয়। কিন্তু ঘন ও অতি ঘন দ্রবণে কার্যকরী গাঢ়ত্ব পরীক্ষালক্ষ গাঢ়ত্বের চেয়ে বেশী হয়। (iii) একই ধরণের যোজ্যতা বিশিষ্ট পর্দার পর্দার [ HCl, NaCl ] লঘু দ্রবণে একই গাঢ়ত্বে প্রায় একই মানের আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক পাওয়া যায়। (iv) যদি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের যোজ্যতার গুণফল বেশী হয় তবে একই গাঢ়ত্বে  $\gamma$  - র মান কম হবে। যেমন  $m = 0.10$ ,  $\gamma$  - র মান HCl - র জন্য 0.798, CaCl<sub>2</sub> 0.524, ZnSO<sub>4</sub> 0.148.

### 8.5 আয়নীয় মাত্রা ( Ionic Strength ) : $\mu$

আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক কিভাবে গাঢ়ত্বের সঙ্গে ( বিশেষ করে, দ্রবণে যোগ করা অন্যান্য তড়িৎবিশ্লেষ্য পর্দার উপস্থিতিতে ) পরিবর্তিত হয় সেটি পরিষ্কার ভাবে উপলব্ধির জন্য আয়নীয় মাত্রার,  $\mu$ , (Ionic Strength) — ধারণাটি 1921 সালে GN Lewis ও M Randall প্রচলন করেন।

**সংজ্ঞা :** দ্রবণে উপস্থিত সমগ্র আয়ন সমূহের মোলালিটি এবং তড়িৎ আধানের বর্গের গুণফলের সমষ্টির অর্ধেক হ'ল আয়নীয় মাত্রা।

$$\text{অতএব, } \mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (16)$$

$$= \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2 + \dots)$$

যেখানে  $m$  = আয়নের মোলালিটি

$Z$  = আয়নের তড়িৎআধান (শুধু মান)

যোগফলটি সমস্ত আয়নগুলির উপর নেওয়া হবে।

লক্ষণীয় (i) এই যে মিশ্র দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা = উপাদান গুলির আয়নীয় মাত্রার যোগফল। (ii) যদি দ্রবণে কোন অতড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ (ইউরিয়া, থুকোজ, সুজেনজ, ইত্যাদি) মেশানো থাকে, তাহলে আয়নীয় মাত্রা নির্ণয় করার সময় এই সমস্ত পদার্থের কোনো ভূমিকা থাকবে না। (iii) একটি প্রদত্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক ( $f$  বা  $\gamma$ ) - র মান সমস্ত সম-আয়নীয় মাত্রার দ্রবণেই সমান, দ্রবণের উপাদান গুলি যাই হোক না কেন। (iv) একটি নির্দিষ্ট তড়িৎবিশ্লেষ্য পর্যাথের আয়নীয় মাত্রার মান নির্ধারিত হয় মিশ্রদ্রবণের মোট আয়নীয় মাত্রার উপর — কোনো বিশেষ উপাদানের আয়নীয় মাত্রার ওপর নির্ভর করে না।

### অনুশীলনী - 3

- একটি দ্রবণে  $0.1$  যোগফল  $KCl$  ও  $0.2$  যোগফল  $K_2SO_4$  আছে। দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা কত?

---

### 8.6 ডিবাই - হকেল তত্ত্ব : (Debye - Huckel Theory)

---

কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পর্যাথের দ্রবণে আয়নগুলির ঐৱার্দ্ধ ব্যবহার থেকে বিচ্ছিন্ন পরিমাপ তার গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্কের মানের ওপর নির্ভর করে। এই মান  $1 - \alpha$  থেকে যত তফাও হবে (বেশী বা কম) দ্রবণের ব্যবহার ততই অনার্দশ হবে। গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্কের ( $f$ ) সঙ্গে আয়নীয় মাত্রার ( $\mu$ ) সম্পর্কই ডিবাই - হকেল তত্ত্বের মাধ্যমে স্থাপিত হয়। এই তত্ত্ব-র গাণিতিক রূপ

$$\log f_i = -1.823 \times 10^6 \frac{Z_i^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{\mu} \quad (17)$$

এখানে  $f_i$  = আয়ন (i) - এর আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক,

$Z_i$  = আয়ন (i) - এর যোজ্যতা

$\mu$  = প্রবণের মোট আয়নীয় মাত্রা

D = দ্রাবকের ডাই - ইলেক্ট্রিক স্থিরাংশ

(dielectric constant of the solvent)

T = উষ্ণতা (কেলভিন)

D এবং T - র মান স্থির থাকলে

$$\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu} \quad (18)$$

A = ডিবাই ছকেল ফ্র্যাক (নির্দিষ্ট দ্রাবক ও স্থির উষ্ণতার জন্য)

সূত্রাংশ

$$\log f_{\pm} = -AZ_e Z_e \sqrt{\mu} \quad (19)$$

$Z_e$  বা  $Z_o$  আয়নের যোজ্যতা (সংখ্যা মাত্র)

যদি দ্রাবক জল হয়, এবং  $T = 298.15 \text{ K}$

তবে  $D = 78.54$ , তখন (Eq.19) কে লেখা যায়

$$\log f_{\pm} = -0.509 Z_e Z_e \sqrt{\mu} \quad (20)$$

[ (Eq.18) থেকে (Eq. 19) আসার পক্ষ তি এইরূপ : ]

$$(f \pm)^{x+y} = (f +)^x \cdot (f -)^y$$

$$\therefore (x+y) \log f_{\pm} = x \log f_+ + y \log f_- \quad (21)$$

আবার  $M_x A_y \rightleftharpoons xM^{+z_e} + yA^{-z_e}$  থেকে পাই

$$xZ_e = yZ_o$$

$$\text{অর্থাৎ } \frac{x}{y} = \frac{z_e}{z_{\phi}} ; \frac{y}{x} = \frac{z_{\phi}}{z_e} ; \frac{x}{x+y} = \frac{z_e}{z_{\phi} + z_e} ; \frac{y}{x+y} = \frac{z_{\phi}}{z_{\phi} + z_e}.$$

(Eq.21) থেকে পাই

$$\begin{aligned}\log f_{\pm} &= \frac{x \log f_{\phi} + y \log f_e}{x + y} \\&= \frac{z_e \cdot \log f_{\phi} + z_{\phi} \log f_e}{z_{\phi} + z_e} \\&= \frac{-A\sqrt{\mu}}{z_{\phi} z_e} (z_e z_{\phi}^2 + z_{\phi} z_e^2). \\&= \frac{-A\sqrt{\mu} \cdot z_{\phi} z_e \cdot (z_{\phi} + z_e)}{z_{\phi} + z_e}.\end{aligned}$$

$$\therefore \log f_{\pm} = -Az_{\phi} z_e \sqrt{\mu}.$$

এই সমীকরণটিকে [Eq. 19] ডিবাই হকেল সীমান্ত সূত্র (Debye - Huckel Limiting Law) বলে অভিহিত করা হয়। অতি লঘু দ্রবণের পক্ষে এই সূত্রটি প্রযোজ্য ( $\mu = 0.01$ ) , আপেক্ষাকৃত গাঢ় দ্রবণের জন্য নিম্নোক্ত সমীকরণটি খাটে

$$\log f_{\pm} = -Az_{\phi} z_e \sqrt{\mu} + C\mu. \quad (22)$$

A এবং C দুটি ধ্রুবক তবে C নির্ভর করে তড়িৎবিশ্লেষ্য পর্যাথের নিজস্ব ধর্মের ওপর। সমীকরণটি প্রায় 1(M) গাঢ়ত্ব অবধি ভালো ফল দেয়।

[Eq. 22] - এ দুটি রাশি আছে যেগুলি  $\mu$  - র নির্ভরশীল, কিন্তু চিহ্ন বিপরীত। লঘু দ্রবণে  $f$  - র মান 1 - র থেকে কম, গাঢ়ত্ব বাড়লে প্রথম রাশির প্রভাবে  $f$  - কমতে থাকে। গাঢ়ত্ব আরো বাড়লে  $f$  - র মান তার সর্বনিম্ন মান পেরিয়ে আবার বাড়তে থাকে বিড়িয় রাশির প্রভাবে এবং কোনো বিশেষ অবস্থায় (C ও A -এর মানের উপর নির্ভরশীল এমন  $\mu$  - র মানের ওপরে)  $f$  - এর মান 1 - র চাইতে বেশী হতে পারে।  $f$  - র মান 1 - র চেয়ে বেশী (Table I স্টেট্যু) এমন অবস্থায় দ্রবণের অভ্যন্তরীণ চিক্কি অনেকটা এই রূপ : আয়ন ও ছিমেকুধর্মী স্থাবক

অণুগুলির মধ্যে আকর্ষণ বলের প্রভাবে এমন ভাবে দ্রাবক অণুগুলির পৃথকীভবন (segregation) ঘটে যে মুক্ত (free, unattached) দ্রাবক অণুর সাপেক্ষে কার্ষকরী (effective) গাঢ়ত্ব পরীক্ষালক্ষ (actual, experimental) গাঢ়ত্বের চেয়ে বেশী হয়। দ্রাবকের ভিতর মুক্ত অণুর সংখ্যার সংকোচন দেখা যায় জৈব রসায়নের লবণ (salting out) উদাহরণে। এখানে অতিরিক্ত তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ (লবণ) দ্রবণে যোগ করে অ-তড়িৎ-বিশ্লেষ্য বা মুক্ত তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা কমিয়ে দেওয়া হয় এবং তখন এই পর্যাপ্তি সহজেই অধঃক্ষিপ্ত হয়।

### 8.7 দ্রাব্যতা সাম্যাবস্থা : দ্রাব্যতা গুণফল (Solubility Equilibria : Solubility Product)

একটি লবণের সম্পূর্ণ দ্রবণে অতিরিক্ত কঠিন দ্রাবক ও দ্রাবক - সংযোজিত আয়নগুলির মধ্যে সাম্যাবস্থা বিরাজ করে।



এখানে  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  মুক্ত কিন্তু দ্রাবক সংযোজিত আয়ন

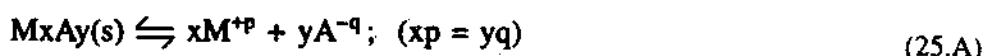
$$\text{সাম্যাপ্তবেক, } K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \quad (23. B)$$

যেহেতু বিশুদ্ধ  $\text{AgCl}$  কঠিন অবস্থায় আছে সুতরাং, তাপগতিবিদ্যার রীতি অনুসারে, তার সক্রিয়তাৰ মান 1 ধৰা হবে

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-} \quad (24)$$

$K_s$  (=  $K$ , এখানে) কে বলা হয় দ্রাব্যতা গুণফল প্রবক (Solubility Product Constant)

লবণটির সাধারণ সংকেত  $M_xA_y$  হলে



$$K_s = (a_{\text{M}^{+p}})^x \times (a_{\text{A}^{-q}})^y. \quad (25. B)$$

দ্রাব্যতা গুণফল সূত্র (Solubility Product Principle) : হিসেব উপর একটি লবণের সম্পূর্ণ জলীয় দ্রবণে আয়ন উপাদান গুলির সক্রিয়তাৰ গুণফল যেখানে আয়ন উপাদানসমূহের সহগগুলি সক্রিয়তাৰ ঘাতে উন্নীত হয়, এই প্রবককে দ্রাব্যতা গুণফল প্রবক বলা হয়।

অতি লঘু দ্রবণে ( $f \rightarrow 1$ ) সক্রিয়তাৱ বদলে গাঢ়ত্ব ব্যবহাৱ কৰা যেতে পাৰে।

$$K_s = (C_{M+p}^x \times f_{M+p})^x (C_{A-q}^y \times f_{A-q})^y$$

$$= (C_{M+p}^x \times C_{A-q}^y) (f_{M+p}^x \times f_{A-q}^y)$$

$$(C_{M+p}^x \times C_{A-q}^y) (f_{\pm})^{x+y}$$

$$K'_s = K_s (f_{\pm})^{x+y} \quad (26)$$

$$K'_s = C_{M+p}^x \times C_{A-q}^y; (f_{\pm})^{x+y} = (f_{M+p}^x \times f_{A-q}^y).$$

$K'_s$  এৰ মান  $K_s$  এৰ সঙ্গে সমান, যখন দ্রবণ অত্যন্ত লঘু ( $f \rightarrow 1, \mu \rightarrow 0$ )।  $K_s$  ছিৱ উৎসতায় ধৰক কিষ্ট  $K'_s$  ময়।  $K_s$  -'ৰ মান  $\mu$  - র সাথে ( $f$  - এৰ সাথে) বদলায়।

সমীকৰণ নং 26 থেকে আমৱা তাপগতীয় দ্রাব্যতা গুণফল নিৰ্ণয় কৰতে পাৰি। অতি লঘু দ্রবণে তাপগতীয় দ্রাব্যতা গুণফল ( $K_s$ ) ও গাঢ়ত্ব দ্রাব্যতা গুণফল  $K'_s$  সমান।

26 নং সমীকৰণ থেকে আমৱা পাই :  $K_s = K'_s (f_{\pm})^{x+y}$

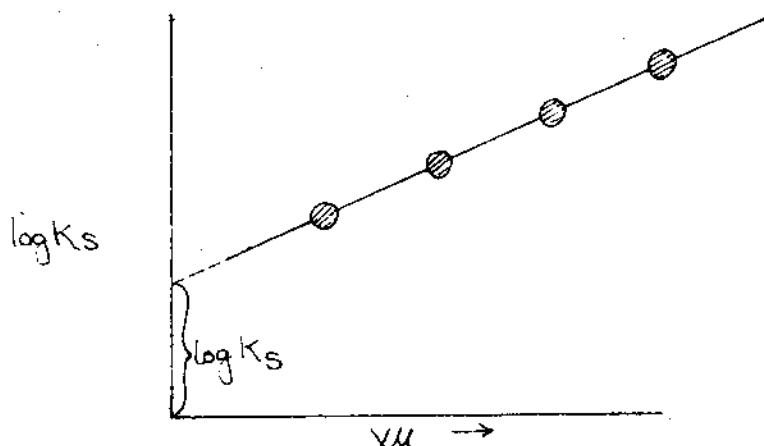
দুই দিকে লগারিদম কৰে (-1) দিয়ে গুণ কৰে পাই

$$-\log K_s = -\log K'_s - (x+y) \log f_{\pm}$$

### 1-1 তড়িৎবিশেষ্য পদাৰ্থেৰ জন্য সমীকৰণটি

$$\log K'_s = \log K_s + 2Az_e z_e v \mu.$$

$\log K_s'$  বনাম  $v\mu$  লেখচিত্রটি অঙ্কন করলে এবং  $\mu = 0$  পর্যন্ত লেখচিত্রটি বিবর্ধিত করলে  $\log K_s$  বা তার থেকে  $K_s$  - র মান পাওয়া যায়। লেখচিত্রটি নিচে দেওয়া হল।



দ্রাব্যতা গুণফল-এর সঙ্গে দ্রাব্যতার সরাসরি সম্পর্ক আছে। ধরি,  $S_0 = M_x A_y$  - র দ্রাব্যতা ( মোল / লি ) আয়নীভবন সম্পূর্ণ ধরে নিয়ে পাই

$$C_{M^{+}P} = X S_0 ; \quad C_{A^{-2}} = Y S_0 \quad (\text{আয়ন} / \text{লি})$$

$$K_s = (S_0 f \pm)^{x+y} \cdot x^x \cdot y^y. \quad (27)$$

$$K_s = S_0^{x+y} \cdot x^x \cdot y^y (f \pm)^{x+y}. \quad (28)$$

$$= K_s' \cdot (f \pm)^{x+y}$$

$$\text{যেখানে } K_s' = (S_0)^{x+y} x^x \cdot y^y. \quad (29)$$

কোনো 1-1 তড়িৎবিশেষ পদার্থ যেমন  $\text{AgCl}$  - র ক্ষেত্রে

$$K_s' = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = S_0^2.$$

#### অনুশীলনী - 4

1.  $\text{AgCl}$  - র দ্রাব্যতা  $1.31 \times 10^{-5}$  মোল / লি ( $250^\circ\text{C}$ )।  $K_s', \mu, f \pm, K_s$  - র মান নির্ণয় কর।

2. 0.1 (M)  $K_2CrO_4$  - এ প্রবীকৃত  $Ag_2CrO_4$  - র সম্পৃক্ত দ্রবণে  $Ag^+$  আয়নের সক্রিয়তা  $6.4 \times 10^{-6}$ ,  $25^\circ C$  তাপমাত্রায়। বিশুদ্ধ জলে  $Ag_2CrO_4$  - র প্রাপ্যতা নির্ণয় কর। [ দেওয়া আছে : 1-2 তড়িৎবিশেষ পর্যাপ্তের 0.1(M) প্রবণে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক 0.50]

### 8.8 প্রাপ্যতা ও সক্রিয়তা গুণাঙ্ক, অ-সাধারণ আয়ন প্রভাব (Solubility and activity coefficients, non-common ion effect)

একটি 1-1 তড়িৎবিশেষ পদার্থ,  $AgCl$ , নেওয়া যাক

$$\text{উদাহরণ স্বরূপ} : K_s = S_o^2 f_o^2 \quad (\text{সম্পৃক্ত জলীয় প্রবণে}) \quad (28.A)$$

এখানে  $S_o$  = বিশুদ্ধ জলে  $AgCl$  - র প্রাপ্যতা

$f_o$  = সবুজ সম্পৃক্ত প্রবণে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক

এই প্রবণে কিছু পরিমাণ অন্য লবণ যোগ করা হলো - এমন লবণ যার মধ্যে  $AgCl$  - র সাপেক্ষে সাধারণ আয়ন নেই (যেমন  $NaNO_3$ ,  $K_2SO_4$  ইত্যাদি)। এই অবস্থায়  $AgCl$  - র প্রাপ্যতা  $S_o$  থেকে বদলে  $S$  মোল/লি -এ পর্যবসিত হলো (ধরি); এবং এই অবস্থায়  $f \pm$  = নতুন গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক

$$K_s = S^2 f^2 \pm \quad (28.B)$$

Eqs 28.A ও 28.B থেকে পাই

$$S_o f_o = S f \pm \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \therefore \log \frac{S}{S_o} &= \log \frac{f_o}{f \pm} = \log f_o - \log f \pm \\ &= AZ_o Z_e (\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu_o}). \end{aligned} \quad (30)$$

(ডিবাই ছকেল সূত্র ব্যবহার করে)

এখানে  $\mu_o$  = বিশুদ্ধ জলে  $AgCl$  সম্পৃক্ত প্রবণের আয়নীয় মাত্রা।

$\mu$  = অন্য, অ-সাধারণ আয়ন সম্পর্ক লবণ যোগ করে পাওয়া  $\text{AgCl}$  - র সম্পৃক্ত দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা।

$$\log \frac{S}{S_0} \text{ বনাম } (\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu_0}) \text{ রেখাচিত্র টানলে পরীক্ষালবণ রেখাচিত্রের সঙ্গে মিলে যায়। মূলবিন্দু দিয়ে }$$

আঁকা সরলরেখা যার নতি নির্ভর করবে  $Z_{\infty} Z_0$  গুণফল - এর মানের ওপর। দেখা যাবে এই অবস্থায় সম্পৃক্ত দ্রবণে অন্য লবণ যোগ করলে [ এমন লবণ যাতে সাধারণ আয়ন নেই ] সবসময় অঙ্গ দ্রাব্য লবণটির দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাচ্ছে। তবে, যদি বেশী লবণ বাইরে থেকে যোগ করা হয় যাতে  $\mu$  - র মান অনেক বেড়ে যাবে তখন

$$\log f \pm = -AZ_{\infty} Z_0 \sqrt{\mu} + C\mu.$$

এই সমীকরণ অনুযায়ী  $f \pm$  বদল হবে। এমত অবস্থায়  $\mu$  বেশী বাড়লে  $f \pm$  বাড়বে তখন স্বল্পেদ্বায় লবণটির দ্রাব্যতা কমতে থাকবে।

## 8.9 S থেকে $f \pm$ নির্ণয় (Determination of $f \pm$ from S)

$$K_s = S^2 f \pm^2, \text{ সূতরাং } f \pm = \frac{\sqrt{K_s}}{S}$$

(31)

S মাপা সম্ভব আত্মেই  $K_s$  মাপলেই  $f \pm$  নিরাপিত হবে। পরীক্ষাগত পদ্ধতিটি এইরূপ : স্বল্পেদ্বায় দ্রবণটির দ্রাব্যতা নির্ণয় করা হলো অনেকগুলি ভিন্ন ভিন্ন  $\mu$  - র দ্রবণে। S বনাম  $\sqrt{\mu}$  রেখাচিত্র আঁকা হলো এবং  $\mu = 0$  অবধি লৈখিক পরিবর্ধন (extrapolation) করা হলে সেই অবস্থায়  $S = S_0 = \sqrt{K_s}$ । সূতরাং এইবার যে কোনো  $\mu$  - সম্বলিত দ্রবণে S নির্ণয় করতে পারলেই সেই দ্রবণে ( $\mu$  - র সেই মান) ( $f \pm$ ) নির্ণয় করা সম্ভব।

### অনুশীলনী - 5

- Thallous Chloride দ্রবণের 25°C তাপমাত্রায় যদি লৈখিক পরিবর্ধন করা হয় তবে S ( $\mu = 0$ ) র মান 0.0142 মোল / লি। 0.1(M)  $\text{KNO}_3$  দ্রবণে S - র মান 0.0196 মোল / লি।  $f \pm$  মান কত?

## 8.10 সমআয়ন প্রভাব (Common Ion Effect)

একটি সমআয়ন লবণের দ্রবণে যদি এই লবণের সম-আয়ন বিশিষ্ট অন্য লবণ উপস্থিত থাকে তবে দ্রাব্যতা গুণফল কমে যায়।

(যথা  $\text{AgCl} + \text{KCl}$ ;  $\text{AgCl} + \text{AgNO}_3$ , ইত্যাদি মিশ্র দ্রবণ)



$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}$$

$$K'_s = C_{\text{Ag}^+} \times C_{\text{Cl}^-}$$

$$K_s = K'_s (f \pm)^2$$

দ্রবণ  $\text{KCl}$  - র উপস্থিতিতে  $\text{Cl}^-$  - র গাঢ়ত্ব মোট  $\text{Cl}^-$  - র গাঢ়ত্বে সমান অর্থাৎ,  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}$   $\text{AgCl}$  সম্পূর্ণ বিয়োজিত সূতরাং,  $C_{\text{Ag}^+} = K'_s / C_{\text{Cl}^-}$ । যেহেতু  $\text{KCl}$  - র উপস্থিতিতে  $[\text{Cl}^-]$  বেশী অতএব দ্রবণে  $[\text{Ag}^+]$  মান অত্যন্ত কম।  $[\text{Ag}^+]$  - র মানকে  $\text{AgCl}$  - র দ্রাব্যতার মাপ হিসাবে দেখতে হবে। যদি দ্রবণে  $\text{KCl}$  - র পরিবর্তে  $\text{AgNO}_3$  থাকে তাহলে  $[\text{Ag}^+]$  বেশী ও  $[\text{Cl}^-]$  কম হবে এবং  $[\text{Cl}^-]$  কে  $\text{AgCl}$  - র দ্রাব্যতার মাপ হিসাবে মানতে হবে।

সাধারণভাবে বলা যায় — সাম্যাবস্থার পরিবর্তন ঘটে এমন যদি কোন সংলগ্ন আয়ন (complexing ion) বর্তমান না থাকে তবে কোনো সম-আয়ন আছে এমন দ্রবণে একটি লবণের দ্রাব্যতা তার বিশুদ্ধ জলে দ্রাব্যতার চেয়ে কম হবে। ইহাকে সম-আয়ন প্রভাব বলা হয়। বৈজ্ঞানিক রসায়নে (Analytical Chemistry) এবং অনেক দৃষ্টান্ত ও ব্যবহার আছে।

ধরা যাক  $\text{AgCl}$  - র জলীয় দ্রবণে কিছু  $\text{KCl}$  যোগ করা হলো। তার ফলে দ্রাব্যতা  $S_0$  থেকে বদলে  $S$  মৌল/লি হলো। ধরা যাক  $\text{KCl}$  - র গাঢ়ত্ব  $x$  মৌল/লি।

$$C_{\text{Ag}^+} = S, C_{\text{Cl}^-} = (S+x) \text{ মৌল/লি}$$

$$K'_s = C_{\text{Ag}^+} \times C_{\text{Cl}^-} = S(S+x) \quad (32)$$

$$\text{আবার বিশুল্ক জলে } K'_s = S_o^2 \quad (33)$$

দুই অবস্থায়  $Ks'$  - র মান সমান ধরে নিলে

$$S(S+x) = S_o^2.$$

$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + S_o^2}. \quad (34)$$

$x, S_o$  জানা থাকলে  $S$  জানা যাবে।

(i) যদি  $S$  - ছোট হয়  $S+x \approx x$

$$\text{তাহলে } S = S_o^2/x \quad (35)$$

(ii) যদি  $x$  - ছোট হয়  $S_o$  তুলনায় ফলে  $x^2 \ll S_o^2$

$$\text{তবে } S = \frac{1}{2}x + S_o \quad (36)$$

পরীক্ষালক্ষ মান কিন্তু এই ভাবে কষা মানের চেয়ে বেশী ( $S = 0.0224$  মোল/লি)। তার কারণ আমরা এখানে সজিন্যতা গুণাঙ্কের মান জোর করে। ধরে নিয়েছি। যদি আমরা আরো সঠিক সমীকরণের সাহায্যে দ্রাব্যতা নির্ণয় করি তবে আমরা পাই

$$S(S+x)f \pm^2 = S_o^2 f_o^2$$

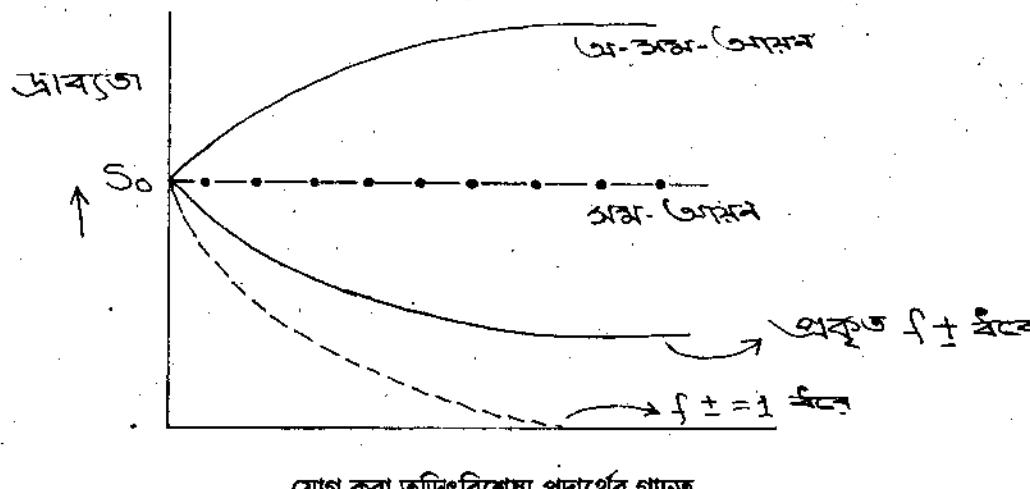
$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + \left(\frac{S_o f_o}{f \pm}\right)^2}. \quad (37)$$

সাধারণ গাঢ়ত্বে  $S$  - র মান  $S_o$  আপেক্ষা কম হবে কিন্তু উচ্চ আয়নীয় মাত্রা ( $\mu$ ) - র দ্রবণে, যেখানে বহু-যোজ্যতার আয়ন (polyvalent ions) উপস্থিত সেখানে  $f \pm$  - র মান 1 - র চেয়ে বেশী এবং দ্রাব্যতা ক্ষমতা চাইতে বাড়বে যত  $\mu$  - র মান বাড়বে।

যদি (Eq 37) থেকে  $S$  - র মান নির্ণয় করতে হয় তবে method of successive approximations বা অনুক্রমণীয় সম্ভিকর্ষণ প্রণালী ব্যবহার করতে হবে।

ডিবাই ছকেল সূত্র থেকে  $f_0, f \pm$  পেয়ে যাবো।  $\mu$  - র মান যথাক্রমে  $S_0, S + X$  ( $1 - 1$  তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণ দেখানে অনুরূপ পদার্থের মিশ্রণ আছে) প্রাথমিক  $S$  - র মান Eq .34 থেকে নির্ণয় করা হবে। সেখান থেকে  $f \pm$  র মান প্রাথমিক মান নির্ণয় করতে হবে। এই রকম বারবার অনুক্রমণীয় সম্ভিকর্ষণ প্রণালী ব্যবহার করে শেষকালে অপরিবর্তনীয়  $S$  - র মান বার হবে।

নিচের ছবিতে দ্রাব্যতার উপর সম ও অসম আয়নের প্রভাব দেখানো হল।



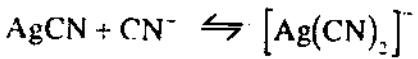
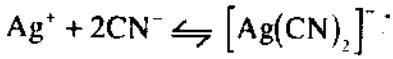
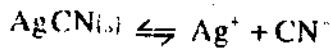
## অনুশীলনী - 6

1.  $\text{AgNO}_2$  - এর জলে দ্রাব্যতা 0.0269 মোল/লি। 0.0118 মোল/লি  $\text{AgNO}_3$  দ্রবণে দ্রাব্যতা কত হবে? (ধরে নিন সরণশুলি 100% বিয়োজিত,  $f \pm = 1, 25^\circ\text{C}$ )।

2. ।। নং সম্পাদ্যের সাংখ্যিক উপাস্ত (numerical data) নিয়ে গড় আয়নিক সক্রিয়তা গুণাংক ব্যবহার করে,  $S$  বের করুন।

## 8.11 জটিল আয়ন : Complex Ions

অনেক সময় দেখা যায় সম-আয়নের উপরিতির পরিমাণ অনেক ক্ষেত্রে হলে স্বল্পদ্রাব্য সরণের দ্রাব্যতা ক্ষমার বদলে বেড়ে যায়। উদাহরণ হিসেবে বলা যায়  $\text{AgCN}$  এবং  $\text{KCN}$  (বা  $\text{NaCN}$ ) মিশ্রণ। এই পর্যবেক্ষণ কিন্তু দ্রাব্যতা গুণফল সূত্রকে মিথ্যা প্রমাণ করে না। রাসায়নিক বিক্রিয়া মিমুক্ষপ হয়।



অতিরিক্ত  $\text{CN}^-$ - র ফলে  $\text{AgCN}$  থেকে জটিল আয়ন (complex ion) তৈরী হয়, অতএব  $\text{CN}^-$  আয়ন যোগ করতে থাকলে  $\text{AgCN}$  দ্রব্যীভূত হতেই থাকবে যাতে করে দ্রবণে একটি বিশেষ মাত্রার মুক্ত  $\text{Ag}^+$  থাকে। মুক্ত  $\text{Ag}^+$ -এর গাঢ়ত্ব নির্ণিত হবে  $\text{AgCN}$ - র দ্রাব্যতা গুণফলের হিসাবমতো যাতে  $a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{CN}^-}$ - মান একটি প্রবক্ত হয়। যখন এই অবস্থা আসবে (গাঢ়ত্ব উপলব্ধি হবে  $\text{Ag}^+$ ) তখন অনেকটা সিলভার দ্রবণে চলে আসবে কঠিন  $\text{AgCN}$  থেকে কিন্তু  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  হিসাবেই প্রায় সবটা থাকবে।  $\text{AgCN}$ - র দ্রাব্যতা কিন্তু বেড়ে গেলো এই জটিল আয়ন সৃষ্টির ফলে। একটি লক্ষণীয় বিষয় হলো :  $\text{Ag}_2\text{S}$ - র দ্রাব্যতা গুণফল এত কম ( $\sim 10^{-50}$ ) যে অতিরিক্ত  $\text{KCN}$ - এ দ্রব্যীভূত  $\text{AgCN}$  থেকে  $\text{Ag}_2\text{S}$  অধিঃক্রিপ্ত হয়। যে অতি সামান্য পরিমাণ মুক্ত  $\text{Ag}^+$  থাকে [প্রায় পুরোটাই  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ] তাতেই  $\text{Ag}_2\text{S}$ - এর দ্রাব্যতা গুণফল অতিক্রান্ত হয় এবং অধিঃক্রিপ্ত পড়ে। বৈশ্লেষিক রসায়নে জটিল আয়নের ব্যবহার বহুবিধি।

সারাংশ : —

- তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন মাত্রা দ্রবণের গাঢ়ত্বের নির্ভরশীল।
- জলের আয়নীয় গুণফল ও দ্রবণের  $\text{H}^+$  আয়ন গাঢ়ত্ব, বা pH, পরম্পরের সাথে যুক্ত।
- স্বল্পদ্রাব্য পদার্থের দ্রাব্যতা ও দ্রাব্যতা গুণফল আয়নীয় মাত্রা দ্বারা প্রভাবিত হয়।
- অবশেষে দ্রাব্যতার ওপর অ-সাধারণ আয়ণ ও সম-আয়নের প্রভাব বিস্তারিত ভাবে আলোচনা করা হয়েছে এবং বৈশ্লেষিক রসায়নে তার গুরুত্ব নির্দেশ করা হয়েছে।।

## 8.12 নির্বাচিত পুস্তক সংকলন (SELECT READINGS.)

1. Textbook of Physical Chemistry : Samuel Glasstone (Macmillan, 1946)
2. Elements of Physical Chemistry : 2 edn : S. Glasstone and D. Lewis (Macmillan, 1960)
3. Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis : 4 edn : J. Basset, R. C. Denney, G. H. Jeffery, I. Mendham (ELBS, Longman, 1978)

4. Schaum's Outline of Theory and Problems of Physical Chemistry : 2 edn : C. R. Metz (McGraw - Hill Book Company, 1989)
5. প্রাথমিক সাধারণ ও ভৌত রসায়ন : নীরদগোপাল মুখোপাধ্যায় ও অজয় কুমার মুখোপাধ্যায় ( জে. এন. ঘোষ এন্ড সন্স , ১৯৯৯ )
- \* কলিকাতা ও অন্য বিশ্ববিদ্যালয়ের রসায়ন ( ভৌত - রসায়ন ) - এর প্রশ্নপত্র দ্রষ্টব্য।

8.13

### প্রাণ্তিক প্রশ্নাবলি

1.  $100^{\circ}\text{C}$  জলের pH (i) 7 (ii) 7 থেকে বেশী (iii) 7 থেকে কম - কি হবে ? কারণ সহ উত্তর লিখুন।
2.  $10^{-8}$  (M) NaOH pH কত ? এই দ্রবণ কি আস্তিক, কারণ সহ উত্তর লিখুন।
3.  $\text{HgI}_2$  - র দ্রাব্যতা জলে  $\text{S}_0$ ,  $\text{KNO}_3$  দ্রবণে  $\text{S}_1$ , লঘু  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  দ্রবণে  $\text{S}_2$ , গাঢ়  $\text{KI}$  দ্রবণে  $\text{S}_3$ । দ্রাব্যতার মান ক্রমবর্ধমান রূপে সজ্জিত করুন। কারণ কি লিখুন।
4. দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা বলতে বোঝায় ? এর গুরুত্ব কী ? (i) 0.1 (M)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (ii) 0.03 (N)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  দ্রবণের  $\mu$  - নির্ণয় করুন।
5. 25 ml 0.04 (M)  $\text{AlCl}_3$ , 25ml 0.04  $\text{K}_2\text{SO}_4$  এবং 50ml 0.02 (M) ইটেরিয়া মেশানো হলে  $25^{\circ}\text{C}$  - তে। মিশ্র - দ্রবণটির  $\mu$  নির্ণয় করুন।
6. একটি দ্রবণে 0.1 (M)  $\text{HNO}_3$  ও  $x(\text{N}) \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  মিশ্রিত আছে। দ্রবণটির  $\mu = 0.7 + x$  - র মান কত ?
7. 25ml 0.1 (N)  $\text{AgNO}_3$  এবং 25ml 0.1 (N)  $\text{NaCl}$  মেশানো হলো। মিশ্রনটির  $\mu$  - কত ? কি সম্মিকরণ (approximation) করতে হবে ?
8. একটি দুর্বল একক্ষারীয় অ্যাসিডের 0.01 মোলার দ্রবণ নেওয়া হলো। দ্রবণটির  $\alpha$  ও pH কত ? ( $K_a = 1.34 \times 10^{-5}$ )  
যদি 0.02 মোলার ওই অ্যাসিডের সোডিয়াম লবণ যোগ করা হয় তবে ওই মান কত হবে ?
9. (i) সিলভার ক্রোমেট-র দ্রাব্যতা  $2.5 \times 10^{-2}$  g/L দ্রাব্যতা গুণফল কত হবে. (MW = 332)  
(ii) ম্যাগনেশিয়াম হাইড্রোক্সাইড-র দ্রাব্যতা গুণফল  $3.4 \times 10^{-11}$ . দ্রাব্যতা নির্ণয় করুন (MW=58)
10. ক্যালসিয়াম ফ্লুরাইড-র জলে দ্রাব্যতা  $2.04 \times 10^{-4}$  মোল/লি ( $18^{\circ}\text{C}$ ). সোডিয়াম ফ্লুরাইড দ্রবণে ( 0.01 মোলার) উহার দ্রাব্যতা কত ? সঞ্চয়তা গুণাক্ষের মান সঠিক ব্যবহার করলে ওই মান কত হবে ?

## 8.14 উন্নত মালা

### অনুশীলনী - 1



$C(1-\alpha)$        $C\alpha$      $C\alpha$     সাম্যবস্থায় আয়ন গাঢ়ত্ব

$$K = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

(i)  $\alpha \ll 1$  ধরলে (সমীকরণ 4) থেকে পাই :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{1.34 \times 10^{-5} / 0.01} = 3.66 \times 10^{-2}$$

অর্থাৎ বিয়োজন - মাত্রা 3.66%

(ii) বিধাত সমীকরণ (5) থেকে পাই

$$\alpha = \frac{-1.34 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.34 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1.34 \times 10^{-5} \times 0.01}}{2 \times 0.01}$$

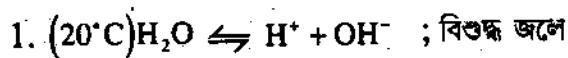
$$= 3.59 \times 10^{-2}$$

∴ বিয়োজন মাত্রা 3.59%

(b)  $[\text{H}^+] = C\alpha = 0.01 \times 3.66 \times 10^{-2}$  প্রা. আয়ন / লি.

(c)  $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

$[\text{H}^+]_e = [\text{HCl}]_{\text{প্রাথমিক}} = 0.01$  প্রা. আয়ন / লি.



$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \quad \therefore [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (f=1, \text{ধরে})$$

$$[\text{H}^+] = (K_w)^{\frac{1}{2}} = (0.681 \times 10^{-14})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.8252 \times 10^{-7} \text{ (গ্র. আয়ন / লি)}$$

$$\text{pH} = 7.0834$$

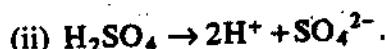
$$(50^{\circ}\text{C}) \quad [\text{H}^+] = (K_w)^{\frac{1}{2}} = (5.474 \times 10^{-14})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2.3396 \times 10^{-7} \text{ (গ্র. আয়ন / লি)}$$

$$\text{pH} = 6.6308$$

দুটি তাপমাত্রায় জল প্রথম কারণ বিশুদ্ধ জলে  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ ;  $\text{pH} = \text{pOH}$ । তফাং একটাই  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$  দুই তাপমাত্রায় এই যোগফল পৃথক।

2. (i)  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14(25^{\circ}\text{C})$   $\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$ ; এখানে  $\text{NaOH}$  একটি তীব্র তড়িৎ বিশেষ পদার্থ 100% বিরোধিত। সূতরাং  $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ ;  $\text{pOH} = 3 \quad \therefore \text{pH} = 14 - 3 = 11$ .



$$\therefore [\text{H}^+] = 2[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2 \times 0.05 = 0.10(\text{M}).$$

$$= 0.10 \text{ (গ্র. আয়ন / লি)}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(0.1) = 1$$

(iii)  $\text{HCl}$  একটি তীব্র তড়িৎ বিশেষ পদার্থ কিন্তু জল তড়িৎ বিশেষ পদার্থ  $[\text{H}^+]_{\text{HCl}} = 10^{-3}$  আঃ আয়ন / লি  $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7}$  আঃ আয়ন / লি [সম আয়নীয় প্রভাব এই অবস্থার খাটছে না ধরে নিয়ে]

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-8} + 10^{-7} = 1.1 \times 10^{-7} \quad (\text{ଆং আয়ন/লি})$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]_{\text{total}}$$

$$= -\log_{10} (1.1 \times 10^{-7}) = 6.958.$$

এখানে  $\text{pH} < 7$  অর্থাৎ দ্রবণটি অল্পীয়, যদিও অল্পতা অতি স্বচ্ছ। এখানে  $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]_{\text{HCl}}$  ধরলে ভুক্ত হবে। আগের দৃষ্টান্তে, (ii) - তে,  $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  নিম্নেই হবে কারণ  $[\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} \gg [\text{H}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$

3. সক্রিয়তা (a) = মোলালিটি (m)  $\times$  গড় আয়নিক সক্রিয়তা গুনাঙ্ক ( $\gamma$ )

$$a = m \times \gamma = 3.00 \times 1.31 = 3.93.$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} = -\log_{10} 3.93$$

$$\text{pH} = -0.5944$$

এখানে pH - র মান অনাস্তুক। সাধারণভাবে  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রাতে pH - কেল 0 - 14 ধরা হয়। এই কেলে 1(M) HCl pH = 0 এবং 1(M) NaOH = 14। কিন্তু আরো গাঢ় অল্পীয় বা ক্ষারীয় দ্রবণ হলে pH মান শূন্য - র থেকে কম (অনাস্তুক) বা 14 - 0 থেকে বেশি হতেই পারে। তবে এখানে সক্রিয়তার মান অবশ্যই ব্যবহার করতে হবে। pH - কেল একটি ব্যবহারিক ক্ষেত্র, যেখানে শুধু কম গাঢ়ত্বের বদলে একটা অনাস্তুক রাশি ব্যবহার করাই হিল মূল উদ্দেশ্য। কিন্তু গাঢ় বা অনিগাঢ় দ্রবণের ক্ষেত্রে সরাসরি মোলারিটি, মোলালিটি বা নর্মালিটি ব্যবহার করাটা বাস্তুনীয়।

### অনুশীলনী - 3

$$1. \text{ (i) KCl: } \mu_1 = \frac{1}{2} (m_{\text{K}^+} Z_{\text{K}^+}^2 + m_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2).$$

$$m_{\text{K}^+} = 0.1 = M_{\text{Cl}^-}; Z_{\text{K}^+} = 1 = Z_{\text{Cl}^-}.$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2).$$

$$= 0.1 \\ = 0.1.$$

$$K_2SO_4 \quad \mu_2 = \frac{1}{2} (m_{k+} Z_{k+}^2 + m_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2)$$

$$K_2SO_4 \quad \mu_2 = \frac{1}{2} (m_{k+} Z_{k+}^2 + m_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}}^2)$$

$$m = 0.2$$

$$m_{k+} = 0.2 \times 2 = 0.4 \qquad \qquad Z_{k+} = 1$$

$$m_{SO_4^{2-}} = 0.2 \qquad \qquad \qquad Z_{SO_4^{2-}} = 2$$

$$\mu_2 = \frac{1}{2} (0.4 \times 1^2 + 0.2 \times 2^2).$$

$$= \frac{1}{2} (0.4 + 0.8) = 0.6$$

$$\mu_{\text{total}} = \mu_1 + M_2 = 0.1 + 0.6 = 0.7$$

(ii) 3 আয়ন আছে  $K^+, Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$

$$m_{k+} = 0.1 + 2 \times 0.2 = 0.5$$

$$m_{Cl^-} = 0.1; m_{SO_4^{2-}} = 0.2.$$

$$\mu = \frac{1}{2} [0.5 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2 + 0.2 \times 2^2] = 0.7.$$

#### অনুশীলনী - 4

1.  $AgCl$  - র সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণ লব্ধ এবং সম্পূর্ণ আয়নিত ধরে নিলে  $C_{Ag^+} = C_{Cl^-} = S_0$  (দ্রাব্যতা)

$$(i) K_s = C_{Ag^+} \times C_{Cl^-} = S_0^2 = (1.31 \times 10^{-5})^2$$

$$= 1.72 \times 10^{-10} \text{ (আয়ন /লি)}^2$$

$$(ii) \mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{Ag^+} Z_{Ag^+}^2 + C_{Cl^-} Z_{Cl^-}^2)$$

$$= S_0 = 1.31 \times 10^{-5} \text{ মোল / লি}$$

$$(iii) \log f_{\pm} = -0.509 Z_{\oplus} Z_{\ominus} \sqrt{\mu}$$

$$= -0.509 \times 1 \times 1 \times \sqrt{1.31 \times 10^{-5}}$$

$$f_{\pm} = 0.996$$

$$(iv) K_s = K'_s (f_{\pm})^2 = 1.72 \times 10^{-10} \times (0.996)^2$$

$$= 1.706 \times 10^{-10}$$

$$a_{Ag^+} = 6.4 \times 10^{-6}; Ag_2CrO_4 \rightarrow 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

$$a_{CrO_4^{2-}} = C_{CrO_4^{2-}} \times f_{\pm}$$

$$= 0.10 \times 0.50 = 0.050.$$

$$K_s = a_{Ag^+}^2 \times a_{CrO_4^{2-}} = (6.4 \times 10^{-6})^2 \times 0.050.$$

$$= 2.05 \times 10^{-12}$$

বিশেষ জলে  $Ag_2CrO_4$  স্বীকৃত করলে দ্রবণটি অত্যন্ত স্থূল এবং আদর্শ ধর্ম প্রকাশ করবে  $K_s = K'_s$

$$K'_s = C_{Ag^+}^2 \times C_{CrO_4^{2-}}; S_0 \text{ যদি } \text{স্থান্যতা হয়} \text{ বিশেষ জলে}$$

$$= (2S_0)^2 \times S_0.$$

$$= 4S_0^3.$$

$$4S_0^3 = 2.05 \times 10^{-12}$$

$$S_0 = 8.0 \times 10^{-5} \text{ (মোল / লি)}$$

---

### অনুশীলনী - 5

---

$$1. S_0 = 0.0142 = \sqrt{K_s}$$

$$f \pm = \frac{\sqrt{K_s}}{S} = \frac{0.0142}{0.019} = 0.724.$$

---

### অনুশীলনী - 6

---

$$1. S_0 = 0.0269, x = 0.0118.$$

$$\begin{aligned} \text{(Eq.34) সমাধান করে পাই } (i) S &= -0.0059 + \sqrt{\frac{1}{4}(0.118)^2 + (0.0269)^2} \\ &= 0.0216 \text{ মোল /লি.} \end{aligned}$$

(ii) x কে নগল্য ধরলে (Eq.36) থেকে

$$S = 0.0210 \text{ মোল /লি.}$$

$$2. \text{বিশুদ্ধ জলে : } \mu = S_0 = 0.0269; \log f_0 = -0.509\sqrt{0.0269}$$

$$\therefore f_0 = 0.825.$$

$$S \text{ (আগের সম্পাদ্যের ফল)} = 0.0216$$

$$\mu = S + x = 0.0216 + 0.0118 = 0.0334.$$

$$\text{প্রাথমিক মান : } \log f \pm = -0.059\sqrt{0.00334}, \therefore f \pm = 0.807.$$

$$\text{এবার } x = 0.0118, S_0 = 0.0269.$$

$$\text{প্রাথমিক মান } S = -0.0059 + \sqrt{\frac{1}{4}(0.0118)^2 + \left(0.0269 \times \frac{0.825}{0.804}\right)^2}$$

$$S \text{ প্রাথমিক} = 0.022$$

$$\text{পরের } f \pm = 0.806$$

অবশ্যেই (Eq.37) থেকে পাই  $S=0.0223$  মোল /লি. আরো বার বার একই পদ্ধতি প্রয়োগ করলে  $S$  এর মান অপরিবর্তিত থাকে। ( পরীক্ষালক্ষ মান =0.224 মোল /লি)

### পাস্তিক প্রক্রাবলি

#### (1) $\text{pH} < 7$

উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে জলের আয়নীয় শুণ্ডল বৃদ্ধি পায়। জলের আয়নে বিভাজন একটি তাপগ্রাহী প্রক্রিয়া। ভ্যাস্ট হফের সমীকরণ অনুযায়ী  $d\ln k/dT = \Delta H / RT^2$  ধনাত্ত্বক হলে উষ্ণতা বৃদ্ধি পেলে  $K_w$  - র মান বৃদ্ধি পাবে।

$$100^\circ\text{C} \text{ উষ্ণতায় } K_w \approx 10^{-12}, \text{ pH} \approx 6 \text{ অর্থাৎ } \text{pH} < 7$$

$$\text{জল কিন্তু অমৌয় হবে না কারণ } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$(2) \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- \quad [\text{OH}^-] = 10^{-8}(\text{M})$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad [\text{OH}^-] = 10^{-7}(\text{M})$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{মোট}} = [\text{OH}^-]_{\text{কার}} + [\text{OH}^-]_{\text{জল}}$$

$$= 10^{-8} + 10^{-7}$$

$$= 1.1 \times 10^{-7}$$

$$\text{p(OH)} = -\log [\text{OH}^-] = 7 - 0.04 = 6.96$$

$$\text{pH} = 14 - 6.96 = 7.04$$

$$\text{pH} > 7 \text{ হ্রবণটি ক্ষারীয়}$$

$$(3) S_2 < S_0 < S_1 < S_3$$

$HgI_2$  - এর সাধারণ আয়ন  $KI$  - এ থাকা সত্ত্বেও দ্রাব্যতা  $S_3$ , সবোচ্চ হওয়ার কারণ  $\pm$  জটিল ঘোগ গঠনের জন্য  $KNO_3$  দ্রবণে  $HgI_2$  - এর দ্রাব্যতা আয়নীয় মাত্রার প্রভাবের জন্য জলের দ্রাব্যতার ( $S_0$ ) চেয়ে বেশি। [ $S_2$  দ্রাব্যতা সর্বনিম্ন কারণ দ্রবণে সাধারণ আয়নের  $Hg^{+2}$  প্রভাব,

$$(4) \mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad C_i = Z_i \text{ আধান যুক্ত } i - \text{তম মুক্ত আয়নের গ্রাম - আয়ন /লি.}$$

$$(i) \mu = 0.3 \text{ গ্রাম - আয়ন /লি.}$$

$$(ii) \mu = 0.06 \text{ গ্রাম - আয়ন /লি.}$$

$$(5) \mu = 0.09 \text{ গ্রাম - আয়ন /লি.}$$

$$(6) x=0.4$$

$$(7) শুধুমাত্র  $NaNO_3$  দ্রবণের  $\mu$  - র মান = 0.05 গ্রাম - আয়ন /লি.$$

ধরে নেওয়া হয়েছে যে,  $AgCl\cdot 100\%$  অ - আয়নীত অবস্থায় আছে।

$$(8) \alpha = 3.66\%$$

$$pH=3.436.$$

$$(9) (i) K_{sp} = 1.7079 \times 10^{-12}$$

$$(ii) S = 2.02 \times 10^{-4} \text{ mole / lit.}$$

$$= 1.17 \times 10^{-2} \text{ g / L.}$$

$$(10) \text{ সূত্র : } K_{sp} = 4S^3 = 3.396 \times 10^{-11}$$

সাধারণ আয়ন  $F^-$  - এর উপস্থিতিতে

$$K_{sp} = S'(2S' + C)^2.$$

$$4S'^3 + 4S'^2C + S'C^2 = 3.396 \times 10^{-11}$$

$$4S'^3 + 0.04S'^2 + 10^{-4}S' = 3.396 \times 10^{-11}.$$

উপরি - উক্ত সমীকরণে  $S'$  - এর মান নির্ণয় করা কঠিন।

আসলতা অনুযায়ী,  $S' \ll C$

$$K_{sp} = S'C^2$$

$$3.396 \times 10^{-11} = S' \times 10^{-4}.$$

$$S' = 3.396 \times 10^{-7}.$$

দ্রাব্যতা কমেছে 1000 গুণ।

সক্রিয়তা দ্রাব্যতা গুণফল,  $K'_{sp}$  = গোচরে দ্রাব্যতা গুণফল,  $K_{sp} \times (f \pm)^3$

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} + 3 \log f \pm$$

$$= \log K_{sp} - 3A Z_+ Z_- \sqrt{\mu}.$$

$K'_{sp}$  আয়নীয় মাত্রার উপর নির্ভর করে।

---

## একক ৯ □ উভনিরোধক ও প্রশমন (Buffers and Neutralization)

---

### গঠন

- 9.1 অস্তিবনা, উদ্দেশ্য
- 9.2 অ্যাসিড ও ক্ষারক :
  - লাউরী - ব্রনস্টেড প্রোটন বিনিময় নীতি
  - তীব্র ও মৃদু অ্যাসিড ও ক্ষারক
- 9.3 অ্যাসিড ও ক্ষারকের আয়ননে দ্রাবকের প্রভাব
- 9.4 প্রশমন তাপ
- 9.5 অসমাপ্ত প্রশমন
- 9.6 লবণের আর্দ্ধ বিশ্লেষণ
- 9.7 বাফার
- 9.8 প্রশমন নির্দেশক
- 9.9 নির্দেশক নির্বাচন
- 9.10 বর্ণমাপী বিশ্লেষণ
- ঘারা pH নির্ধারণ
- 9.11 সারাংশ
- 9.12 প্রাক্তিক প্রশ্নাবলি
- 9.13 উভরমালা

---

### 9 : 1 অস্তিবনা

---

রাসায়নিক যৌগসমূহের মধ্যে একটি শুরুতপূর্ণ স্থান অধিকার করে আছে অ্যাসিড ও ক্ষারক কাকে চিহ্নিত করা হবে তা নির্ভর করে তাদের যুক্তিযুক্ত সংজ্ঞার ওপর। আমরা ব্যবহার করবো এমন একটি সংজ্ঞা যা লাউরী - ব্রনস্টেড প্রোটন বিনিময় নীতি (Lowry - Bronsted Proton Transfer

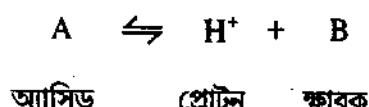
Theory) নামে পরিচিত। দ্রবণে, বিশেষ করে জলীয় দ্রবণে, এটি একটি অত্যন্ত প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা। তীব্র ও মৃদু অ্যাসিডের (বা ক্ষারক) এই শ্রেণীবিভাগ কিভাবে সম্ভব তা আমরা বুঝতে পারবো যেমন পারবো আয়ননের ওপর দ্রবকের প্রভাব বুঝতে। তাপগতিবিদ্যার অন্যতম গুরুত্বপূর্ণ পরিমাপ — প্রশমন তাপ — কী এবং সেটি কিভাবে মৃদু বা তীব্র অ্যাসিডের ওপর নির্ভর করে তার বিশ্লেষণ করা হবে। সমস্ত প্রশমন ক্রিয়াই সমাপ্তি ঘোড় করে না — এই অসমাপ্ত প্রশমনের ফল লবণের আন্তরিক প্রক্রিয়া ; জলীয় দ্রবণে মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষারের টাইট্রেশনে প্রশমন বিন্দু প্রায়শঃই pH 7 - এ হয় না। আবার, কিছু কিছু দ্রবণের মিশ্রণে এমন এক পরিস্থিতি উত্তৃত হয় যাতে তার মধ্যে উভরোধক (বাফার) ক্রিয়া পরিলক্ষিত হয়। এর ফলে কম পরিমাণে তীব্র অ্যাসিড বা ক্ষার, যে কোনো একটি, যোগ করলেও দ্রবণের pH - এ খুবই সামান্য (অগ্রাহ্য করা যেতে পারে এমন) পার্থক্য ঘটে। সবশেষে আলোচনা করা হয়েছে প্রশমন নির্দেশক সম্বন্ধে। নির্দেশক কী, তার অ্যাসিড ও ক্ষারীয় দ্রবণে তিনি রং থাকার তাৎপর্য কী কিভাবে pH - র সাথে সাথে তার রং বদলায় এই সমস্ত পর্যালোচনার পর দেখানো হয়েছে কোন টাইট্রেশনে কোন নির্দেশক আদর্শ। নির্দেশক ব্যবহার করে বাফার দ্রবণের সাহায্য নিয়ে যে কোনো দ্রবণের pH পরিমাপ যে সম্ভব বর্ণমাপী বিশ্লেষণের মাধ্যমে সেটি দেখানো হয়েছে।

**উদ্দেশ্য** এই এককটি পাঠ করলে আমরা জানতে পারবো : ○ কোনো মৃদু অ্যাসিড (বা ক্ষারের) নির্দিষ্ট গঢ়ত্বের দ্রবণে pH কত হবে। ○ লবণের আন্তরিক প্রক্রিয়াগুলির ফলে বিভিন্ন লবণের দ্রবণে H<sup>+</sup> আয়ন গাঠত্ব কত হবে। ○ প্রশমন তাপ বলতে কী বোঝায়। ○ বাফার (উভরোধক) দ্রবণ কাকে বলে, বাফার ক্রিয়া কী। বাফার দ্রবণ কয় প্রকার ও কী কী। তার pH কীভাবে নিরূপণ করা যায়। ○ প্রশমন নির্দেশক কী ও তারা কীভাবে কাজ করে। ○ একটি প্রশমন টাইট্রেশনে কীভাবে pH বনাম ক্ষারের (বা অ্যাসিডের) তুল্যাংকের সঠিক লেখাপ্রতি আঁকা যায় ও সঠিক নির্দেশক বাছাই করা যায়।

## 9.2 অ্যাসিড ও ক্ষারক : লাইরী - ব্রনস্টেড প্রোটন বিনিময় নীতি, তীব্র ও মৃদু অ্যাসিড ও ক্ষারের

সংজ্ঞা : যে রাসায়নিক পদার্থ প্রোটন ত্যাগ করতে পারে সে অ্যাসিড। যে রাসায়নিক পদার্থ প্রোটন গ্রহণ করতে পারে সে ক্ষারক।

অ্যাসিড ও ক্ষারকের প্রোটন বিনিময় সম্পর্কটি একটি রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সাহায্যে বোঝানো যেতে পারে —

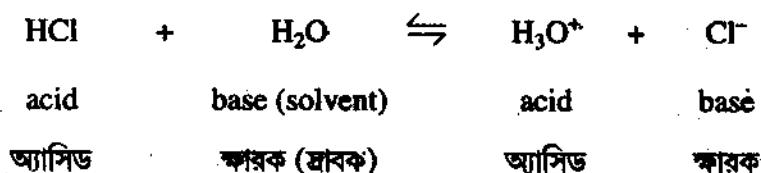


যে অ্যাসিড ও ক্ষারক একটি প্রোটন দ্বারা সম্পর্কিত তাকে অনুবন্ধী - যুগ্ম (conjugate pair) হিসাবে চিহ্নিত করা হয়। এই সংজ্ঞা অনুসারে NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HCl এবং HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> সকলেই অ্যাসিড এবং NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>

$\text{CO}_3^{2-}$  তাদের অনুবন্ধী ক্ষারক। সূতরাং দেখা যাচ্ছে যে ধনাখাক বা খণাখাক আয়ন অথবা অনুক্ষার বা অ্যাসিড হতে পারে এবং তাদের অনুবন্ধী যুগ্মের অন্ততঃ একটি আয়নীয় হতেই হবে।

যদি একটি অ্যাসিডকে তার ধর্ম প্রকাশ করতে হয় তাহলে অন্য একটি পদার্থের উপস্থিতি প্রয়োজন যে প্রোটিন গ্রহণ করতে পারে। অর্থাৎ একটি ক্ষারকের উপস্থিতি প্রয়োজন। হাইড্রোজেন ক্লোরাইড - র বেঞ্জিন দ্রবণে এমন কোন অণু নেই যে প্রোটিন গ্রহণ করতে পারে হাইড্রোজেন ক্লোরাইড থেকে। সূতরাং এখানে  $\text{HCl}$  তার অ্যাসিড ক্ষমতা দেখাতে অপারগ। কিন্তু দ্রবণে যদি কোনো ক্ষারক যেমন অ্যামোনিয়া অথবা কোনো অ্যাসিড যোগ করা যায় তাহলে প্রোটিন  $\text{HCl}$  থেকে স্থানান্তরিত হবে ক্ষারকের কাছে। বিশেষ কিছু দ্রাবক যেমন জল বা অ্যালকোহল নিজেরাই ক্ষারক হিসাবে কাজ করে কারণ তাদের অণুগুলি প্রোটিন গ্রহণ করতে পারে। বস্তুতঃ, জল অথবা সমর্থনী দ্রাবকে অ্যাসিডের আয়নন বলতে একটি প্রোটিনের অ্যাসিড থেকে দ্রাবক অণুতে স্থানান্তর বৈধায়।

জলে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের আয়নন বলতে আমরা নিম্নলিখিত আয়নন সামগ্র্যকে বুঝি :



অন্য অ্যাসিডগুলিও অনুরূপ ভাবে আয়নিত হয়। এই সমীকরণটির লক্ষণীয় বিষয় হ'লো দুটি :

(1) জলীয় দ্রবণে  $\text{H}^+$  আয়নের কোনো স্বতন্ত্র অভিস্থ নেই,  $\text{H}^+$  বর্তমান থাকে জলের একটি অণুর সঙ্গে যুক্ত হয়ে। এই জটিল আয়নের সংক্ষিপ্ত সংকেত (minimum formula)  $\text{H}_3\text{O}^+$  ব্যাব নাম হাইড্রোনিয়াম আয়ন (hydronium ion)। অবশ্য এই আয়নের সঙ্গে কম দৃঢ়ভাবে আরো জলের অণু সংযুক্ত থাকতে পারে। যেহেতু  $\text{H}_3\text{O}^+$  তৈরী হয় অ্যাসিডের আয়ননের সময় সেই জল্য জলীয় দ্রবণে অ্যাসিড ধর্মের জন্য  $\text{H}_3\text{O}^+$  কেই দায়ী করা হয়।

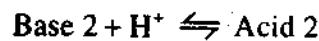
(2) একটি অ্যাসিড ও ( $\text{HCl}$ ) ও একটি ক্ষারক ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - এর বিক্রিয়ায় তৈরী হয় অন্য একটি ক্ষারক ( $\text{Cl}^-$ ) যেটি অ্যাসিডের ( $\text{HCl}$ ) অনুবন্ধী এবং অন্য একটি অ্যাসিড ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) যেটি ক্ষারক ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - র অনুবন্ধী। আসলে সমস্ত রকম অ্যাসিড - ক্ষারক বিক্রিয়াকে দুইটি অ্যাসিড - ক্ষারক system, বা তন্ত্রে, সাম্যাবস্থা হিসাবে ধরা যায়। যথা



এখানে Acid1 ও Base1 একটি তন্ত্রের (system) অনুবন্ধী অ্যাসিড - ক্ষারক যুগ্ম



এবং Acid 2 ও Base 2 হচ্ছে অপর তত্ত্বের অর্থাৎ দ্রাবকের অনুবন্ধী যুগ্ম



সাম্যাবস্থায় অগ্রমুখী বিক্রিয়ায় প্রোটনটি Acid1 থেকে Base 2 -তে স্থানান্তরিত হচ্ছে এবং বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার প্রোটন যাচ্ছে Acid 2 থেকে Base1 - এ।

সাধারণভাবে একটি আসিড HA - র জলে আয়নন সাম্যাবস্থাকে নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায় :



সাম্যাবস্থার স্থিতি (position) সমীকরণের ডানদিকে না বামদিকে সেটা নির্ভর করে আসিড ও ক্ষাবকের "শক্তি"- র ওপর। যদি আসিড HA একটি শক্তিশালী, অর্থাৎ তীব্র, আসিড হয় — যেমন HCl — তাহলে সেটি সহজেই প্রোটন দান করবে এবং যদি জল ( $\text{H}_2\text{O}$ ) দুর্বল, তথা মৃদু, ক্ষারক হয় তাহলেও সাম্যাবস্থার স্থিতি সমীকরণের ডান দিকেই হবে এবং আয়নন মাত্রা অত্যন্ত বেশী হবে। এই ক্ষেত্রে বিপরীতমুখী বিক্রিয়াটি, অর্থাৎ আসিড  $\text{H}_3\text{O}^+$  থেকে ক্ষারক  $\text{A}^-$  - এ প্রোটন স্থানান্তর খুবই স্বল্প মাত্রায় ঘটবে। বলা যেতে পারে, যদি HA একটি তীব্র আসিড হয় তাহলে তার অনুবন্ধী ক্ষারক  $\text{A}^-$  দুর্বল বা মৃদু হবে। যেমন HCl একটি তীব্র আসিড কিন্তু  $\text{Cl}^-$  একটি মৃদু ক্ষারক। অন্যদিকে, যদি HA একটি মৃদু আসিড হয় (যেমন ফেনল,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) সাম্যাবস্থার স্থিতি সমীকরণের বামদিকে হবে এবং ঝণাঝক আয়ন  $\text{A}^-$  (মৃদু আসিডের আয়ন, যেমন ফেনোআইড আয়ন,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ) হবে একটি তীব্র ক্ষারক। মৃদু আসিডের ক্ষেত্রে আয়নন মাত্রা কম হবে এবং শুই আসিডের জলীয় দ্রবণ একটি দুর্বল তড়িৎবিশেষ্য পদার্থের ধর্ম প্রকাশ করবে।

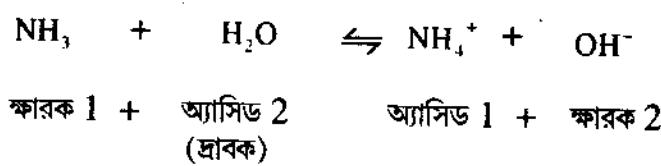
একটি আসিড ও তার অনুবন্ধী ক্ষারকের শক্তির মধ্যে যে ব্যাস্তানুপাতিক সম্পর্ক বিদ্যমান সেটি সমন্ত্বনক অ্যাসিডের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য — তারা অণু বা আয়ন যে অবস্থাতেই থাকুক না কেন। এর বিপরীত ধর্ম-ও সত্ত্ব —অর্থাৎ দুর্বল ক্ষারক হলে তার অনুবন্ধী আসিড সবসময় তীব্র হবে।

জল একটি মৃদু ক্ষারক কিন্তু তার অনুবন্ধী আসিড  $\text{H}_3\text{O}^+$  একটি শক্তিশালী, বা তীব্র, আসিড। কিন্তু যদি একটি আসিড মাঝারি মাপের তীব্র আসিড হয় তবে অনুবন্ধী ক্ষারকটিও মাঝারি মাপের তীব্র ক্ষারক হবে।

যেমন একটি আসিডের আয়ননের জন্য ক্ষারক ধর্ম বিশিষ্ট দ্রাবকের প্রয়োজন তেমনই একটি ক্ষারকের

ଆଯନନ୍ତର ଜଳ୍ୟ ଆୟସିଡ ଧର୍ମୀ ଦ୍ରାବକରେ ପ୍ରଯୋଜନ । ଉତ୍ସେଖଯୋଗ୍ୟ ଘଟନା ହଲୋ ଯେ ଜଳ ଓ ଅନାନ୍ୟ ସମ୍ବନ୍ଧୀୟ ଦ୍ରାବକଙ୍ଗଳିଯିର ମଧ୍ୟେ ଆୟସିଡ ଓ କ୍ଷାରକ ଏହି ଉଭୟର ଧର୍ମହିଁ ବର୍ତ୍ତମାନ । ଏର ଫଳେ ଆୟସିଡ ଓ କ୍ଷାରକ ଏହି ଦୁଇ ଧରଣେର ପଦାର୍ଥ ଜଳେ ଆୟନିତ ହତେ ପାରେ — ସୁତରାଂ ଜଳ ଏକଟି ଉଭପ୍ରେଟିକ ଦ୍ରାବକ (amphoteric solvent) । ନବଗେର ଆକ୍ରିବିଲେଖଣ ଦ୍ରାବକ (ଜଳ) -ଏର ଏହି ଦୈତ ଧର୍ମ ବିଶେଷଭାବେ ଲଞ୍ଛନୀୟ ।

ଶ୍ରାବକ ଅୟାମୋନିଆର କ୍ଷେତ୍ରେ ଆୟନନ ସାମ୍ୟାବଦ୍ୟ ଏହିରୁପ



এখানে ক্ষারক  $\text{NH}_3$ -র অনুবন্ধী অ্যাসিড হচ্ছে  $\text{NH}_4^+$  আয়ন এবং অ্যাসিড  $\text{H}_2\text{O}$ -র অনুবন্ধী ক্ষারক হচ্ছে  $\text{OH}^-$  আয়ন। যেহেতু  $\text{NH}_3$  একটি দুর্বল ক্ষারক,  $\text{NH}_4^+$  একটি মাঝারী মাপের শক্তিশালী অ্যাসিড।  $\text{H}_2\text{O}$  একটি অত্যন্ত দুর্বল অ্যাসিড ফলে  $\text{OH}^-$  একটি যথেষ্ট শক্তিশালী ক্ষারক। আবার যেহেতু  $\text{NH}_3$  এবং  $\text{H}_2\text{O}$  উভয়েই দুর্বল, আয়নন প্রক্রিয়াটি সমীকরণের বামদিকে স্থিতিশীল করে ফলে অ্যামোনিয়ার জলীয় প্রবণ একটি দুর্বল তড়িৎবিপ্লবী পদার্থ।

শিল্পালী অ্যাসিড যেমন  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , এবং  $\text{HClO}_4$  বিশুদ্ধ অবস্থায় কোনো আয়নন হয় না, শুধুমাত্র সমযোজক অণু বর্তমান থাকে কিন্তু শিল্পালী (তীব্র) ক্ষারক যেমন ক্ষার বা ক্ষারীয় - মৃত্তিকা হাইড্রোক্সাইড সমূহের চরিত্র আয়নীয় হয়, এমনকি কঠিন অবস্থাতেও। এই যৌগগুলির ক্ষারীয় ধর্মের জন্য দায়ী  $\text{OH}^-$  আয়ন, এদের জন্য দ্রাবকের সঙ্গে বিক্রিয়া একান্ত জরুরী নয় — যেমন  $\text{NaOH}$  বা  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ।

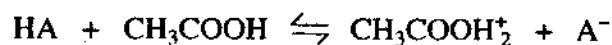
### ৭.৩ অ্যাসিড ও স্কারকের আয়ননে জ্বাবকের প্রভাব

একটি সাধারণ অ্যাসিড ক্ষারক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে :



জ্যাসিড ১ - র আয়ননমাত্রা নির্ভর করে দ্রাবক - এর ক্ষারক - শক্তির (basic strength) ওপর। যদি জ্যাসিড ১ জ্যাসিড - ২ এর থেকে বেশী তীব্র হয়, অর্থাৎ প্রোটিন দান করার ক্ষমতা কেশী হয় তবে সাম্যাবস্থাটি ডানদিকে অবস্থান করবে। দ্রাবক যদি দুর্বল ক্ষারক হয় তবে জ্যাসিড ২ শক্তিশালী হবে এবং সাম্যাবস্থা বামদিকে অবস্থান করবে। কোনো একটি বিশেষ জ্যাসিড (এখানে জ্যাসিড ১) কভটা তীব্র হবে ও সে কভস্টুর আয়নিত হবে নির্ভর করে পুরোগুরি দ্রাবকের প্রোটিন গ্রহণ ক্ষমতা (বা ক্ষারক ক্ষমতা) - র ওপর।

আলোচনার বিস্তার আমরা তিনটি দ্রাবক নিয়ে করতে পারি ; অন্তর্ভুক্ত অ্যাসিটিক অ্যাসিড, জল ও তরল অ্যামোনিয়া — ক্রমার্থে এদের প্রোটন গ্রহণ ক্ষমতা বৃদ্ধি পায়। যদিও অ্যাসিটিক অ্যাসিড। সাধারণত : অ্যাসিড হিসাবে আচরণ করে তবুও সে একটি প্রোটন-গ্রহণে সক্ষম (যদিও স্বল্প মাত্রায়) এবং এটি একটি দুর্বল ক্ষারকের ধর্ম প্রকাশ করতে সক্ষম। একটি অ্যাসিড HA, অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণে এইরূপে আয়নিত হয়

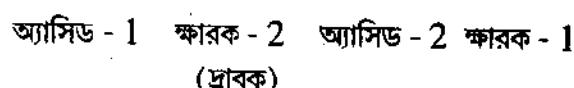
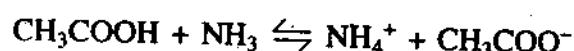


কিন্তু সাম্যাবস্থাটির ডানদিকে উপস্থিতির সম্ভাবনা খুবই কম যার ফলে HCl - র মত তীব্র অ্যাসিডও সামান্য আয়নিত হয়। বৈদ্যুতিক পরিবাহিতা পরিমাপন থেকে কয়েকটি (জলে) - তীব্র অ্যাসিডের আপেক্ষিক আয়নন মাত্রা নিরূপণ করা গেছে অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণে। অ্যাসিডগুলির আয়ননের ক্রম এইরূপ

$\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$  ; Fig 9.1 দ্রষ্টব্য অর্থাৎ এই ক্রমেই তারা প্রোটন ত্যাগ করে। অথচ জল যখন দ্রাবক তখন এই সব অ্যাসিডই সমান তীব্র হিসাবে প্রতিপন্ন হয়।

জল, অ্যাসিটিক অ্যাসিড সাপেক্ষে, অনেক শক্তিশালী ক্ষারক এবং তার ফলে অ্যাসিডগুলির আয়নায়ন সাম্যাবস্থা সরীকরণের অনেক ডান দিকে অবস্থান করে। এই কারণে অ্যাসিড গুলির আপেক্ষিক শক্তির তারতম্য বিচার করা সম্ভব নয়। তীব্র অ্যাসিডগুলির ক্ষেত্রে জলের একটি leveling effect বা সমানীকরণ প্রভাব আছে। তবে মৃদু অ্যাসিড যথা ফরমিক, ল্যাকটিক, অ্যাসিটিক, প্রপিয়ানিক, ফসফরিক - এর ক্ষেত্রে আয়নন সাম্যাবস্থা বেশীদুর এগোয় না এবং তার ফলে এই সব অ্যাসিডের আপেক্ষিক শক্তি নিরূপণ করা সম্ভব হয়।

যখন তরল অ্যামোনিয়া দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করা হয় তখন ক্ষারকের প্রোটন গ্রহণ ক্ষমতা এত বেশী যে অ্যাসিটিক অ্যাসিডের মতন দুর্বল অ্যাসিডের ক্ষেত্রেও আয়নন সাম্যাবস্থা



এতটাই ডানদিকে অবস্থান করে যে অ্যাসিটিক অ্যাসিড একটি তীব্র অ্যাসিড হিসাবে পরিগণিত হয়। অ্যাসিটিক অ্যাসিডের অপেক্ষা শক্তিশালী সব অ্যাসিডই সমান তীব্র অ্যাসিড হিসাবে ধর্ম প্রকাশ করে। তরল অ্যামোনিয়া দ্রাবকে অ্যাসিটিক অ্যাসিড ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড তুল্যমূল্য শক্তিশালী।

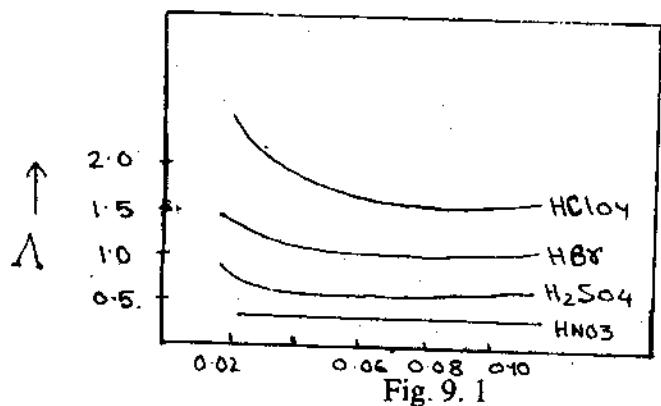


Fig. 9. 1

অর্নাম্ব অ্যাসিটিক অ্যাসিডে বিভিন্ন অ্যাসিডের পরিবাহীতার সঙ্গে গাঢ়ত্বের বর্গের লেখচিত্র থেকে অ্যাসিডের শক্তিমাত্রা আন্দাজ করা যায়। অ্যাসিডে শক্তিমাত্রা অনুযায়ী সাজালে —  $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HBr} > \text{HClO}_4$ , হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের প্রভাবের অনুরূপ। জল একটি দুর্বল অ্যাসিড গুণসম্পন্ন দ্রাবক তার ফলে দুর্বল ক্ষারের তীব্রতার শ্রেণীবিচার সম্ভব। কিন্তু যদি দ্রাবকের অ্যাসিড ধর্ম শক্তিশালী হয় তবে বিভিন্ন ক্ষারকের আপেক্ষিক শক্তির শ্রেণীবিভাগ অসম্ভব হয়ে পড়ে। বিশুদ্ধ অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রাবকে অ্যানিলিন (জলে যোটি অত্যন্ত দুর্বল ক্ষারক) - র চেয়ে শক্তিশালী সব ক্ষারকই তীব্র ক্ষারক হিসাবে পরিচিত হয়। যে সমস্ত দুর্বল ক্ষারের জলীয় দ্রবণে মাত্রা নির্ধারণ সম্ভব নয় তাদের অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণে তীব্র অ্যাসিডের সাপেক্ষে টাইট্রেশন (অনুমাপন) করা হয়।

দ্রাবক প্রভাবের এক চরম দৃষ্টান্ত পরিলক্ষিত হয় যখন একটি দ্রাবক নেওয়া হয় যার অ্যাসিড ধর্ম বিদ্যমান কিন্তু ক্ষারক ধর্ম অবলুপ্ত - যেমন  $\text{HF}$ , হাইড্রোজেন ফ্লুরাইড। সবচেয়ে শক্তিশালী অ্যাসিডও এই দ্রাবকে অ্যাসিড হিসাবে আয়নিত হতে পারে না কিন্তু ক্ষারক হিসাবে পারে। অ্যাসিটিক অ্যাসিড যখন তরল  $\text{HF}$  - এ দ্রবীভূত হয় তখন আয়নন নিম্নরূপে হয় :



হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের ( $\text{HCl}$ ) কোনো রকম ক্ষারক ধর্ম নেই তার ফলে তরল  $\text{HF}$  - এ সেটি অ-তড়িৎবিত্তোব্য পদার্থ হিসাবে থাকে। কিন্তু অঙ্গ অ্যাসিডগুলি যেমন, অ্যাসিটিক, নাইট্রিক, সালফিউরিক ও অন্যান্য সমতুল অ্যাসিড যাদের অক্তত: একটি অ্যানিজেন পরমাণু বিদ্যমান তারা সকলেই অল্পবিস্তর প্রোটন প্রহরে সম্ভব ও তড়িৎবিত্তোব্য পদার্থের ধর্ম প্রকাশ করে। এমনকি অ্যাসিটেন ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) যদিও জলীয় দ্রবণে একটি অ-তড়িৎবিত্তোব্য পদার্থ কিন্তু তরল  $\text{HF}$  মধ্যে আয়নিত হয়ে তড়িৎবিত্তোব্য হয়।

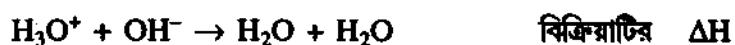
## 9.4 প্রশমন তাপ

একটি তীব্র অ্যাসিডের লঘু জলীয় দ্রবণে আয়নন বিক্রিয়া :  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$  প্রায় 100% সাধিত হয় ; লঘু নাইট্রিক বা হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে শুধুমাত্র  $\text{H}_3\text{O}^+$  আয়ন উপস্থিত ধরা যেতে পারে (অ্যাসিডে অণু অনুপস্থিত)। তেমনই একটি শাক্তিশালী ক্ষারক যেমন,  $\text{NaOH}$  লঘু জলীয় দ্রবণে 100% বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। ক্ষারকীয় ধর্মের জন্য সম্পূর্ণ দায়ী মুক্ত  $\text{OH}^-$  আয়ন। এমত অবস্থায় লঘু দ্রবণে একটি তীব্র অ্যাসিডের তীব্র ক্ষারকের দ্বারা প্রশমন বোঝাতে আমরা নিম্নলিখিত প্রোটন বিনিয়ন বিক্রিয়াকে উপস্থিত করতে পারি



কোন্ বিশেষ অ্যাসিড বা কোন্ বিশেষ ক্ষারক নেওয়া হলো, অর্থাৎ অন্য কোন্ ফ্লাস্ক বা ঘণাঞ্চক আয়ন আছে তার ওপর এই বিক্রিয়া নির্ভর করে না। এর ফলে লঘু দ্রবণে এই বিক্রিয়াটির গ্রন্থালপির পরিবর্তন ( $\Delta H$ ) একটি ধ্রুবক, যার মান  $20^\circ\text{C}$  উক্ষণতায়  $-13.69 \text{ Kcal/mole}$ । এটি একটি পরীক্ষিত সত্য।

তাপগতিবিজ্ঞানের সূত্র অনুযায়ী একটি বিক্রিয়ার  $\Delta H$  তার বিপরীত বিক্রিয়ার  $\Delta H$ -র সমান কিন্তু বিপরীত চিহ্নের। সুতরা



মানের সমান কিন্তু বিপরীত চিহ্নের। উপরোক্ত বিক্রিয়াটি জলের স্বতঃ-আয়নন বিক্রিয়া এবং  $\Delta H = +13.69 \text{ Kcal}, 20^\circ\text{C}$ ।

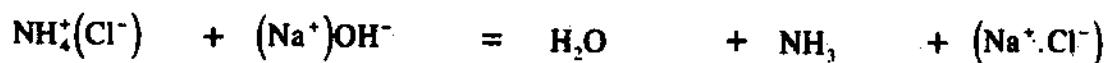
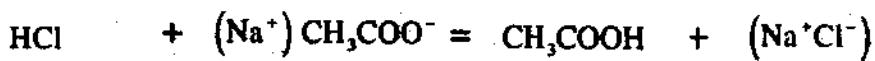
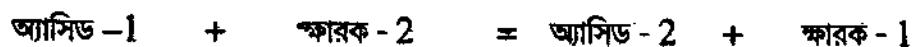
যদি একটি মৃদু অ্যাসিড যেমন অ্যাসিটিক অ্যাসিড নেওয়া হয় যার অ্যাসিড ধর্ম নির্ভর করে কিছুটা মুক্ত  $\text{H}_3\text{O}^+$  আয়নের ওপর, কিন্তু প্রধানতঃ নির্ভর করে অবিয়োজিত অণুর ওপর সেইখানে প্রশমন ক্রিয়া বোঝাতে নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটিকেই বোঝায়।



এনথ্যালপির পরিবর্তন স্বত্ত্বাবত্ত্বই একটি তীব্র অ্যাসিডের প্রশমনের মত হবে না এবং  $\Delta H$ -র মান নির্ভর করবে অ্যাসিডের নিজস্ব বৈশিষ্ট্যের ওপর। অনুরূপভাবে একটি মৃদু ক্ষারক ও তীব্র অ্যাসিডের প্রশমন তাপ ( $\Delta H$ ) ক্ষারকটির নিজস্ব বৈশিষ্ট্যের ওপর নির্ভরশীল হবে। তবে, তাপগতি বিজ্ঞানের সূত্র অনুযায়ী, যদি এইসব বিক্রিয়ার বিভিন্ন গাঢ়ত্বে প্রশমন তাপ মাপা যায় এবং সেইগুলি সেখচিত্রের সাহায্যে অসীম লঘুতার লৈখিক পরিবর্ধন (extrapolation) করা হয় তবে আবার  $\Delta H$ -র মান 13.69 Kcal, 20°C পাওয়া যাবে। এর কারণ অসীম লঘুতায় মৃদু অ্যাসিড সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হয়  $H_3O^+$ -এ এবং মৃদু ক্ষারক সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হয়  $OH^-$  আয়নে।

## 9.5 অসমাপ্ত প্রশমন

যখন এক তুল্যাংক অ্যাসিড এক তুল্যাংক ক্ষারকের সঙ্গে বিক্রিয়া করে তখন বিক্রিয়াটি প্রশমন বিক্রিয়া ব্রন্স্টেড-লাউরী সংজ্ঞা অনুযায়ী, অ্যাসিড ও ক্ষারক নিলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ সবসময় লবণ ও জল নাও হতে পারে — কিন্তু তাদের অবশ্যই অনুবন্ধী অ্যাসিড ও ক্ষারক হতে হবে। নিম্নলিখিত প্রশমন বিক্রিয়ার সমীকরণ থেকে ব্যাপারটি বোঝা সহজ হবে :



এই ক্রম-এর শেষ দৃটি বিক্রিয়া ‘প্রতিস্থাপন’ বিক্রিয়া। প্রথমটিতে একটি তীব্র অ্যাসিড (HCl) একটি মৃদু অ্যাসিড (CH<sub>3</sub>COOH) কে তার লবণ থেকে প্রতিস্থাপিত করছে। দ্বিতীয়টিতে একটি তীব্র ক্ষারক (OH<sup>-</sup>) মৃদু ক্ষারক (NH<sub>3</sub>) কে প্রতিস্থাপন করছে তার হাইড্রোক্লোরাইড লবণ থেকে। এই বিক্রিয়াগুলিকে অ্যাসিড-ক্ষারক বিক্রিয়া হিসাবে দেখলেই তাদের স্বৰূপে সঠিক জ্ঞান সাপ্ত হয়।

যদি তুল্যাংক পরিমাণ তীব্র অ্যাসিড ও ক্ষারক মেশানো হয় তবে বিক্রিয়াটি প্রায় সম্পূর্ণ হয় এবং স্বত্বপে

পড়ে গাকে মাত্র অতি সামান্য পরিমাণ মুক্ত অ্যাসিড ও ক্ষারক, জলে যার মান থথাক্রমে  $10^{-7}$  গ্রাম - আয়ন / লিটার  $H_3O^+$  ও  $OH^-$  আছে। কিন্তু যদি অ্যাসিড বা ক্ষারক বা উভয়ই মূল হয় তবে প্রশমন ক্রিয়াটি অসম্পূর্ণ থাকবে জলে অথবা অনুকূপ কোনো দ্রাবকে।

ধরি অ্যাসিড  $HA$  বিক্রিয়া করে ক্ষারক  $B$  -র সাথে, তাহলে প্রশমন বিক্রিয়াটি লেখা যায়  $HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ । যেহেতু  $BH^+$  একটি অ্যাসিড এবং  $A^-$  একটি ক্ষারক সেইহেতু দ্রাবক (যেমন, জল) - এর সঙ্গে উভয়েই প্রোটিন — বিক্রিয়া সম্ভব। দ্রাবক এখানে প্রোটিন দিতেও পারে বা নিতেও পারে।



অ্যাসিড      ক্ষারক      অ্যাসিড      ক্ষারক



ক্ষারক      অ্যাসিড      ক্ষারক      অ্যাসিড

প্রথম বিক্রিয়াটিতে মুক্ত ক্ষারক ( $B$ ) পুনরুৎপাদিত হয় এবং দ্বিতীয় বিক্রিয়াটিতে মুক্ত অ্যাসিড ( $HA$ ) পুনরুৎপাদিত হয় — সুতরাং প্রশমন ক্রিয়ার বিশেষতা হয়। দ্রাবক জলের ক্রিয়া সেই হেতু প্রশমন ক্রিয়ার এই আংশিক প্রত্যাবর্তনকে বলা হয় আন্ত্রিকিয়েজন (Hydrolysis)। যে কোন দ্রাবক যদি অ্যাসিড ও ক্ষারক হিসাবে কাজ করে তখন উপরোক্ত ঘটনাকে বলা হয় Lyolysis বা Solvolysis, দ্রাবক বিশেষণ।

আন্ত্রিকিয়েজন অধিক পরিমাণে হওয়ার শর্তাবলী দুইটি (i) ক্ষারক  $B$  দুর্বল হতে হবে (ii) অ্যাসিড  $HA$  দুর্বল হতে হবে; তবেই সমীকরণ (9.1) এবং (9.2) - র ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা অনেকটা ডানদিকে অবস্থান করবে। আমরা এই সিদ্ধান্তে উপনীত হতে পারি যে প্রশমন অসমাপ্ত হবে এবং আন্ত্রিকিয়েজন যথেষ্ট পরিমাণে হবে যখন অ্যাসিড বা ক্ষারক বা উভয়ই দুর্বল। অবশ্যই এই আন্ত্রিকিয়েজন দ্রাবকের অ্যাসিড/ক্ষারক ধর্মের ওপর নির্ভরশীল।

অ্যাসিড ও ক্ষারকের অনুবন্ধী যুগ্মের আয়নন প্রকরণের মধ্যে একটি সম্পর্ক সহজেই স্থাপন করা যায়।



যদি  $K_b$  এবং  $K_a$  কে গুণ করা যাব তবে আমরা পাই

$$K_a \cdot K_b = a_{H_3O^+} \times a_{OH^-} = K_w \quad (\text{জলের আয়নীয় গুণফল})$$

সাধারণভাবে  $K_a \cdot K_b = K_i$  যেখানে  $K_i$  হচ্ছে দ্রবকের আয়নীয় গুণফল।

কোন্ কোন্ লবণের আদ্রিবিল্লেমগের ফলে কোন্ ধরণের দ্রবণ ( $H^+$  আয়ন গাঢ়ত্বের সাপেক্ষে) উৎপন্ন হবে তা জ্ঞান করকার বিভিন্ন অ্যাসিড ও ক্ষারকের তীব্রতার মাত্রা। নিম্নে একটি সারণীতে বিভিন্ন অ্যাসিড ও ক্ষারকের আয়নন ধ্রবক,  $25^\circ C$  উষ্ণতায় সাজিয়ে দেওয়া হলো :

অ্যাসিড	$K_a$	অ্যাসিড	$K_a$
ফরমিক	$1.774 \times 10^{-4}$	ল্যাকটিক	$1.37 \times 10^{-4}$
অ্যাসিটিক	$1.752 \times 10^{-5}$	প্লাইকোলিক	$1.48 \times 10^{-4}$
বেঝোয়িক	$6.31 \times 10^{-5}$	ফেনল	$1.20 \times 10^{-10}$
ক্রোরো অ্যাসিটিক	$1.33 \times 10^{-3}$	বোরিক	$5.75 \times 10^{-10}$
ফিনাইল অ্যাসিটিক	$4.90 \times 10^{-5}$	হাইড্রোজেন সায়ানাইড	$7.24 \times 10^{-10}$

#### বহুকারীয় অ্যাসিড

অ্যাসিড	$K_1$	$K_2$	$K_3$
অক্সালিক	$5.02 \times 10^{-2}$	$5.18 \times 10^{-5}$	
থ্যালিক	$1.29 \times 10^{-3}$	$3.80 \times 10^{-6}$	
কার্বনিক	$4.47 \times 10^{-7}$	$5.62 \times 10^{-11}$	
হাইড্রোজেন			
সালফাইড	$6.3 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-12}$	
সাইট্রিক	$8.7 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-6}$
ফসফরিক	$7.52 \times 10^{-3}$	$6.22 \times 10^{-8}$	$4.8 \times 10^{-13}$

### ক্ষারক

ক্ষারক	$K_b$	ক্ষারক	$K_b$
অ্যামোনিয়া	$1.74 \times 10^{-5}$	অ্যানিলীন	$4.1 \times 10^{-10}$
মিথাইল অ্যামিন	$5.0 \times 10^{-4}$	ডাইফিলাইল	$6.9 \times 10^{-11}$
ডাইমিথাইল অ্যামিন	$7.4 \times 10^{-4}$	পিরিডিন	$1.6 \times 10^{-9}$
ড্রাইমিথাইল অ্যামিন	$7.4 \times 10^{-5}$	কুইনোলিন	$3.5 \times 10^{-10}$

লক্ষণীয় বিষয় হল :

(1) ফসফরিক অ্যাসিড (বহুকারীয় অ্যাসিড) - এর অণুক্রমী পর্যায় আয়নন প্রক্রিয়া ক্রমশঃই হৃৎস পেতে থাকে

$K_1 : K_2 : K_3 \approx 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ )। এর কারণ হিসাবে বলা যেতে পারে প্রথমে প্রোটিন ( $\text{H}^+$ ) লুপ্ত হচ্ছে একটি আধানমুক্ত অণু থেকে ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  থেকে) কিন্তু পরে সেটি লুপ্ত হচ্ছে যথাক্রমে এক অণুত্বক আধানমুক্ত অণু ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) থেকে এবং দুই অণুত্বক আধানমুক্ত অণু ( $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$ ) থেকে। স্বাভাবিক ভাবেই স্থিরতড়িতীয় আকর্ষণবল হেতু প্রোটিনের অপসারণ ক্রমাগত কঠিন হয়ে পড়ে এবং আয়নন প্রক্রিয়া মাত্রা সমান্তরাল ভাবে কমে। এই সিদ্ধান্ত সব বহুকারীয় অ্যাসিডের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য।

(2) ফসফরিক অ্যাসিডের আয়ননের প্রথম পর্যায়  $\text{H}_3\text{PO}_4$  অ্যাসিডের অনুবঙ্গী ক্ষারক  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , কিন্তু দ্বিতীয় পর্যায়  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  একটি অ্যাসিডের ধর্ম প্রকাশ করে। একই রকমভাবে  $\text{HPO}_4^{2-}$  দ্বিতীয় পর্যায় অনুবঙ্গী ক্ষারক কিন্তু তৃতীয় পর্যায় সেটি একটি অ্যাসিড। সাধারণভাবে একটি বহুকারীয় অ্যাসিডের অন্তর্ভুক্তী (intermediate) আয়নসমূহের সবসময় অ্যাসিড ও ক্ষারকের চরিত্র বর্তমান থাকবে। এই আয়নগুলির নাম দেওয়া হয়েছে উভাপ্রোটিক আয়ন (amphiprotic বা amphiprotic, শীর্ষক amphi = উভয়)।

(3) উভক্তার পরিবর্তনের ফলে আয়নন প্রক্রিয়া সামান্য পরিবর্তন ঘটে। আয়নন প্রক্রিয়া তাপমাত্রার সঙ্গে বৃদ্ধি পায়।

যে অ্যাসিড-র আয়নন মাত্রা  $10^{-2}$  থেকে  $10^{-3}$  - র মধ্যে হয় তাকে বলা হয় moderately strong (আংশিক তীব্র),  $10^{-4}$  থেকে  $10^{-7}$  হলে বলা হয় weak (দুর্বল),  $10^{-8}$  থেকে  $10^{-11}$  হলে বলা হয় very

weak (অতি দুর্বল),  $10^{-12}$  বা তার কম হলে হয় extremely weak (অত্যন্ত দুর্বল)।

## 9.6 লবণের আন্তর্বিশ্লেষণ

- (a) তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণ (যেমন  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )।
- (b) মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারকের লবণ (যেমন  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )।
- (c) মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণ (যেমন  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )।
- (d) দ্বিক্ষারীয় অ্যাসিডের অর্তনাত্মী আয়ন সম্বলিত লবণ (যেমন  $\text{CaHCO}_3$ )।

(a) তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণের আন্তর্বিশ্লেষণ। লবণের সংকেত  $\text{BA}(\text{B}^+\text{A}^-)$ , তীব্র অ্যাসিডের সংকেত  $\text{HA}$  এবং মৃদু ক্ষারকের সংকেত  $\text{BOH}$ । ধরি লবণ  $\text{BA}$  - জলে আংশিক আন্তর্বিশ্লেষিত হচ্ছে এবং তার আন্তর্বিশ্লেষণ মাত্রা  $x$  ও গাঢ়ত্ব  $C$  মোল/লিটার। এখানে আমাদের তিনটি সাম্যাবস্থার কথা মনে রাখতে হবে। (ধরে নেওয়া হচ্ছে লবণ ও তীব্র অ্যাসিড সম্পূর্ণরূপে আয়নিত)



(সরলীকরণ করে ধরা হচ্ছে প্রোটনটি জলেও  $\text{H}_3\text{O}^+$  - র পরিবর্তে  $\text{H}^+$  হিসাবেই বর্তমান)

$K_h$  (hydrolytic, constant, আন্তর্বিশ্লেষণ ধ্রুক)

$$= \frac{a_{\text{BOH}} \times a_{\text{H}^+}}{a_{\text{B}^+} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{BOH}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{B}^+}}, \quad [a = \text{সক্রিয়তা বিশুদ্ধ জলের সক্রিয়তা}, a_{\text{H}_2\text{O}} = 1]$$

$$= \frac{C_{\text{BOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{B}^+}} \times \frac{f_{\text{BOH}} \cdot f_{\text{H}^+}}{f_{\text{B}^+}} \quad [f = \text{সক্রিয়তা গুণাক, } C = \text{মোলার গাঢ়ত্ব}]$$

যখন স্লবগের আয়নীয় মাত্রা (ionic strength) যথেষ্ট কম, তখন

$$f_{H^+} / f_{B^+} \approx 1 \text{ এবং } f_{BOH} = 1$$

$$\therefore K_b = C_{BOH} \cdot C_{H^+} / C_{B^+} \quad (9.6)$$

$$\text{এখন } C_{BOH} = cx ; C_{H^+} = cx \text{ এবং } C_{B^+} = c(1-x)$$

$$K_b = \frac{cx \cdot cx}{c(1-x)} = \frac{cx^2}{1-x}$$

দেখা যাচ্ছে যে  $K_b$  - র মান জানা থাকলে  $x$  - র মান জানা সম্ভব। যখন  $x$ -র মান খুবই ছোট  $1-x \approx 1$

$$K_b = cx^2, x = \sqrt{K_b / C}$$

$$\text{আবার যেহেতু } Kw = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} \text{ এবং } Kb = C_{B^+} \cdot C_{OH^-} / C_{BOH}, \text{ সূতরাং } K_b \text{ কে লেখা যায়}$$

$$Kh = \frac{C_{BOH} \cdot C_{H^+}}{C_{B^+}} \cdot \frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}} = \frac{Kw}{Kb} \quad (9.7)$$

$$\text{অতএব } x = \sqrt{Kw / K_b \cdot C}, \text{ এবং } C_{H^+} = C_x = \sqrt{K_w \cdot C / Kb} \quad (9.8)$$

দুই পাশে লগারিদম নিয়ে এবং (-1) দিয়ে গুণ করে পাই

$$-\log C_{H^+} = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} \log K_b.$$

কিন্তু প্রথা অনুযায়ী  $pK_w = -\log K_w$ ;  $pK_b = -\log K_b$

$pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C.$

(9.9)

উদাহরণ : 0.02(M)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  স্লবগে, 25°C উক্তায় pH এবং আয়নিক্রিয় মাত্রা ( $x$ ) কত?

$$[K_b = 1.85 \times 10^{-5} : pK_b = 4.74]$$

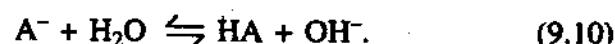
উক্তরঃ  $pK_w(25^\circ C) = 14$  ;  $C = 0.02$

$$pH = \frac{1}{2} \times 14.0 - \frac{1}{2}(4.74) - \frac{1}{2}(\log 2 \times 10^{-5}) = 5.48 \text{ (pH < 7, আসিডিয়া)}$$

$$x = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot C}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.85 \times 10^{-5} \times 0.02}} = 5 \times 10^{-3}$$

(b) মৃদু আসিড ও তীব্র ক্ষারের লবণ :

$B^+ \cdot A^-$  লবণটি  $BOH$  (তীব্র ক্ষার) ও  $HA$  (মৃদু আসিড) - এর সংযুক্তিতে তৈরী হয়েছে। অলীয় দ্রবণের লবণ ও তীব্র ক্ষার এই দুটিই সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত। তিনটি সাম্যাবস্থার কথা মনে রাখতে হবে।



$$c(1-x) \quad cx \quad cx$$



আগের মতন আমরা পাই

$$K_b = \frac{a_{OH^-} \times a_{HA}}{a_{A^-} \times a_{H_2O}} = \frac{a_{OH^-} \times a_{HA}}{a_{A^-}} \quad (a_{H_2O} = 1)$$

$$K_b = \frac{C_{OH^-} \times C_{HA}}{C_{A^-}} \cdot \frac{f_{OH^-} \times f_{HA}}{f_{A^-}}$$

আয়নীয় মাত্রার মান কম হলে  $f_{OH^-}/f_{A^-} \approx 1$ ,  $f_{HA} = 1$

$$\therefore K_b = \frac{C_{OH^-} \times C_{HA}}{C_A} \quad (9.13)$$

এই প্রবণে  $C_{OH^-} = cx$ ,  $C_{HA} = cx$ ,  $C_{A^-} = C(1-x)$

$$\text{সূতরাং } K_h = \frac{cx \cdot cx}{c(1-x)} = \frac{cx^2}{1-x}$$

যখন  $x$  খুব ছোট  $1 - x \approx 1$ , তখন

$$K_h = cx^2, x = \sqrt{K_h/c}$$

আবার যেহেতু  $K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$  এবং  $K_a = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$ , সেইহেতু

$$K_h = \frac{C_{OH^-} \cdot C_{HA}}{C_{A^-}} \cdot \frac{C_{H^+}}{C_{H^+}} = \frac{K_w}{K_a} \quad (9.14)$$

$$\therefore x = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} \quad (9.15)$$

$$C_{OH^-} = cx = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_a}}, C_{H^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}} \quad (9.16)$$

উভয় দিকে লগারিদম নিয়ে এবং (-1) দিয়ে গুণ করে পাই

$$-\log C_{H^+} = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C.$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C.} \quad (9.17)$$

**উদাহরণ :** 0.01 (M) সোডিয়াম আসিটেট প্রবণের আম্বিজেন ধনক ( $K_h$ ), আম্বিজেন মাত্রা ( $X$ ) এবং pH নির্ণয় কর।

$$(K_{acid} = 1.8 \times 10^{-5}, pK_a = 4.74).$$

$$\text{উত্তর : } \text{pH} = \frac{1}{2} \times 14.0 + \frac{1}{2} \times 4.74 + \frac{1}{2} \log 10^{-2}$$

$$= 7 + 2.37 - 1 = 8.37 \quad (\text{pH} > \%, \text{কারীয়})$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^{-10}$$

$$X = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

$$= \sqrt{\frac{5.5 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}}} = 2.35 \times 10^{-4}$$

(গ) মৃদু আসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণ

$B^+ A^-$  লবণটি  $BOH$  (মৃদু ক্ষারক) ও  $HA$  (মৃদু আসিড) -এর সংযুক্তিতে তৈরী। আন্তরিক্ষেষিত হলে উৎপন্ন ক্ষারক ও আসিড দুর্বল হওয়ায় আদৌ বিয়োজিত হয় না, কিন্তু লবণটি সম্পূর্ণ বিয়োজিত রূপে বর্তমান থাকে। এখানে চারটি সাম্যাবস্থার কথা মনে রাখতে হবে।



$$K_h = \frac{a_{BOH} \times a_{HA}}{a_{B^+} \times a_{A^-} \times a_{H_2O}}, \text{ এখানে } a_{H_2O} = 1$$

দ্রবণটি যেহেতু লভু সেইহেতু আমরা ধরে নিতে পারি অণুগুলির ও আয়নগুলির সক্রিয়তা গুণাঙ্ক প্রায় একের সমান। সূতরাং দেখা যেতে পারে

$$K_b = \frac{C_{BOH} \times C_{HA}}{C_B \times C_A} = \frac{cx \cdot cx}{C(1-x)C(1-x)} \\ = \frac{x^2}{(1-x)^2} = \left( \frac{x}{1-x} \right)^2. \quad (9.22)$$

আবার

$$Kh = \frac{C_{BOH} \cdot C_{HA}}{C_B \cdot C_A} \cdot \frac{C_{H^+}}{C_{H^+}} \cdot \frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}} \\ = \left( \frac{C_{BOH}}{C_B \cdot C_{OH^-}} \right) \left( \frac{C_{HA}}{C_{H^+} \cdot C_A} \right) (C_{H^+}, C_{OH^-}). \\ = \frac{Kw}{Kb \cdot Ka} \quad (9.23)$$

সমীকরণ (9.22) এবং (9.23) থেকে আমরা পাই

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{Kw}{Ka \cdot Kb}}$$

যদি  $x$  খুব ছোট হয় তবে  $x = \sqrt{\frac{Kw}{Ka \cdot Kb}}$  (9.24)

$C_{H^+}$  - র মান নির্ণয় করতে গেলে উৎপন্ন মৃদু আসিড  $HA^-$ -র বিয়োজনের কথা মনে রাখতে হবে।

$$Ka = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}, \quad C_{H^+} = \frac{Ka \cdot C_{HA}}{C_A}$$

$$C_{H^+} = Ka \cdot \frac{cx}{c(1-x)} = Ka \cdot \frac{x}{1-x}.$$

সমীকরণ (9.24) ব্যবহার করে পাই

$$C_{H^+} = K_a \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \quad (9.25)$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b} \quad (9.26)$$

এখানে pH কিন্তু লবণ্তির গাঢ়ত্বের ওপর মোটেই নির্ভরশীল নয়। যখন অ্যাসিড ও ক্ষারকের বিয়োজন প্রদক সমান তখন

$$K_a = K_b, pK_a = pK_b \text{ এবং } pH = \frac{1}{2} pK_w = 7.0, \text{ এবং দ্রবণটি প্রশম।}$$

যখন  $K_a > K_b; pK_a < pK_b; pH < 7.0$  দ্রবণটি আলিক ;

যখন  $K_a < K_b; pK_a > pK_b; pH > 7.0$  দ্রবণটি ক্ষারকীয়।

**উদাহরণ :**

$$K_{CH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5}; \quad K_{HCOOH} = 1.77 \times 10^{-4}$$

$$K_{HCN} = 7.2 \times 10^{-10}; \quad K_{aq-NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$$

অ্যামিনিয়াম ফরমেট মুখ্য ;  $pH = 7 + 1.88 - 2.37 = 6.51$ , আলিক

অ্যামিনিয়াম অ্যাসিটেট মুখ্য ;  $pH = 7 + 2.37 - 2.37 = 7.00$ , প্রশম

অ্যামিনিয়াম সায়ানাইড মুখ্য ;  $pH = 7 + 4.57 - 2.37 = 9.20$  ক্ষারকীয়।

(ঘ) দিক্ষারীয় অ্যাসিডের অক্তব্তা আছেন সম্বলিত মুখ্য (যেমন  $NaHCO_3$ )  $H_2CO_3$  একটি দিক্ষারীয় অ্যাসিড,  $H_2CO_3$  তার অ্যাসিড - মুখ্য ও  $Na_2CO_3$  তার প্রশম - মুখ্য। অ্যাসিড - মুখ্য  $NaHCO_3$  জলীয় মুখ্যে এইরূপ বিয়োজিত হয়

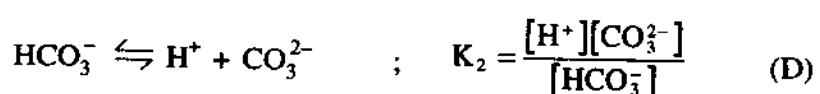
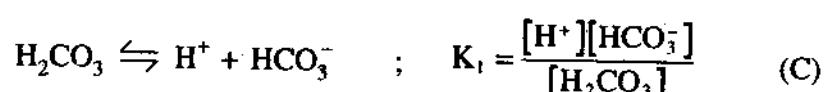


এখানে  $H^+$  এবং  $CO_3^{2-}$  আয়নের গাঢ়ত্ব সমান নয় কারণ কিছু পরিমাণ  $H^+$  আয়ন  $HCO_3^-$  আয়নের সাথে মিলিত হয়ে  $H_2CO_3$  তৈরী করে।  $H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3$ । এই প্রক্রিয়ায় যতগুলি  $H_2CO_3$  অণু

তৈরী হয়েছে ততগুলি  $H^+$  আয়ন অপসারিত হয়েছে। সূতরাং সাম্যাবস্থায় আমরা লিখতে পারি



এছাড়া কার্বলিক আসিডের দুই ধাপে বিয়োজনের ক্ষেত্রে লিখতে পারি



$H_2CO_3$  এবং  $CO_3^{2-}$ -আয়নের গাঢ় সর্বীকরণ (C) এবং (D) থেকে পাই

$$[H^+] + \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} = K_2 \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$\text{অথবা, } K_1[H^+]^2 + [HCO_3^-][H^+]^2 = K_1K_2[HCO_3^-]$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[HCO_3^-]}{K_1 + [HCO_3^-]}} \quad (E)$$

যেহেতু  $N_aHCO_3$  একটি তীব্র তড়িৎবিশেষ পদার্থ এবং এক অনু থেকে একটি  $HCO_3^-$  আয়ন বিয়োজিত হয় সূতরাং দ্বিতীয় আঙ্গবিশেষণ পর্যায় উপেক্ষা করলে পাই  $[HCO_3^-] \approx C_{salt}$ .

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C_{salt}}{K_1 + C_{salt}}} \quad (F)$$

$K_1$  - র মান  $C_{salt}$  -র চেয়ে অনেক কম,  $K_1 + C_{salt} \approx C_{salt}$

$$\text{সূতরাং } [H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_{\text{salt}}}{C_{\text{salt}}}} = \sqrt{K_1 K_2} \quad (\text{G})$$

লগারিদম নিয়ে (-1) দিয়ে গুণ করে পাই

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2} \quad (\text{H})$$

ত্রিকারীয় অ্যাসিডের অ্যাসিড-লবণ হলে, যেমন  $H_3PO_4$  -র দুটি অ্যাসিড - লবণ  $(NaH_2PO_4, Na_2HPO_4)$ , তখন

$$NaH_2PO_4 - \text{র জলীয় দ্রবণে } pH = \frac{1}{2} pK_1 + \frac{1}{2} pK_2$$

$$Na_2HPO_4 - \text{র জলীয় দ্রবণে } pH = \frac{1}{2} pK_2 + \frac{1}{2} pK_3$$

## 9.7 বাফার (ডিভরোধক)

যদি 1 লিটার জলে 1 মিলিলিটার 0.01 (M) HCl যোগ করা যায় তবে দ্রবণের pH 7.0 থেকে কমে 5.0 হয়ে যায়। কিন্তু যদি সমপরিমাণ HCl 1 লিটার অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণে যোগ করা হয় তবে pH 7.0 মানে স্থির থাকে। কোনো দ্রবণের এই প্রতিরোধ ক্ষমতা যাতে করে কম পরিমাণ অ্যাসিড বা ক্ষারক যোগ করলেও দ্রবণের  $H^+$  আয়ন গাঢ়ত্ব স্থির থাকে —একে বলা হয় ডিভরোধী ক্ষমতা বা buffer action। যে সকল দ্রবণের এই ক্ষমতা আছে তাদের বলা হয় ডিভরোধী দ্রবণ (buffer solution) বা ডিভরোধক (buffer)। বাফার দ্রবণের কিছু অতিরিক্ত অ্যাসিড গ্রাহীতা বা ক্ষারকীয়তা থাকে (reserve acidity or alkalinity)।

বাফার দ্রবণের প্রধান উপাদান একটি মৃদু অ্যাসিড (অথবা মৃদু ক্ষারক) ও তার লবণ। এছাড়া, বহুকারীয় অ্যাসিডের বিভিন্ন অ্যাসিড-লবণের দ্রবণও বাফার হিসাবে কাজ করে। ধরা যাক অ্যাসিটিক অ্যাসিড ও সোডিয়াম অ্যাসিটেটের মিশ্রণের একটি দ্রবণ আছে। যদি কম পরিমাণ  $H^+$  আয়ন (তীব্র অ্যাসিড থেকে) যোগ করা হয় তবে অ্যাসিটেট আয়ন ( $CH_3COO^-$ )  $H^+$ -র সঙ্গে যোগ হয়ে স্বল্পবিয়োজিত অ্যাসিটিক অ্যাসিড তৈরী করে ফলে দ্রবণে মুক্ত  $H^+$ -র গাঢ়ত্ব কমে যায়।  $H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$ । আবার  $OH^-$  আয়ন যোগ করলে সেটি দ্রবণে অবস্থিত  $CH_3COOH$ -র সাথে বিজ্ঞিয়া করে  $CH_3COO^-$  আয়ন উৎপন্ন করে, ফলে দ্রবণে মুক্ত  $OH^-$  আর থাকেনা প্রায়।  $CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$  অর্থাৎ বাইরে থেকে  $H^+$  বা

$\text{OH}^-$  আয়ন যোগ করলে কখনই দ্রবণে  $\text{H}^+$  বা  $\text{OH}^-$  আয়নের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন হয় না। এটাই বাফার ক্রিয়া।

ধরা যাক, একটি বাফার দ্রবণ আছে যার অ্যাসিড (HA) - র গাঢ়ত্ব  $C_a$  এবং লবণের গাঢ়ত্ব  $C_s$ , এবং  $\text{H}^+$  আয়নের গাঢ়ত্ব  $C_{\text{H}^+}$ । তাহলে অবিশ্লেষিত অ্যাসিডের মাত্রা  $C_a = C_{\text{H}^+}$ । যেহেতু দ্রবণটি তড়িৎনিরপেক্ষ এবং লবণটি সম্পূর্ণ বিশ্লেষিত তখন খণ্ডক আয়নের মাত্রা  $C_{\text{A}^-} = C_s + C_{\text{H}^+}$

$$\text{যেহেতু } K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}, \text{ সূতরাং } C_{\text{H}^+} = K_a \cdot \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}$$

$$C_{\text{H}^+} = K_a \frac{C_s - C_{\text{H}^+}}{C_s + C_{\text{H}^+}} \quad (9.27)$$

এই দ্বিতীয় সমীকরণ সমাধান করলে আমরা বাফারের  $C_{\text{H}^+}$  - র মান নির্ধারণ করতে পারি। এখানে যেহেতু আসিডটি মৃদু এবং লবণ ধাকার ফলে বিয়োজন অনেকাংশে ব্যাহত হয় সূতরাং  $C_{\text{H}^+}$  - র মান  $C_a$  বা  $C_s$  - র চেয়ে অনেক কম।

$$\text{সূতরাং } C_{\text{H}^+} = K_a \cdot \frac{C_s}{C_s} = K_a \cdot \frac{C_{\text{acid}}}{C_{\text{salt}}}$$

$$\therefore \text{pH} = pK_a + \log \frac{C_{\text{salt}}}{C_{\text{acid}}} \quad (9.28)$$

এই সমীকরণের নাম Henderson - Hasselbach বা শুই হেন্ডেরসন (হেন্ডারসন) সমীকরণ। এতে দেখা যায় যে বাফারের pH নির্ণয়িত হয় অ্যাসিড ও লবণের গাঢ়ত্বে অনুপাতের ওপর এবং মৃদু অ্যাসিডের আয়নীয় প্রবক্তব্যের ওপর। বাফার মুখ্যে জল মিশিয়ে যদি লালু করা হয় তবে অ্যাসিড ও লবণের গাঢ়ত্বের অনুপাতে কোনো পার্থক্য হবে না ও pH একই থাকবে। ইহা বাফারের একটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ ধর্ম। যদি একটি মৃদু ক্ষারক ও তার লবণ মিশিয়ে বাফার তৈরী করা হয় তবে অনুরূপভাবে আমরা পাই  $C_{\text{OH}^-} = K_b \cdot (C_{\text{base}} / C_{\text{salt}})$

$$\text{অর্থাৎ } \text{pOH} = pK_b + \log \frac{C_{\text{salt}}}{C_{\text{base}}} \quad (9.29)$$

pH নির্ধারণ করতে হলে আমরা ব্যবহার করবো  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pKw}$ ।

একটি মৃদু - অ্যাসিড - লবণ বাফারের উভরোধন ক্ষমতা (buffering capacity) সবচেয়ে বেশী হবে যখন অ্যাসিড ও লবণের মাত্রা সমান এবং তখন  $pH = pKa$ । যেমন অ্যাসিটিক অ্যাসিড ও সোডিয়াম অ্যাসিটেট বাফারের ক্ষমতা সর্বাধিক যখন লবণ ও অ্যাসিডের মাত্রা সমান ; তখন  $pH$  - র মান  $pKa$  সমান অর্থাৎ 4.74. ( $Ka = 1.82 \times 10^{-5}$ ) ।

প্রমাণ : ধরা যাক বাফার ক্ষমতা  $\beta$  রূপে চিহ্নিত করা হলো।  $\beta$  - র সংজ্ঞা এইরূপ : যে পরিমাণ তীব্র ক্ষারক যোগ করলে দ্রবণে  $pH$  পরিবর্তন এক একক হয় তাকেই উক্ত দ্রবণের বাফার ক্ষমতা বলে। গণিতের ভাষায়  $\beta = db / d(pH)$ ; যেখানে  $db$  পরিমাণ ক্ষারক যোগ করলে  $d(pH)$  একক  $pH$  - র পরিবর্তন হয়। লক্ষণীয়  $db$  ধনাত্মক হলে  $d(PH)$  ধনাত্মক সূতরাং  $\beta$  - একটি ধনাত্মক রাশি।

ধরি একটি মৃদু অ্যাসিড তার লবণের বাফার নিম্নরূপে তৈরী হলো :  $b$  মাত্রার অ্যাসিডের সঙ্গে  $b$  মাত্রার ক্ষার (alkali) মিশানো হলে যেখানে  $a > b$ । অ্যাসিড ও ক্ষার মিলে লবণ উৎপন্ন হয়। লবণের মাত্রা  $C_s = b$  এবং মুক্ত অ্যাসিডের মাত্রা  $C_a = a - b$ । হেন্ডারসন সমীকরণ থেকে পাই

$$pH = pKa + \log \frac{C_s}{C_a} = pKa + \frac{1}{2.303} \ln \frac{b}{a-b}$$

$$\frac{d(pH)}{db} = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{a}{b(a-b)}$$

$$\therefore \frac{db}{d(pH)} = 2.303 \cdot \frac{b(a-b)}{a} = \beta$$

$$\beta = 2.303 \frac{ab - b^2}{a} \quad \therefore \frac{d\beta}{db} = \frac{2.303}{a}(a - 2b) \quad (9.30)$$

যখন  $b = a/2$ ,  $d\beta / db = 0$ । সূতরাং তখন  $\beta$  - র মান সর্বাধিক বা সর্বনিম্ন।

$$\text{আবার } \frac{d^2\beta}{db^2} = \frac{-2.303 \times 2}{a} \quad (9.31)$$

এটি একটি কণাত্মক মান সূতরাং গণিতের নিয়মসূচারে  $\beta$  - র মান সর্বাধিক (maximum)। বলা যায় অর্থগ্রহণ অবস্থায় যখন  $C_{acid} = C_{salt}$ , [ অ্যাসিড ] [ লবণ ] তখন  $\beta$  - র মান সর্বাধিক এবং তখন  $pH = pKa$ ।

$$\beta = 2.303 \quad \frac{a \cdot a / 2 - (a / 2)^2}{a} = 2.303 \left( \frac{a}{4} \right) \quad (9.32)$$

প্রথমে যত গাঢ় মৃদু - অ্যাসিড নেওয়া হবে ( $\beta$  - র মান বেশী তখন  $\beta$  - র মান তত বেশী হবে। যদি [অ্যাসিড] : [লবণ] অনুপাতের পরিবর্তন করা হয় তবে বাফারের pH বদলে যাবে (সঙ্গে  $\beta$ -ও) তবে pH -র মান  $pK_a$  থেকে খুব দূরে যাবে না। যদি [অ্যাসিড] : [লবণ] = 1:4 হয় তবে  $pH = pK_a + \log 4 = pK_a + 0.60$ । কিন্তু যদি [অ্যাসিড] : [লবণ] অনুপাত 4 : 1 হয় তবে  $pH = pK_a + \log (1/4) = pK_a - 0.60$ ।

দেখা যায় ব্যবহারিক ক্ষেত্রে [অ্যাসিড] : [লবণ] -এর অনুপাত 10 : 1 থেকে 1 : 10 - র মধ্যে থাকব বাস্তুনীয়, নয়তো বাফার ক্ষমতা খুবই কমে যায়। সুতরাং বাফারের কার্যকরী ক্ষমতায় pH -র মান  $pK_a \pm 1$  - র মধ্যেই থাকবে। এই নিয়মানুসারে  $CH_3COOH$  ও  $CH_3COONa$  বাফারের কার্যকরী pH সীমা ( $pK_a = 4.74$ )  $4.74 + 1$  থেকে  $4.74 - 1$  পর্যন্ত অর্থাৎ  $5.74 - 3.74$ ।।

বাফার দ্রবণের pH আলোচনা করতে গিয়ে আমরা দ্রবণের গাঢ়ত্ব ব্যবহার করেছি, সক্রিয়তা (activity) নয়। কিন্তু যখন সঠিক মান (accurate value) দরকার তখন নিম্নলিখিত পদ্ধতিতে অগ্রসর হতে হবে।

$$a_{H^+} = K_a \cdot \frac{a_{HA}}{a_{A^-}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{a_{salt}}{a_{acid}}. \quad ; [f = \text{সক্রিয়তা গুণাক্ষ}]$$

$$= pK_a + \log \frac{C_{salt}}{C_{acid}} + \log \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} \quad (9.33)$$

যখন দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা কম তখন মৃদু অ্যাসিডের  $f_{HA} = 1$

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{C_{salt}}{C_{acid}} + \log f_{A^-} \quad (9.34)$$

ডিবাই - ছক্কেল নীতি প্রয়োগ করে পাই (জল, 25°C)

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{salt}}{C_{acid}} - 0.509 Z_A^2 \sqrt{\mu} \quad (9.35)$$

[ $Z_A$  = অ্যাসিড আয়নের যোজ্যতা = 1, এখানে,

$\mu$  = দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা]

## ব্যবহার :

রসায়নগারে বাফারের ব্যবহার বহুল ও বিচির। রাসায়নিক বিশ্লেষণে বিভিন্ন অধিক্ষেপণ বিক্রিয়া করা হয় নির্দিষ্ট pH - সীমায় যার জন্ম প্রয়োজন বাফারের — যেমন ফসফেট পৃথকীকরণ। কৰ্মাপী বিশ্লেষণে (colorimetric analysis) বাফারের প্রয়োজন ; তেমনই প্রয়োজন কাচ - তড়িৎদ্বার (glass electrode) ও অন্যান্য তড়িৎবিভিন্ন পরিমাপনে। রসায়ন শিল্পে এমন বহু ক্রিয়া আছে যেখানে pH - নিয়ন্ত্রণ অত্যন্ত জরুরী যেমন — ধাতুর তড়িৎলেপন, চামড়ার ট্যানিং, কোহল প্রস্তুতি, কাগজ, কেক ও পাউরেটি তৈরি, ইত্যাদি। একজন সুস্থ, স্বাভাবিক মানুষের রক্তের pH প্রায় 7.4 - র কাছাকাছি। এরফলে মানুষের রক্তে যখন বিভিন্ন তরল ঔষধাদি প্রয়োগ করা দরকার হয় তখন বাফারীকরণ অত্যন্ত জরুরী। মৃত্তিকা রসায়নে বাফার দ্রবণের বহু প্রয়োজন রয়েছে।

রসায়নগারে ব্যবহৃত কয়েকটি বাফারের নমুনা দেওয়া হল :—

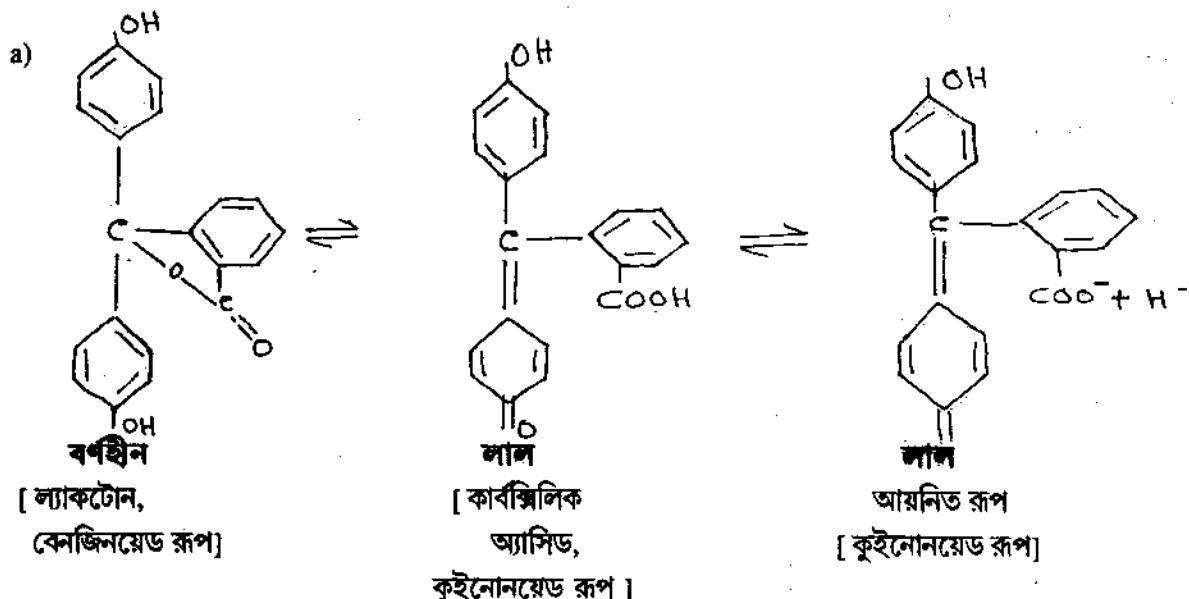
বাফার দ্রবণ	pH - সীমা
1. থ্যালিক আসিড ও পটাশিয়াম থ্যালেট	2.2 – 3.8
2. আসিটিক আসিড ও সোডিয়াম আসিটেট	3.7 – 5.6
3. পটাশিয়াম হাইড্রোজেন থ্যালেট ও ডাইপটাশিয়াম থ্যালেট	4.0 – 6.2
4. সেডিয়াম ডাইহাইড্রোজেন ফসফেট ও ডাইসোডিয়াম হাইড্রোজেন ফসফেট	5.9 – 8.0
5. বোরিক আসিড ও বোরাক্স	6.8 – 9.2
6. বোরাক্স ও কষ্টিক সোড়	9.2 – 11.0

## 9.8 নির্দেশক

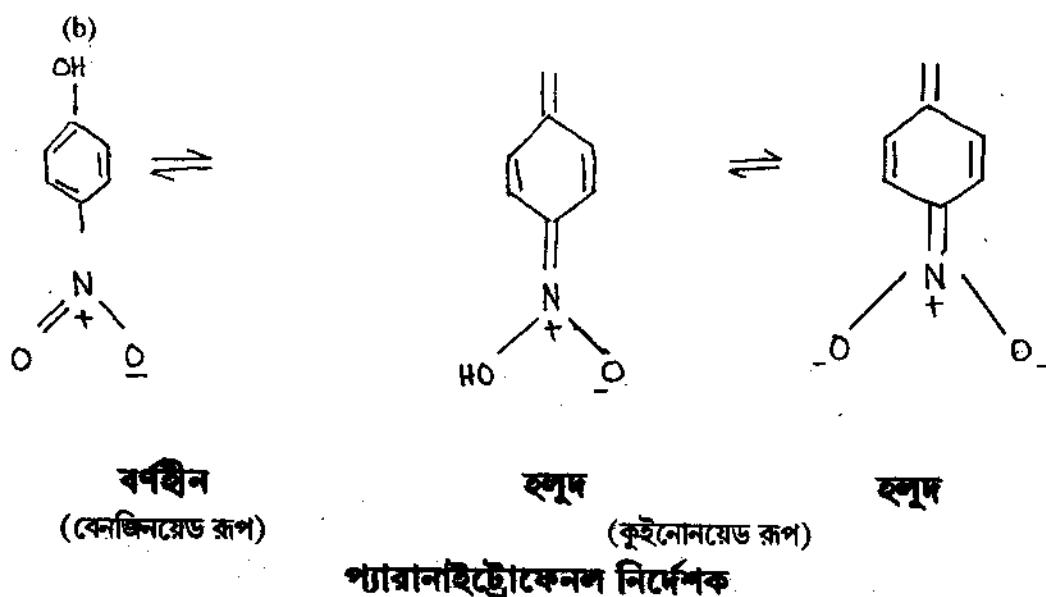
আসিড - ক্ষারক বা প্রশমন নির্দেশক হচ্ছে এমন সমস্ত পদার্থ যা বিভিন্ন রং প্রদর্শন করে দ্রবণের pH, বা হাইড্রোজেন আয়ন মাত্রা, অনুধায়ী। কোনো দ্রবণে সামান্য পরিমাণ নির্দেশক যোগ করলে তার pH - সম্বন্ধে ধারণা করা সম্ভব। অধিকষ্ঠ, আসিড - ক্ষার টাইট্রেশনের সময় নির্দেশক উপস্থিত থাকলে প্রশমন বিন্দু নিরূপণ করা সম্ভব। বেশির ভাগ নির্দেশকেই একটি আসিড রং আছে কম pH - এ এবং ক্ষারীয় রং আছে বেশী pH সীমায়। বিভিন্ন নির্দেশক ব্যবহার করলে এই রং - পরিবর্তন ঘটে ভিন্ন - ভিন্ন pH - এ। একটি বিশেষ আসিড - ক্ষার টাইট্রেশনে আমরা প্রয়োজন মতো নির্দেশক বেছে নিতে পারি যেটি প্রশমন বিন্দুতে (বা তার খুব কাছাকাছি) রং পরিবর্তন করে। নির্দেশকের রাসায়নিক চরিত্র এইরূপ : হয় তারা দুর্বল জৈব আসিড অথবা দুর্বল জৈব ক্ষারক ; এবং তারা একে অপরের tautomer বা সচল সমাবয়। এদের মধ্যে একটি সচল - সমাবয় তড়িৎ - অবিশ্লেষ্য

এবং সেটি আয়নিত হয় না কিন্তু অপরাটি তড়িৎবিপ্লব্য এবং আয়ন তৈরী করে। দুটি সচল - সমাবয়বের রং সম্পূর্ণ  
ভিন্ন। যে সচল সমাবয়ব থেকে আয়ন তৈরী হয় সেই অণু ও আয়নের রং একই।

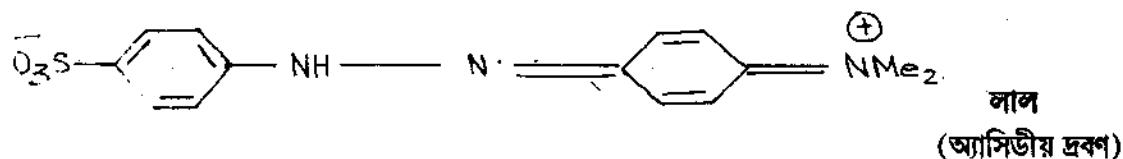
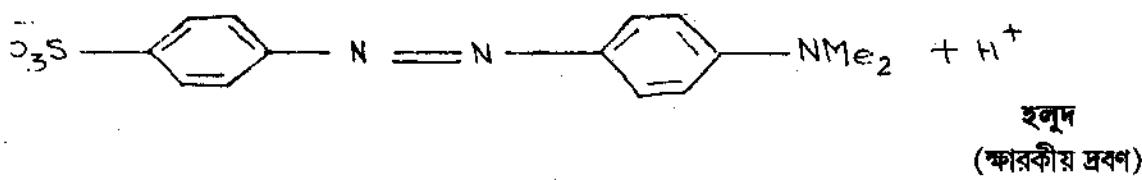
বহুল প্রচলিত এক অ্যাসিড - ক্ষারক নির্দেশ হচ্ছে ফিলথ্যালিন — তার জলীয় প্রবাগে অণু ও আয়নের  
উপস্থিতি নিম্নরূপ :



### ফিলথ্যালিন

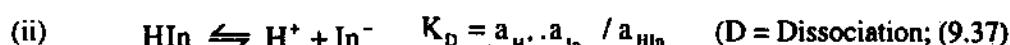


(C)



### মিথাইল অরেঞ্জ নির্দেশক

ফিলথ্যালিনের মতো একটি অ্যাসিড - ক্ষারক নির্দেশক উদাহরণ হিসাবে ধরা যাক। ধরি  $\text{HIn}'$  হচ্ছে আয়নিত - হয় না এমন সচল - সমাবয় এবং  $\text{HIn}$  হচ্ছে আয়নিত হয় এমন সচল সমাবয় এবং  $\text{In}^-$  হচ্ছে নির্দেশকের আয়নটি।  $\text{HIn}'$  এবং  $\text{In}^-$  - র রং একই কিন্তু  $\text{HIn}'$  - র রং আলাদা। জলীয় দ্রবণে দুইটি সাম্যাবস্থা বিরাজমান



অ্যাসিড দ্রবণে বিয়োজন খুবই কম হয় এবং সমস্ত পরিমাণ নির্দেশক - ই অবিয়োজিত রূপে থাকে, অর্থাৎ  $\text{HIn}'$  এবং  $\text{HIn}$  রূপে বাদের রং একে অপরের থেকে আলাদা। নির্দেশক হিসাবে এর ব্যবহার তখনি সার্থক যখন সমীকরণ (9.36) - এর  $K_t$  - র মান ছোট, অর্থাৎ সমস্ত নির্দেশকই  $\text{HIn}'$  রূপে অবস্থান করে এবং একটি মাত্র রং - র প্রাধান্য থাকে। (9.36) এবং (9.37) সমীকরণগুটি গুণ করে পাই :

$$K_t \cdot K_D = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{In}^-}}{a_{\text{HIn}'}} = K_{in} \quad (\text{in} = \text{indicator}) \quad (9.38)$$

এখানে  $K_{in}$  হচ্ছে নির্দেশক প্রবর্ক (Indicator Constant)।

এই আলোচনায় ধরা ইয়েছে যে  $HIn^-$  - র গাঢ়ত্ব (ও সক্রিয়তা) খুবই সামান্য এবং  $a_{HIn^-}$  হচ্ছে অ-আয়নিত অ্যাসিড  $HIn^-$  - র সক্রিয়তা। আম্লিক দ্রবণে যে রং দেখা যাবে সেটি  $HIn^-$  - র রং। ক্ষারকীয় দ্রবণে,  $H^+$  আয়ন  $H_2O$  তে রূপান্তরিত হবে এবং নির্দেশকটি  $In^-$  হিসাবেই বর্তমান থাকবে। সুতরাং নির্দেশকটি তার ক্ষারীয় রং প্রদর্শন করবে।

সমীকরণ (9.38) থেকে পাই

$$a_{H^+} = K_{in} \cdot \frac{a_{HIn^-}}{a_{In^-}} \quad (9.39)$$

$$\text{অথবা } a_{H^+} = K_{in} \cdot \frac{C_{HIn^-}}{C_{In^-}} \cdot \frac{f_{HIn^-}}{f_{In^-}} \quad (9.40)$$

$$\text{সুতরাং } pH = pK_{in} + \log \frac{C_{In^-}}{C_{HIn^-}} + \log f_{In^-} \quad (f_{HIn^-} = 1)$$

$\log f_{In^-}$  - র মান ডিবাই - হকেল তত্ত্বথেকে নির্ধারণ করা সম্ভব তবে বেশীর ভাগ ক্ষেত্রেই এটি খুব নগণ এবং একে অগ্রহ্য করা যেতে পারে।

$$\text{অতএব } pH = pK_{in} + \log \frac{C_{In^-}}{C_{HIn^-}} \quad (9.41)$$

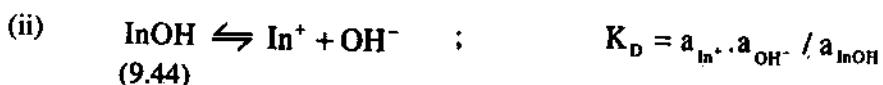
$$pH = pK_{in} + \log \frac{\frac{C}{\text{আয়নিত রূপ ; ক্ষারীয় রং}}{\frac{C}{\text{অনায়নিত রূপ ; অ্যাসিডীয় রং}}} \quad (9.42)$$

একটি নির্দিষ্ট  $pH$  - এ নির্দেশকটির আয়নিত রূপ ও অ-আয়নিত রূপ, এই দুই রূপই, এক বিশেষ অনুপাতে বর্তমান থাকে। যখন একটি রং অন্যটি অপেক্ষা প্রাধান্য পায় তার প্রভাব বেশী হয় এবং মানবের চোখ সেই রং কে চিহ্নিত করতে পারে। দেখা গেছে যে আম্লিক রং, যেটি প্রধানতঃ  $HIn^-$  - র রং, আমাদের চোখে পৃথকভাবে সনাক্তকরণ হয় যখন  $C_{HIn^-}/C_{In^-} \geq 10$ , অর্থাৎ  $pH = pK_{in} - 1$ , তেমন-ই ক্ষারীয় রং পৃথকভাবে চোখে পড়ে যখন  $C_{In^-}/C_{HIn^-} \geq 10$ ; অর্থাৎ  $pH = pK_{in} + 1$ ।  $pK_{in} - 1$  এবং  $pK_{in} + 1$  - এই দুটি  $pH$  -

র মধ্যবর্তী pH - এ আমরা ওই দুই রং - এর মিশ্রণ দেখি। এই ঘটনাটি ঘটে যখন আমরা অ্যাসিডকে নির্দেশকের উপস্থিতিতে ক্ষারের সঙ্গে টাইট্রেশন করি।  $pK_{in} \pm 1$  এই দুই pH এককের মধ্যে আমরা রং-পরিবর্তন লক্ষ্য করি, সূতরাং বলা যেতে পারে যে নির্দেশকের ব্যবহারিক প্রসার  $pK_{in} \pm 1$ ।

ফিলথ্যালিন - র  $pK_{in}$  - র মান 9.6, সূতরাং রং পরিবর্তন ঘটবে যখন pH 8.6 থেকে 10.6 অবধি বদলায়। লক্ষণীয় বিষয় এই যে pH 8.6 থেকে যতই কম হোক না কেন সব সময় আলিক রং দেখতে পাওয়া যাবে এবং 10.6 থেকে pH যতই বেশী হোক না কেন সবসময় ক্ষারীয় রং দেখা যাবে। অনুরূপভাবে তিথাইল রেড - এর  $pK_{in}$  5.1 সূতরাং রং - পরিবর্তনের pH সীমা 4.1 থেকে 6.1।

যে সমস্ত নির্দেশক দুর্বল ক্ষারক সেখানে সচল - সমাবয়ে  $In'OH$  এবং  $InOH$  এবং সাম্যাবস্থায়



$InOH$  এবং  $In^+$  - র রং একই কিন্তু  $In'OH$  - র রং আলাদা। নির্দেশক হিসাবে সফল হতে গেলে  $K_i$  - কে কুঠ হতে হবে এবং অ - আয়নিত রূপ হবে মুখ্যত  $In'OH$ । আগের মত আমরা পাই

$$K_{in} = \frac{a_{In^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{In'OH}} \quad (9.45)$$

$$a_{OH^-} = K_{in} \frac{a_{In'OH}}{a_{In^+}} \quad (9.46)$$

$$a_{H^+} = \frac{Kw}{a_{OH^-}} = \frac{Kw}{K_{in} \cdot a_{In'OH}} \quad (9.47)$$

$$\approx \bar{K} \cdot \frac{C_{In^+}}{C_{In'OH}} \quad (\text{ধৰা হল সক্রিয়তা গুণাঙ্কের মান এক একক}) \quad (9.48)$$

$$\text{এখানে } \bar{K} = Kw / K_{in} \quad (9.49)$$

$$\text{সূত্রাং } \text{pH} = \text{p}\bar{K} + \log \frac{C_{\text{In-OH}}}{C_{\text{In}}} \quad (9.50)$$

নিচে, রসায়নগারে ব্যবহৃত কিছু নির্দেশক ও তাদের pH - প্রসার দেওয়া হলো একটি সারণীর আকারে। উপরের pH - প্রসারের যে মান দেওয়া হলো তা পরীক্ষলক সীমা এবং সেটি  $\text{pK}_{\text{in}} \pm 1$  - র থেকে অনেক ক্ষেত্রেই অল্পাদা।

#### সারণী ১ : অ্যাসিড - স্কারক নির্দেশক

নির্দেশক	$\text{pK}_{\text{in}}$	১ং - পরিষর্তন অ্যাসিড - স্কার	pH - প্রসার
1. ওড়োফেলন ব্রু	4.0	হলুদ - নীল	2.8 - 4.6
2. মিথাইল অরেঞ্জ	3.7	লাল - হলুদ	3.1 - 4.4
3. ওড়ো ক্রেসল গ্রীণ	4.7	হলুদ - নীল	3.8 - 5.4
4. মিথাইল রেড	5.1	লাল - হলুদ	4.2 - 6.3
5. ক্লোরো ফেনল রেড	6.0	হলুদ - লাল	4.8 - 6.4
6. প্যারানাইট্রাফেনল	7.1	বাণিজ - হলুদ	5.6 - 7.6
7. ওড়ো ক্রেসল পার্পেল	6.3	হলুদ - বেগুনীলাল	5.2 - 6.8
8. ওড়ো থাইমল ব্রু	7.0	হলুদ - নীল	6.0 - 7.6
9. ফেনল রেড	7.9	হলুদ - লাল	6.8 - 8.4
10. ক্রেসল রেড (স্কারক)	8.3	হলুদ - লাল	7.2 - 8.8
11. থাইমল ব্রু (স্কারক)	8.9	হলুদ - নীল	8.2 - 9.6
12. ফিল থ্যালিন	9.6	বাণিজ - লাল	8.3 - 10.0
13. থাইমল থ্যালিন	9.2	বাণিজ - নীল	8.3 - 10.5

## 9.9 নির্দেশক নির্বাচন

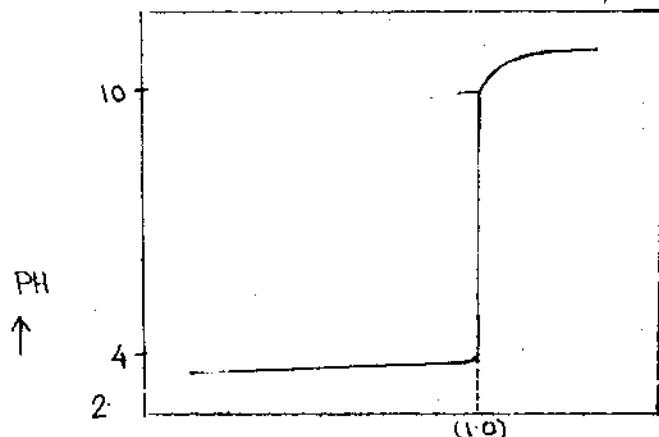
যখন তুল্যাংক পরিমাণ তীব্র আসিড (যেমন HCl) ও তীব্র ক্ষার (যেমন NaOH) মেশানো হলে মিশ্রিত লবণের pH হবে 7.0। এই টাইট্রেশনে সমতা বিন্দু (equivalence point) - র কাছে মাত্র চার ফেটায় (0.2 ml) pH - র পরিবর্তন ঘটে 4.0 থেকে, 7 পেরিয়ে, 10.0 পর্যন্ত। সুতরাং বেশীর ভাগ নির্দেশকই ব্যবহার করা যেতে পারে। অপরদিকে একটি মৃদু আসিডে যদি তুল্যাংক পরিমাণ তীব্র ক্ষার যোগ করা যায় তবে সমতা বিন্দুতে লবণের আপ্রবিক্লেশণের ফলে pH মাত্রা 7.0 - র অনেক ওপরে হয়। সুতরাং মৃদু আসিড ও তীব্র ক্ষারের টাইট্রেশনে সেই সমস্ত নির্দেশক ব্যবহার করতে হবে যাদের রং - পরিবর্তন বেশী pH সীমায় হয় যেমন ফিল ব্যালিন ও থাইমল রু। অপরদিকে, তীব্র আসিড (HCl) ও মৃদু ক্ষার ( $\text{NH}_3\text{OH}$ ) টাইট্রেশনে উৎপন্ন লবণের আপ্রবিক্লেশণের ফলে pH দাঁড়ায় 7 - র কমে, অর্থাৎ আপ্রিক সীমায়। এক্ষেত্রে ব্যবহৃত্য নির্দেশক হলো মিথাইল অরেঞ্জ বা মিথাইল রেড যাদের রং-এর পরিবর্তন ঘটে ওই pH সীমায়। দুর্বল ক্ষার ও দুর্বল আসিডের টাইট্রেশনে কোনো নির্দেশকই ভালো কাজ করে না।

আসিড - ক্ষার টাইট্রেশনের সময় কিভাবে pH - র পরিবর্তন ঘটে তার একটি উদাহরণ দেওয়া যাক। ধরি 100 ml 0.1 (N) HCl - র সঙ্গে 0.1 (N) NaOH - র টাইট্রেশন হচ্ছে। HCl একটি তীব্র আসিড, জলীয় লবণে সম্পূর্ণ বিয়োজিত এবং HCl - র সক্রিয়তা ও গাঢ়ত্ব সমান ধরে নিয়ে আমরা বলতে পারি যে টাইট্রেশন চলাকালীন কোনো এক মূল্যে  $\text{H}^+$  আয়নের গাঢ়ত্ব HCl - র অপ্রশমিত গাঢ়ত্বের সমান। pH - র মান নিম্নলিখিত ভাবে পরিমাপ করা যায়।

NaOH	% HCl	$C_{\text{H}^+}$	pH
যোগ করা হচ্ছে (ml.)	অপ্রশমিত		
0	100	$10^{-1}$	1.0
50	50	$0.333 \times 10^{-1}$	1.48
99.9	0.1	$0.5 \times 10^{-4}$	4.30
100	0	$10^{-7}$	7.0
100.1	অতিরিক্ত ক্ষার	$2 \times 10^{-10}$	9.70

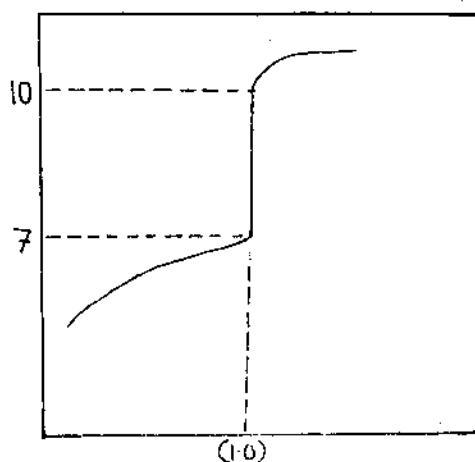
এখানে দেখা যাচ্ছে যখন 0.1 ml NaOH বাকি আছে সমতা বিন্দুতে পৌছেতে তখন pH 4.30, আর মাত্র

0.2 ml (4 ফেটা) যোগ করলেই pH - র মান লাফিয়ে পৌছে যায় 9.70। এই পরিবর্তনের হার নিচের ছবিতে আরো ভালো ব্যবহার কুটে ওঠে।

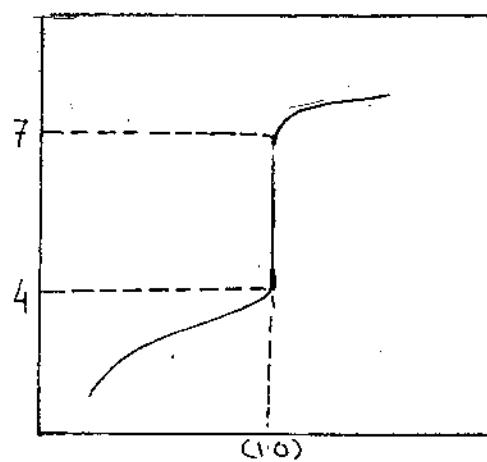


(ক) 0.1 (N) NaOH কাম 0.1 (N) HCl

→ প্রতি তুল্যাংক HCl - র সাথে কত তুল্যাংক NaOH যোগ করা হয়েছে।



(খ) 0.1(N) NaOH কাম  
0.1 (N) AcOH  
প্রতি তুল্যাংক AcOH - র সঙ্গে  
কত তুল্যাংক NaOH যোগ  
করা হয়েছে।



(গ) 0.1 (N) NH<sub>4</sub>OH কাম  
0.1 (N) HCl  
প্রতি তুল্যাংক HCl - র সঙ্গে  
কত তুল্যাংক NH<sub>4</sub>OH যোগ  
করা হয়েছে।

HCl - র পরিবর্তে 0.1 (N) CH<sub>3</sub>COOH ব্যবহার করলে টাইট্রেশন লেখচিত্র (খ) পাওয়া যায়। যেহেতু উৎপন্ন লবণ CH<sub>3</sub>COONa আঙ্গুলিয়ের হয়ে বিরাজ করে তাই সমস্তা বিস্তৃতে pH - র মান পরিবর্তন হয় 7.0

থেকে 10.0 অবধি। সমতা বিন্দুর আগে বিভিন্ন পর্যায় pH - র মান নির্ধারণ করতে Henderson সমীকরণ ব্যবহার করতে হবে। কারণ, তখন বাফার দ্রবণ তৈরী হয় ( $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COONa}$ )। সঠিক সমতা বিন্দু নিরূপণ করতে হলে এই টাইট্রেশনে যেলালফ্থ্যালিন নির্দেশক ব্যবহার করা উচিত কারণ তার বৎ পরিবর্তন ঘটে pH 9.0 - র কাছাকাছি।

যদি 0.1 (N) HCl কে  $\text{NH}_4\text{OH}$  দিয়ে টাইট্রেশন করা হয় তবে দেখা যাবে সমতা বিন্দুর কাছে pH - র মান ইঠাং ৪ থেকে ৭ গিয়ে পৌছেয়। মিথাইল অরেঞ্জ এই টাইট্রেশনে এক আদর্শ নির্দেশক। সমতা বিন্দুর পর দ্রবণটি বাফার হিসাবে কাজ করে ( $\text{NH}_4\text{OH}, \text{NH}_4\text{Cl}$ )।

### 9.10 বর্ণাপী বিশ্লেষণ দ্বারা কোনো দ্রবণের pH নির্ধারণ

ধরা যাক কোনো দ্রবণ দেওয়া আছে যার pH নির্ধারণ করতে হবে। প্রথমে দ্রবণটির pH - এর স্তুল মান নির্ণয় করতে হবে। এটি করা যায় B. D. H Universal Indicator ব্যবহার করে। এটি বিভিন্ন নির্দেশকের স্থির মাত্রার মিশ্রণ। যদি প্রদত্ত দ্রবণে কয়েক ফেটা B. D. H. Universal Indicator যোগ করা হয় তবে একটি বিশেষ রং আবির্ভূত হয়। এই রং তখন মেলানো হয় প্রামাণ্য (standard) রঙের তালিকার সঙ্গে (যেটি B. D. H Universal Indicator - র সঙ্গে সরবরাহ করা হয়)। রং মিলিয়ে দ্রবণটির আনুমানিক pH নির্ণয় করা হয়।

ধরা যাক দ্রবণটির pH পাওয়া গেল প্রায় ৫.৬ - র কাছাকাছি। তখন এক শ্রেণীর বাফার দ্রবণ তৈরী করা হল যাদের পরম্পরারে pH - র পার্থক্য 0.2 একক এবং শুরু হচ্ছে ৩.৭, শেষ হচ্ছে ৫.০ - এ। এই বাপারে  $\text{CH}_3\text{COOH}$  —  $\text{CH}_3\text{COONa}$  বাফার উপযোগী। নির্দেশক হিসাবে ব্যবহার করতে হবে ত্রোমো ক্রেসল গ্রীণ। দশটি পরিষ্কার ও একই মাপের টেস্ট - টিউব নেওয়া হল এবং প্রত্যেকটিতে এই বিভিন্ন বাফার দ্রবণ 10 ml যোগ করা হল, সেই সঙ্গে 0.2 ml নির্দেশক দ্রবণ। এই বাফার দ্রবণগুলির রং ভিন্ন হবে — অ্যাসিড রং ও ক্ষারীয় রং - এর বিভিন্ন মিশ্রণ।

অন্য একটি পরিষ্কার ও সমান মাপের টেষ্ট টিউবে 10 ml প্রদত্ত দ্রবণ নেওয়া হল, সঙ্গে 0.2 ml নির্দেশক দ্রবণ। যে রং তৈরী হলো সোটি অন্য টেষ্ট - টিউবের রং - এর সঙ্গে, চোখের সাহায্যে, মেলানো হলো। যে টেষ্ট টিউবের রং পুরোপুরি মিলে গেলো — সেই বাফার দ্রবণটির pH এবং প্রদত্ত দ্রবণের pH একই। আরো সূক্ষ্মভাবে বিচার করতে গেলে এমন বাফার দ্রবণের শ্রেণী তৈরী করতে হবে যার pH - অন্তর আরো কম যেমন 0.1। যদি এমন হয় যে প্রদত্ত দ্রবণটির রং দুটি (পরপর) টেষ্ট টিউবে বাখা বাফার দ্রবণের রং - এর মাঝামাঝি তরঙ্গ ওই দুটি pH - র অর্থবর্তী pH - র এক শ্রেণীর বাফার দ্রবণ তৈরী করতে হবে যার অন্তর 0.02 pH একক। (বলাই বাহল্য যে বিভিন্ন pH - র বাফার তৈরি করতে Henderson সমীকরণ ব্যবহার হয়) এই শ্রেণীর মধ্যে যে বাফার দ্রবণের সঙ্গে প্রদত্ত দ্রবণের রং মিলবে সোটি-ই তার pH এবং প্রদত্ত দ্রবণের pH সমান।

## 9.11 সারাংশ

- লাউয়ী - ভ্রনস্টেড - এর প্রোটিন বিনিময় নীতি অনুযায়ী যে রাসায়নিক পদার্থ সমূহ প্রোটিন দিতে পারে তারা অ্যাসিড ; যারা প্রোটিন নিতে পারে তারা ক্ষারক। অ্যাসিড - ক্ষারক প্রোটিন দ্বারা সম্পর্কিত হয় অনুবন্ধী - যুগ্ম গঠন করে।
- অ্যাসিড ও ক্ষারকের আয়ননে দ্রাবকের প্রভাব আছে। কেবল বিশেষ অ্যাসিডের তীব্রতা দ্রাবকের প্রোটিন গ্রহণ ক্ষমতার উপর নির্ভর করে। তীব্র অ্যাসিডগুলির ক্ষেত্রে জলের সমানীকরণ প্রভাব আছে।
- এক গ্রাম তুল্যাক্ষার অ্যাসিড এক গ্রাম তুল্যাক্ষার ক্ষারকের দ্বারা প্রশমিত হতে বা ক্ষারককে প্রশমিত করলে যে পরিমাণ তাপ নির্গত হয়, তাকে প্রমাণ তাপ বলে। এই তাপ অ্যাসিডের (এবং / বা ক্ষারকের) তীব্রতার উপর নির্ভর করে। তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের প্রশমনের ক্ষেত্রে এই তাপ অ্যাসিড / ক্ষারের উপর নির্ভরশীল নয়।
- অনুমাপনের সময় অ্যাসিড ও ক্ষারকের তীব্রতার উপর শেষ বিন্দুতে মিশ্রণের প্রকৃতি নির্ভর করে অপর। প্রাধান বিনিময় তত্ত্বানুযায়ী প্রশমণের ফলে লবণ ও মান উৎপন্ন নাও হতে পারে।
- অনুমাপনের শেষ বিন্দুতে মিশ্রিত দ্রবণ প্রশম না হবার কারণ লবণের আক্রিয়েশ্বণ। তীব্রক্ষার - মৃদু অ্যাসিড, মৃদুক্ষার তীব্র অ্যাসিড ও মৃদুক্ষার মৃদু অ্যাসিডের লবণ আক্রিয়েশ্বণ হয়।
- মৃদু অ্যাসিড ও তার লবণ বা মৃদু লবণ বা মৃদু ক্ষার ও তার লবণের মিশ্রণের pH প্রতিরোধ ক্ষমতা আছে। এদের উভরোধক বলে। উভরোধকের ক্ষেত্রে  $pH = pK_a + \log \frac{C_{base}}{C_{acid}}$
- বাফার ক্ষমতা  $pK_a \pm 1$  ( $\text{মৃদু অ্যাসিড} + \text{লবণ} \rightarrow \text{উভরোধকের ক্ষেত্রে}$ )
- যে সব পদার্থ (সাধারণত : খুব মৃদু জৈব অ্যাসিড বা ক্ষারক) বর্ণ প্রদর্শনের মাধ্যমে বা বর্ণ পরিবর্তনের মাধ্যমে দ্রবণের প্রকৃতি (ক্ষারক / অ্যাসিড), pH বা অনুমাপকের ক্ষেত্রে প্রক্রিয়ার শেষ বিন্দু বা প্রক্রিয়ার অগ্রগমন নির্দেশ করে তাদের অ্যাসিড - ক্ষারক নির্দেশক বলে। এবা টোমরীয় গঠন দেখায়। অনুমাপনের শেষ বিন্দুতে  $pH = K_{in} = 1$  হলে, সংক্ষিপ্ত নির্দেশক এই অনুমাপনের ক্ষেত্রে নির্দেশক রূপে ব্যবহৃত হতে পারে।
- উপর্যুক্ত নির্দেশক নির্বাচন করে বর্ণমালী বিশ্লেষণ দ্বারা দ্রবণের pH মাপা যায়।

## 9.12 আন্তিক অঙ্গাবলি

1.  $\text{HCl}, \text{CH}_3\text{COOH}$  এবং জলীয় আমোনিয়া-র ডিস্টি পৃথক পৃথক  $10^3(\text{N})$  দ্রবণ নেওয়া হল। ইহাদের pH কত? ( $K_a = 1.752 \times 10^{-5}, K_b = 1.74 \times 10^{-5}$ )
2. 100 ml 0.1 (n) HCl -এ যথাক্রমে 25 ml, 50 ml, 75 ml 0.2 (N) NaOH মেশানো হলো। pH - র পরিবর্তন প্রতি ক্ষেত্রে কত হবে?
3. 100 ml 0.1 (N)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  -এ যথাক্রমে 25 ml, 50 ml, 50.1 ml 0.2 (N) NaOH যোগ করা হলো। pH - র পরিবর্তন কী প্রকার হবে? ( $K_a = 1.752 \times 10^{-5}$ )
4. 100 ml 0.3 (N) জলীয় আমোনিয়া দ্রবণে যথাক্রমে 49.9 ml, 50 ml, 50.1 ml 0.2 (N) HCl যোগ করা হলো। প্রতি ক্ষেত্রে pH কত হবে? ( $K_b = 1.74 \times 10^{-5}$ )
5.  $\text{NaHCO}_3$  দ্রবণ নেওয়া হলো। এর pH কত হবে? দেওয়া আছে কার্বলিক অ্যাসিডের জন্য  $K_1 = 4.31 \times 10^{-7}, K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$ । গাঢ়ত্ব বদল করলে দ্রবণের pH কি বদলাবে? এটি একটি বাফার দ্রবণ হিসাবে কি কাজ করবে? কারণ দর্শান।
6.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  - র একটি গাঢ় দ্রবণ নেওয়া হলো। এটি কি একটি বাফার দ্রবণ হিসাবে কাজ করবে? এর pH কত? এই দ্রবণে সমপরিমাণ জল যোগ করলে pH -এর কত পরিবর্তন হবে?
7. Hendersen সমীকরণটি প্রতিষ্ঠিত করুন। দেখান যে বাফার দ্রবণ লঘুকরণে কোনো pH পরিবর্তন দেখায় না।
8. “100 ml গাঢ় HCl - র একটি নমুনা নেওয়া হলো যার গাঢ়ত্ব 12(N)। ইহাতে 0.5 ml 1 (N) HCl বা 0.5 ml 1(N) NaOH যোগ করলে  $\text{H}^+$  - আয়ন গাঢ়ত্ব খুবই সামান্য পরিবর্তন ঘটে। সুতরাং দ্রবণটি বাফার হিসাবে কাজ করবে।” সমালোচনা করুন।
9. বাফার ক্ষমতা কাকে বলে? একটি মৃদু অ্যাসিড ও তার লবণের বাফারে বাফার ক্ষমতা কখন সর্বাধিক হবে? করে দেখাও। যদি অ্যাসিডের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব 0.2 (M) হয় এবং  $pK_a = 5$  হয় তবে বাফার ক্ষমতার সর্বাধিক মান কত? এই অবস্থায় দ্রবণের pH কত?
10. প্রশমন নির্দেশক কী? নির্দেশক - র রঞ্জের সঙ্গে দ্রবণের pH - র সম্পর্ক স্থাপন কর। NaOH দ্রবণে

$\text{CH}_3\text{COOH}$  ঘোগ করা হচ্ছে এমন টাইট্রেশনে কোন নির্দেশক ব্যবহার করা উচিত, কারণ সহ. ব্যাখ্যা করুন।  
 [N.P স্তৰ : 100 ml 0.1(N) NaOH সঙ্গে 0.2 (N)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ঘোগকরা হলো এইরূপে (i) 10 ml (ii) 49.9 ml (iii) 50 ml (iv) 50.1 (v) 60 ml। প্রতিটি ক্ষেত্রে pH নির্ধারণ করু। একটি pH - বনাম -  $\text{CH}_3\text{COOH}$  আয়তন লেখাচিত্র গঠন করুন। নির্দেশক সারণী থেকে সঠিক নির্দেশক নির্বাচন করুন।]

### 9.13 উভরমালা

#### আন্তিক অস্থাবলি

$$1. \text{ (i)} \quad \text{HCl} : \text{pH} = -\log C_{\text{H}^+} = -\log \frac{1}{10} = 3$$

$$\text{(ii)} \quad \text{CH}_3\text{COOH} : \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C = \frac{1}{2} \times 4.756 + \frac{1}{2} \times 3 = 2.378 + 1.500 = 3.878$$

$$\text{(iii)} \quad \text{NH}_4\text{OH} \text{ (জলীয় অ্যামোনিয়া), মৃদু ক্ষারক } \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_i - \frac{1}{2} \log C$$

$$= \frac{1}{2} \times 4.758 + 1.500 = 2.379 + 1.500 = 3.879$$

$$\therefore \text{pOH} = 14 - 3.879 = 10.121$$

$$2. \quad 100\text{ml} \quad 0.1 \text{ (N) HCl} = 10 \text{ ml (N) HCl}$$

$$25\text{ml} \quad 0.2 \text{ (N) NaOH} = 5 \text{ ml (N) NaOH}$$

$$125\text{ml} \quad x \text{ N স্বর্ণ} = 5\text{ml N HCl}$$

$$\therefore \text{স্বর্ণ আপ্লিক এবং মাত্রা} = x = \frac{5 \times 1}{125} = \frac{1}{25} = 0.04$$

$$\therefore \text{pH} = -\log 0.04 = -(\bar{2.60}) = -(1.40) = 1.40$$

অনুরূপ পদ্ধতিতে বাকী দৃটি করুন। দ্বিতীয় ক্ষেত্রে pH হবে 107.0, তৃতীয় ক্ষেত্রে চুল ক্ষারকীয় হওয়ার 7 - এর বেশি হবে pH (=12.456)

3. 100 ml 0.1 (N)  $\text{CH}_3\text{COOH} \equiv 10 \text{ ml (N) } \text{CH}_3\text{COOH}$

25 ml 0.2 (N) NaOH  $\equiv 5 \text{ ml (N) NaOH.}$

---

125 ml দ্রবণে আছে 5 ml (N)  $\text{CH}_3\text{COONa} \& 5 \text{ ml (N) } \text{CH}_3\text{COOH}$

মিশ্রণ বাহার ,

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{5 \times 1}{125} (\text{N})$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{5 \times 1}{125} (\text{N})$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{salt}}}{C_{\text{acid}}} = 4.751 + \log \frac{5/125}{5/125} = 4.756.$$

অনুরূপ : 100 ml 0.1 (N)  $\text{C}_{\text{H}_3\text{COOH}} + 50 \text{ ml 0.2 (N) NaOH} \equiv 10 \text{ ml N } C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$

$$\therefore C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{10 \times 1}{150} (\text{N}) \text{ or } \frac{1}{15} (\text{N})$$

$$\therefore \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log C = 7 + \frac{1}{2} \times 4.756 + \frac{1}{2} \log \frac{1}{15} = 7 + 2.378 - 0.589 = 8.779.$$

তৃতীয় ক্ষেত্রে

NaOH অতিরিক্ত পরিমাণে আছে : pH = 10.125

4. পথ নং 3 এর অনুরূপ। একটি কবে দেখানো হচ্ছে।

(i)  $(100 + 49.9) \approx 150$  মিলি মলে আছে ~10 মিলি(N)  $\text{NH}_4\text{Cl} \& 0.02 \text{ ml N (NH}_3\text{)}$

$$\therefore \text{CH}_3\text{Cl} = \frac{10 \times 1}{150}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0.02}{150}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{acid}}} = (14 - 4.74) + \log \frac{0.02}{150} \times \frac{150}{10}$$

$$= 9.26 + 0.002$$

$$= 9.26 + 0.002 = 9.26 - 2.70 = 6.50$$

(ii) 100% প্রশমন তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণের আত্মবিশ্লেষণ, pH = 5.2111

(iii) অতিরিক্ত HCl ; pH = 3.875

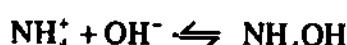
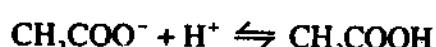
5. উভয়োধক রূপে আচরণ করে, কারণ  $\text{NaHCO}_3$  প্রকৃত পক্ষে  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ও  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -র 1:1

মিশ্রণ।  $\text{H}_2\text{CO}_3$  একটি দ্বিক্ষেত্র pH =  $\frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \text{pK}_2 = 8.308 = 8.308$

না, গাঢ়ত্ব কমালে pH বদলাবে না।

6.  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ও  $\text{NH}_4\text{OH}$  এর 1:1 মিশ্রণ।

এতে অ্যাসিড বা ক্ষারক যোগ করলে এরা নিম্নে বর্ণিত উপায়ে সেগুলি আস্থান্ত করে ফেলবে :



কাজেই দ্রবণ উদাহরণ হিসাবে কাজ করবে

$$\text{এবং } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b \quad (9.26 \text{ সমীকরণ})$$

$$= \frac{1}{2} \text{pK}_w = 7.0$$

(∴ এখানে  $pK_a = pK_b$ )

না pH - র পরিবর্তন হবে না। কারণ সমীকরণে গাঢ়ত্ব-রাশি নেই।

7. 9.7 অংশ দেখুন। pH লঘুকরণের সঙ্গে পরিবর্তিত হবে না। অবশ্য সৃষ্টি কাজের ক্ষেত্রে, আয়নীয় শক্তি (কাজেই তড়িৎবিপ্লবের গাঢ়ত্ব) - র সাথে সক্রিয়তা - সহগের পরিবর্তন গণনার মধ্যে নেওয়া উচিত।

8. এক্ষেত্রে  $H^+$  আয়ন গাঢ়ত্বের পরিবর্তন না ঘটার কারণ দ্রবণে  $H^+$  - এর পরিমাণের তুলনায় খুব সামান্য পরিমাণ  $H^+$  যুক্ত বা বিনষ্ট হচ্ছে। একে গণিতিকভাবে অগ্রাহ্য করা যায়। উপস্থিত  $H^+$  - এর পরিমাণ যদি কম হত (12N HCl দ্রবণের ক্ষেত্রে pH -একক ব্যবহার করা যায় না) তবে এই যুক্ত বা বিযুক্ত  $H^+$  অগ্রাহ্য করা যেত না। তাছাড়া লঘুকরণের ফলে 12N HCl দ্রবণের  $H^+$  গাঢ়ত্ব প্রবলভাবে হ্রাস পাবে। তাই এটি উভয়োধক নয়।

9. 9.7 অংশ দেখুন ;  $\beta = \frac{d(\text{base})}{d(\text{pH})}$  ;  $\beta_{\max} = \frac{a}{4}$  হলে  $\text{pH} = \text{pKa}$

$$\beta_{\max} = \frac{a}{4} = 0.05(N) = 0.05(N)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} = 5.0 ;$$

10. 9.8 অংশ দেখুন।

(i)  $\text{pH} = 12.86$  [অতিরিক্ত NaOH]

(ii)  $\text{pH} = 10.13$  [সামান্য পরিমাণ বেশি NaOH]

(iii)  $\text{pH} = 8.79$  [CH<sub>3</sub>COONa লবণের ঔপ্তবিপ্লব ; মৃদু অ্যাসিড তীব্র ক্ষারক]

(iv)  $\text{pH} = 7.46$  [উভয়োধক ; হেভারসন সমীকরণ] C<sub>H<sub>3</sub>COONa</sub> + C<sub>H<sub>3</sub>COOH</sub> (খুব কম পরিমাণে)

(v)  $\text{pH} = 5.46$  [উভয়োধক ; হেভারসন সমীকরণ] C<sub>H<sub>3</sub>COONa</sub> + C<sub>H<sub>3</sub>COOH</sub> (বেশ অচুর পরিমাণে)

অনুমাপনের সূচক কিম্বলক্ষণিক ; pH - এর পর্যায় 8.3 - 10.0 ; pK<sub>in</sub> = 9.6

---

## একক 10 □ জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশক ও অধিশোষণ নির্দেশক (Redox indicators, adsorption indicolor)

---

### গঠন

- 10.1      প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 10.2      জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়া
- 10.2.1      জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশক
- 10.2.2      আয়তনিক বিশ্লেষণে জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশকের প্রয়োগ
- 10.2.3      জৈব রাসায়নিক বিক্রিয়ায় জারণ বিজ্ঞারণ নির্দেশকের ব্যবহার
- 10.3      অধিশোষণ নির্দেশক
- 10.4      সারাংশ
- 10.5      প্রাণ্তিক প্রক্ষাবলি
- 10.6      উত্তরমালা

---

### 10.1 প্রস্তাবনা :

---

আয়তনিক বিশ্লেষণে ব্যবহৃত রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলোকে তিন ভাগে ভাগ করা যায় - প্রশমন বিক্রিয়া, অধিশোষণ ও জটিল যৌগ গঠন এবং জারণ - বিজ্ঞারণ। এর মধ্যে জারণ - বিজ্ঞারণ প্রকৃতির বিক্রিয়া সর্বাধিক দুটো বিক্রিয়কের মধ্যে ইলেকট্রনের আদান-প্রদানের মাধ্যমে জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়া সংগঠিত হয়। কোনো তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের মধ্যস্থিত তড়িৎস্থার ও প্রবর্গের সংস্পর্শত্বে যে বিক্রিয়া সংগঠিত হয় তা জারণ - বিজ্ঞারণ প্রকৃতির। সুতরাং কোনো জারণ - বিজ্ঞারণ সিস্টেমকে তড়িৎস্থার বিভব লেখচিত্রের সাহায্যে বর্ণনা করা যেতে পারে। জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দু বা জারণ - বিজ্ঞারণ টাইট্রেশনের অন্তিমক্ষণ জারণ - বিজ্ঞারণ বিভব লেখচিত্র দ্বারা নির্ণয় করা যায়। এক শ্রেণীর জৈব যৌগ আছে যারা জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ায় নিজেদের বর্ণ পরিবর্তনের মাধ্যমে বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দু বা টাইট্রেশনের অন্তিমক্ষণ নির্দেশ করে। এদের জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশক বলে। সুতরাং বেশকিছু সংখ্যক জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়া যাদের ক্ষেত্রে উপরুক্ত নির্দেশক নির্বাচন সম্ভব তাদের ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার অন্তিম ক্ষণ নির্ণয় জারণ - বিজ্ঞারণ বিভব লেখচিত্রের সাহায্যে জড়িত অর্থাৎ প্রোটোপিথোমিতি পদ্ধতি ব্যৱৃত্ত করা যায়।

## উদ্দেশ্য :

বিশ্লেষণিক রসায়ন চর্চার অনেকটা জায়গাজুড়ে আছে জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়া। এই পাঠ থেকে আপনি নিম্নলিখিত বিষয়গুলো সম্বন্ধে ধারণা তৈরি করতে পারবেন।

- (১) জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার আধুনিক ধারণা
- (২) পোটেন সিয়োমিতির সাহায্যে জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার আয়তনিক বিশ্লেষণ
- (৩) জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশকের সাহায্যে জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার তুল্যাক বিন্দু নির্ণয়।
- (৪) অধিশোষণ নির্দেশক সম্পর্কে একটি প্রাথমিক ধারণা।

## 10.2 জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়া ও বিক্রিয়ার তুল্যাক বিন্দু

ধাতব কপার এবং ধাতব জিঙ্কের দুটো পাত যথাক্রমে কপার সালফেট ও জিঙ্কসালফেট এর জলীয় দ্রবণে ডুবিয়ে রেখে সচিত্র পর্যাদিয়ে দুটো দ্রবণকে পৃথক করে রাখা হয়; জিঙ্ক এবং কপারের পাত দুটোকে ধাতব তার দিয়ে যুক্ত করলে এই তারের ভিতর দিয়ে জিঙ্ক থেকে কপার তড়িৎদ্বারের দিকে ইলেক্ট্রন প্রবাহিত হয়। এক্ষেত্রে জিঙ্ক এবং কপারের পাত যথাক্রমে জিঙ্ক সালফেট ও কপার সালফেট দ্রবণের সংস্পর্শে এলে সংস্পর্শ-তলে রাসায়নিক বিক্রিয়া সংগঠিত হয়; এই বিক্রিয়া জারণ - বিজ্ঞারণ ধর্মী। আধুনিক ইলেকট্রনীয় মাতবাদ অনুযায়ী মৌলো মৌল্য অথবা মূলকের ইলেক্ট্রন বর্জন অথবা প্রহণ প্রক্রিয়াকে যথাক্রমে জারণ অথবা বিজ্ঞারণ বলা হয়। জারণ - বিজ্ঞারণের ইলেকট্রনীয় ধারণা অনুযায়ী কোনো বিক্রিয়ায় জারক ও বিজ্ঞারক দ্রব্যের সহাবস্থানের ফলে ইলেক্ট্রন আদান-প্রদানের মাধ্যমে নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়।

$$[\text{জারক}] + ne \rightleftharpoons [\text{বিজ্ঞারক}]$$

কোনো ধাতু-ঐ ধাতুর আয়নযুক্ত দ্রবণের সংস্পর্শে (যেমন কপার ধাতুর পাত কপার সালফেটের জলীয় দ্রবণ) এলে ধাতু ও দ্রবণের মধ্যে বিভব - প্রভেদের উপেক্ষিত হয়; সংস্পর্শ - তলে ইলেক্ট্রন আদান প্রদানের ফলে ইলেকট্রনীয় চাপের উন্নত হয়; এই ইলেকট্রনীয় চাপ হ'ল ধাতু ও দ্রবণের মধ্যে বিভব প্রভেদের মূল কারণ। নার্স্টি-এর সমীকরণটি তাপগতি তত্ত্বের সাহায্যে নিম্নলিখিত উপায়ে উপপাদন করা যায়। সাম্যাবস্থাটি

$$\text{জারক} + ne \rightleftharpoons \text{বিজ্ঞারক}$$

হ'লে গিবস্ট্রের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{বিজ্ঞারক}]}{[\text{জারক}]}$$

গিবস -এর মুক্ত শক্তি যেহেতু সর্বোচ্চ প্রাপ্য শক্তি ।

সেইজন্য,  $\Delta G = -nFE$ , যেখানে n বিযুক্ত ইলেকট্রনের সংখ্যা, F এক ফারাডে, E তড়িৎচালক বল ।

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln \frac{[\text{বিজ্ঞারক}]}{[\text{জারক}]} \quad (10.2.1)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{বিজ্ঞারক}]}{[\text{জারক}]} \quad (10.2.1)$$

উপরে উক্ত সমীকরণটিকে নার্মট -এর সমীকরণ বলা হয় ।

যদি তড়িৎধারে সংগঠিত বিক্রিয়ায় উৎপন্ন বিভব - প্রভেদ E হয় তবে নার্মট সমীকরণের সাহায্যে লেখা যায়

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজ্ঞারক}]} \quad (1)$$

এখানে E হল নির্দেশিত উক্তভাবের প্রমাণ - হাইড্রোজেন তড়িৎধারের সাপেক্ষে নির্ণেয় জারণ - বিজ্ঞারণ তড়িৎধারের বিভব ।

$E^0$  = নির্ণেয় তড়িৎধারের প্রমাণ বিজ্ঞারণ বিভব ।

n = জারক দ্বারা গৃহীত ইলেকট্রন সংখ্যা ।

[ জারক ], [ বিজ্ঞারক ] যথাক্রমে জারক ও বিজ্ঞারক দ্রব্যের সক্রিয়তর

F = ফ্যারাডে, এক গ্রাম তুল্যাক কোনো পদার্থ জারিত বা বিজ্ঞারিত করতে প্রয়োজনীয় তড়িৎ আধারের পরিমাণ 96,000 কুলস্ব বা এক ফ্যারাডে ।

উপরের সমীকরণে যদি জারক বিজ্ঞারক হয় অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় জারক ও বিজ্ঞারক দ্রব্যের সক্রিয়তর সমান হয় তাহলে  $E^0 = E$  । এই সম্পর্ক থেকে আমরা প্রমাণ বিভবের সংজ্ঞা পাই । কোনো নিশ্চিয় তড়িৎধার, যেমন প্ল্যাটিনাম কোনো জারণ - বিজ্ঞারণ সিস্টেমের মধ্যে রাখলে তড়িৎধার এবং দ্রবণের সংস্পর্শ তলে বিভব - প্রভেদ সৃষ্টি হয় ; এই বিভব প্রভেদ বা তড়িৎধার বিভব (electrode potential) দ্রবণে উপস্থিত জারক বা বিজ্ঞারকের ইলেকট্রনের প্রতি আসক্তির উপর নির্ভর করে । অন্যভাবে বলা যায়, যে এই তড়িৎধার বিভবের পরিমাপের সাহায্যে আমরা কোনো জারক বা বিজ্ঞারকের ইলেকট্রনের প্রতি আসক্তি নির্ণয় করতে পারি । যে কোনো জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার জারক ধর্ম বা বিজ্ঞারক ধর্ম থাকবে । জারক ধর্ম সিস্টেমের ক্ষেত্রে, দ্রবণ তড়িৎধার থেকে ইলেকট্রন গ্রহণ করে এর ফলে তড়িৎধার ধনাত্মক আধারে আহিত হয় । বিজ্ঞারকধর্মী সিস্টেমের ক্ষেত্রে তড়িৎধার

দ্রবণ থেকে ইলেকট্রন প্রাপ্তি করে এবং তড়িৎস্বারে অণুঘনক আধানের পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। ফেরাস এবং ফেরিক দ্রবণের মিশ্রণের জলীয় দ্রবণ জারণ - বিজ্ঞান সিস্টেমের প্রকৃষ্ট উদাহরণ। এই দ্রবণে একটা নিষ্ক্রিয় তড়িৎস্বার যেমন প্ল্যাটিনাম নিমজ্জিত করলে উৎপন্ন তড়িৎস্বার বিভব দ্রবণে উপস্থিত ফেরিক ও ফেরাস আয়নের মেলোর সক্রিয়ভৱের অনুপাতের  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  উপর নির্ভর করে। উৎপন্ন তড়িৎস্বার বিভবকে নীচের সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়,

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

তড়িৎস্বার - বিভব  $E$ , প্রমাণ বিভবের ( $E^0$ ) সমান হয় যখন জারক ও বিজ্ঞানকের মোলার গাঢ়ত্বের অনুপাত  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$  হয়। 25 ডিগ্রি সেন্টিগ্রেড উষ্ণতায়  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  জারণ - বিজ্ঞান সিস্টেমের প্রমাণ বিজ্ঞান বিভব + 0.772 ভোল্ট। কোনো তড়িৎস্বারের প্রমাণ বিভব জারণ অথবা বিজ্ঞান প্রক্রিয়ার সাপেক্ষে প্রকাশ করা যায়; প্রথম ক্ষেত্রে প্রমাণ জারণ বিভব এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে প্রমাণ বিজ্ঞান বিভব বলা হয়।

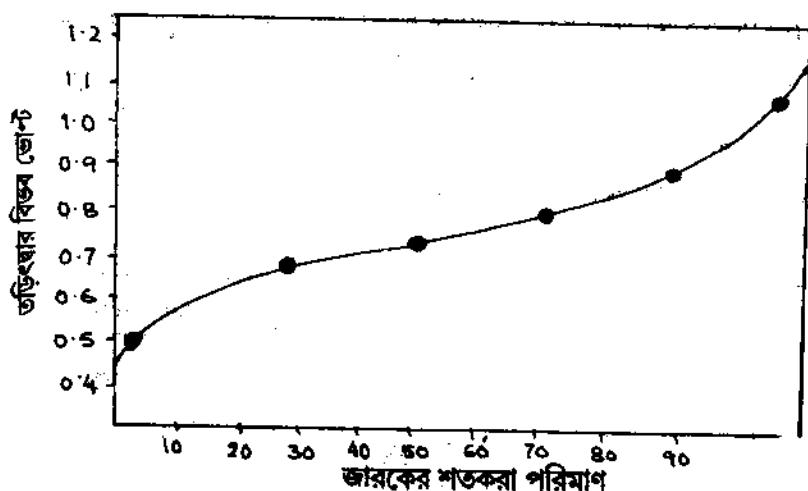
ধরা যাক আপনার কাছে মোট ছয় রকমের জলীয় দ্রবণ আছে যাদের মধ্যে ফেরাস আয়রন ও ফেরিক আয়রণ বিভিন্ন অনুপাতে মেশানো আছে। নীচের সারণীতে বিভিন্ন দ্রবণে ফেরাস আয়রণ ও ফেরিক আয়রণের শতকরা পরিমাণ দেওয়া হল।

দ্রবণ ক্রমিক সংখ্যা	ফেরিক আয়রণ	(ফেরাস আয়রণ)
1	.1%	99.9%
2	20%	80%
3	40%	60%
4	60%	40%
5	80%	20%
6	99.9%	0.1%

উপরের 1 নং সমীকরণের সাহায্যে প্রত্যেক দ্রবণের তড়িৎস্বার বিভব গণনা করা সম্ভব যদি  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  সিস্টেমের প্রমাণ তড়িৎস্বার বিভব জানা থাকে।  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  সিস্টেমের প্রমাণ বিজ্ঞান বিভব + 0.772 ভোল্ট। 2 নং সারণীতে ফেরিক আয়রণের শতকরা পরিমাণ এবং দ্রবণের তড়িৎস্বার বিভব দেওয়া হল।

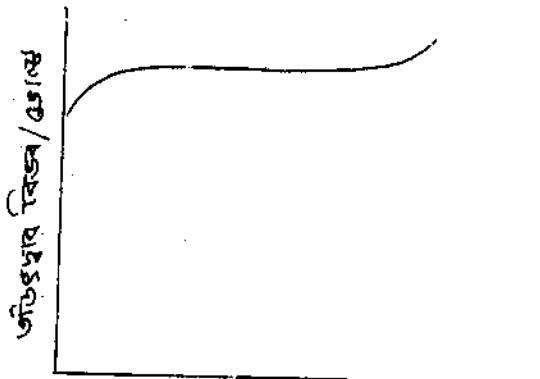
ফেরিক আয়োগ	তড়িৎধার বিভব
0.1%	0.505 ভোল্ট
20%	0.692 „
40%	0.748 „
60%	0.795 „
80%	0.852 „
99%	1.038 „

নৌচের লেখচিত্রে জারকের গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের সঙ্গে সঙ্গে তড়িৎধার বিভবের পরিবর্তন দেখান হল। সিস্টেমে জারকের শতকরা পরিমাণ ঘন্টা খুব কম অথবা খুব ফৌজি থাকে তখন তড়িৎধার বিভবের পরিবর্তনের হার খুব দ্রুত হয়। অন্যভাবে বলা যায়,



চিত্র : 10.2.1

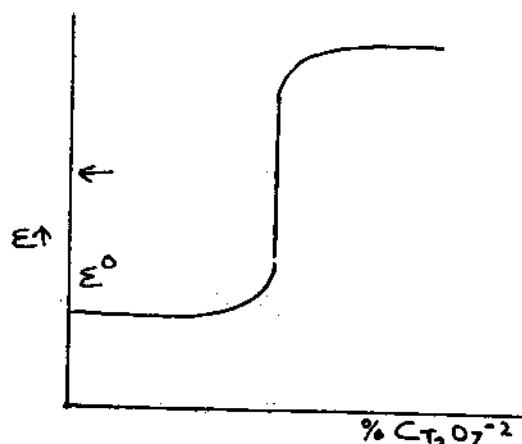
জারকের পরিমাণ খুব সামান্য বৃদ্ধির ফলে তড়িৎধার বিভবের মান অনেকটা বেড়ে যায়। লেখচিত্রের মাঝখানের অংশে তড়িৎধার বিভবের পরিবর্তনের হার খুব কমে যায় এবং লেখচিত্র x- অক্ষের প্রায় সমান্তরাল ভাবে অবস্থান করে। এই লেখচিত্র জারণ - বিজ্ঞান বিভব রেখাচিত্র নামে পরিচিত। রেখচিত্রের মাঝখানে অংশের নতি জারণ - বিজ্ঞান বিভিন্ন অংশগ্রহণ করা ইলেক্ট্রন সংখ্যার ওপর নির্ভর করে।  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  সিস্টেমের ক্ষেত্রে এই ইলেক্ট্রন সংখ্যা হল এক। অনুরূপভাবে,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  সিস্টেমের জারণ - বিজ্ঞান বিভব রেখচিত্র অঙ্কন করা যায়। লেখচিত্র নৌচে দেখানো হল।



জ্বরকের শতকরা পরিমাণ →

চিত্র : 10.2.2.

ফেরাস সালফেটের (মোর লবণ) কোনো জলীয় প্রবণে ধীরে ধীরে  $K_2Cr_2O_7$ , যোগ করলে প্রবণে জ্বরক বিজ্ঞারণ বিক্রিয়া সংঘটিত হয়। এই ক্ষেত্রে ফেরাস আয়ন ( $Fe^{2+}$ ) ফেরিক আয়ন ( $Fe^{3+}$ ) জারিত হয় এবং জ্বরক ডাইজেলেট আয়ন ( $Cr_2O_7^{2-}$ ), জ্বেলিয়াম আয়নে বিজ্ঞারিত হয়। একটি নিম্নিয় তড়িৎস্থার যেমন প্ল্যাটিনাম (Pt) এ জ্বরণ - বিজ্ঞারণ সিস্টেমের মধ্যে রাখলে একটা বিভবের সৃষ্টি হয়। এই নিম্নিয় তড়িৎস্থার বিভব প্রবণে নির্দিষ্ট জ্বরক অর্থাৎ  $K_2Cr_2O_7$  - এর শতকরা পরিমাণের সঙ্গে সঙ্গে পরিবর্তিত হয়। নীচের লেখচিত্রে এই পরিবর্তন দেখানো হল।

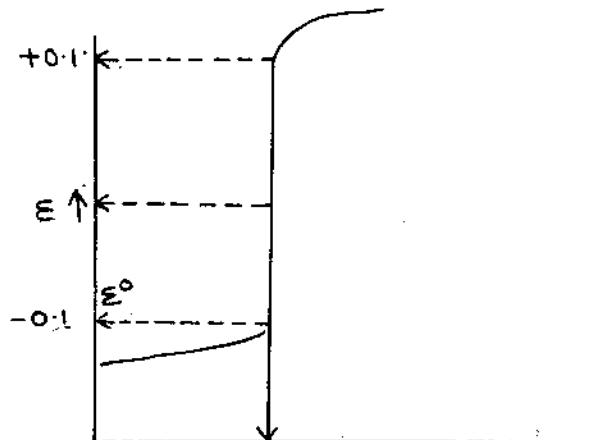


চিত্র : 10.2.3.

প্রথমে রেখাচিত্রের আকার  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  সিস্টেমের বিভব রেখাচিত্রের মতো হয়। জারকের শতকরা পরিমাণ ক্রমাগত বৃদ্ধির ফলে জারণ বিক্রিয়া তুল্যাঙ্ক বিন্দুতে পৌছয়। তুল্যাঙ্ক বিন্দুতে সিস্টেমের জারণ - বিজারণ বিভবের মানের সহস্র পরিবর্তন হয়। তুল্যাঙ্ক বিন্দুর পর অতিরিক্ত  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , দ্রবণ যোগ করার ফলে রেখাচিত্রের আকৃতি  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  সিস্টেমের মতো হয়। তুল্যাঙ্ক বিন্দুতে লেখাচিত্রে আকৃতির যে পরিবর্তন স্বীকৃত করা যায় তা নির্ভর করে জারণ - বিজারণ সিস্টেম দুটোর প্রমাণ বিভবের ওপর।

### 10.2.1 জারণ - বিজারণ নির্দেশক

এক শ্রেণীর জৈব যৌগের জারিত এবং বিজারিত রূপ ভিন্ন রং প্রদর্শন করে। যেমন মিথিলীন ব্লু। বিজারিত অবস্থায় মিথিলীন ব্লু বণ্টাইন এবং জারিত অবস্থায় নীল বর্ণ ধারণ করে। মিথিলীন ব্লু-এর বণ্টাইন দ্রবণে যখন কোনো জারক পদার্থ (যেমন পটাশিয়াম ফেরিসায়ানাইড) যোগ করা হয় মিথিলীন ব্লু জারিত হয় এবং দ্রবণ নীল বর্ণ ধারণ করে। যেহেতু এই দ্রবণে নিমজ্জিত কোনো নিষ্ক্রিয় তড়িৎদ্বারের তড়িৎ-বিভব জারিত এবং বিজারিত রূপের গাঢ়ত্বের অনুপাতের ওপর নির্ভর করে সূতরাং বলা যেতে পারে যে দ্রবণের বর্ণ তড়িৎদ্বার বিভবের উপর নির্ভরশীল। অন্যভাবে বলা যায় যে, এই শ্রেণীর জৈব যৌগের দ্রবণের বর্ণ সিস্টেমের তড়িৎদ্বার বিভবের সঙ্গে সঙ্গে পরিবর্তিত হয়। এই ধরণের জৈব যৌগকে জারণ - বিজারণ নির্দেশক বলে। মিথিলীন ব্লু-এর বণ্টাইন দ্রবণে ক্রমান্বয়ে পটাশিয়াম ফেরিসায়ানাইড যোগ করার ফলে নির্দেশকের জারিত এবং বিজারিত রূপের অনুপাত পরিবর্তিত হতে থাকে, ফলে সিস্টেমের তড়িৎদ্বার বিভব পরিবর্তিত হয়। নীচের লেখাচিত্র সিস্টেমের তড়িৎদ্বার-বিভবের সঙ্গে দ্রবণে উপস্থিত নির্দেশকের জারিত রূপের শতকরা পরিমাণের সম্পর্ক দেখানো হল।



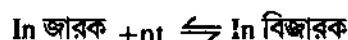
% জারিত রূপ  $\rightarrow$

চিত্র : 10.2.4.

উপরের লেখচিত্র থেকে সহজেই বোঝা যায় যে সিস্টেমের তড়িৎদ্বার বিভব যথন - 0.1 ভোল্ট বা তার থেকে বেশী থাকলে বিজ্ঞানিক রূপের প্রাধান্য থাকে অপর পক্ষে তড়িৎদ্বার বিভবের মান + 0.1 বা তার থেকে বেশী হলে দ্রবণে জ্ঞানিত অবস্থার প্রাধান্য থাকে এবং নীল বর্ণ ধারণ করে। দ্রবণে যথন জারক ও বিজ্ঞানিক সম্পরিমাণে উপস্থিত থাকে অর্থাৎ যথন [ জারক ] = [ বিজ্ঞানিক ] হয় তখন প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভবের মান হয় - 0.002 ভোল্ট। নির্দেশকের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব দ্রবণের pH-এর উপর নির্ভর শীল। সুতরাং কোনো নির্দেশকের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভবের মান যদি কোনো জারণ বিজ্ঞান বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দুর বিভব- বিস্তারের মধ্যে থাকে তাহলে নির্দেশক নিজের বর্ণের পরিবর্তনের মাধ্যমে জারণ - বিজ্ঞান টাইট্রেশনের অন্তিমক্ষণ নির্দেশ করে।

### 10.2.2 আয়তনিক বিপ্লবগে জারণ - বিজ্ঞান নির্দেশকের ব্যবহার।

এক শ্রেণীর যৌগ জারণ - বিজ্ঞান বিক্রিয়ার নিজেদের বর্ণ পরিবর্তনের মাধ্যমে বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দু অথবা টাইট্রেশনের অন্তিমক্ষণ নির্দেশ করে, তাদের জারণ - বিজ্ঞান নির্দেশক বলে। নির্দেশকের জ্ঞানিত ও বিজ্ঞানিত রূপের মধ্যে সাম্যাবস্থা নিম্নরূপ



নার্মস্ট এর সমীকরণের সাহায্যে লেখা যায়,

$$E = E_{in}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{In জারক}]}{[\text{In বিজ্ঞানিক}]}$$

$$\text{বা, } E = E_{in}^0 + \frac{0.0561}{n} \log \frac{[\text{In জারক}]}{[\text{In বিজ্ঞানিক}]}$$

$E_{in}^0$  হ'ল নির্দেশকের প্রমাণ বিভব। আমাদের চোখের সংবেদনশীলতা অনুযায়ী যথন কোনো নির্দেশকের দুটো রূপের কোনো একটার গাঢ়ত্ব দ্বিতীয়টার দশগুণ হয় কেবলমাত্র তখনই নির্দেশকের ঐ রূপের বর্ণ আমরা চিনতে পারি। সুতরাং ওপরের সমীকরণে জারক ও বিজ্ঞানিকের গাঢ়ত্বের এই অনুপাত (1 : 10 বা 10 : 1) বসিয়ে পাই

$$E = E_{in}^0 \pm \frac{0.0591}{n}$$

অর্থাৎ নির্দেশকের বিভব - বিস্তার হল  $E_{in}^0 + \frac{0.0561}{n} \log$  জারণ বিজ্ঞান টাইট্রেশনের জন্য নির্বাচিত নির্দেশকের বিভব - বিস্তার জারণ - বিজ্ঞান বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দুর বিভব বিস্তারের অন্তর্ভুক্ত হতে হবে।

অন্তর্ভুক্ত বলা যায়, নির্দেশকের বিভব - বিস্তার, জারক ও বিজ্ঞারকের প্রমাণ - বিভবের অন্তর্ভুক্ত হতে হবে নিচের সারণীতে কয়েকটা জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশকের নাম, এবং প্রমাণ বিভব দেওয়া হল।

জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশক	নির্দেশকের বর্ণ		প্রমাণ বিভব ভোল্ট
	জারিত রূপ	বিজ্ঞারিত রূপ	
(১) বেরিয়াম ডাই ফিলাইল অ্যামিন সালফোনেট	লালচে বেগুনী	বগহীন	0.83
(২) মিথিলীন ব্লু	নীল	বগহীন	0.52
(৩) ডাইফিলাইল বেনজিডিন	বেগুনী	বর্ণহান	0.76
(৪) অর্থো ফেনানথ্রোনিল ফেরাস সালফেট (ফেরোহাইন)	গাঢ় লাল	হালকা নীল	1.14

জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশক হিসাবে ডাইফিলাইল অ্যামিন অধিক প্রচলিত। ডাইফিলাইল অ্যামিন 1% ঘন  $H_2SO_4$  এর মধ্যে দ্রব্যীভূত অবস্থায় সালফোনিক অ্যাসিড হিসাবে ব্যবহার করা হয়। এই সালফোনিক অ্যাসিডের বেরিয়াম লবণ অর্থাৎ বেরিয়াম ডাইফিলাইল অ্যামিন সালফোনেট (BDS) জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশক হিসাবে ব্যবহার করার সুবিধা হল যে এই নির্দেশক জলে বেশী দ্রাব্য। ডাইফিলাইল অ্যামিন অপরাবর্ত্য জারণের মাধ্যমে ডাইফিলাইল বেনজিডিনে পরিগত হল; ডাইফিলাইল বেনজিডিন পুনরায় জারিত হয়ে বেগুনী বর্ণের ডাইফিলাইল অ্যামিন ভায়োলেট উৎপন্ন করে। এই ডাইফিলাইল অ্যামিন ভায়োলেট আসলে নির্দেশক হিসাবে কাজ করে। ফেরাস লবণের প্রবণকে  $K_2Cr_2O_7$ , আরা জারণ - বিজ্ঞারণ টাইট্রেশনে ডাইফিলাইল অ্যামিন নির্দেশক ব্যবহার করা হয়। 1(N) অ্যাসিড প্রবণে অর্থাৎ যখন প্রবণের  $pH = 0$  ডাইফিলাইল অ্যামিন নির্দেশকের প্রমাণ বিভব হয় 0.76 ভোল্ট। অর্থাৎ  $0.76 \pm 0.059$  ভোল্ট বিভব - বিস্তারের মধ্যে নির্দেশকের বর্ণ - পরিবর্তন হয় (বগহীন  $\rightarrow$  বেগুনী)।  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  সিস্টেমের ক্ষেত্রে প্রমাণ বিভবের মান 0.78 ভোল্ট এবং  $C_2O_4^{2-} / Cr^{3+}$  -এর ক্ষেত্রে এই মান হল আনুমানিক 1.2 ভোল্ট। এই জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার আদর্শ নির্দেশকের প্রমাণ - বিভব  $\left( \frac{1.2 + 0.78}{2} \right)$  ভোল্ট বা 0.95 ভোল্ট হওয়া প্রয়োজন। সুতরাং সাধারণভাবে এই টাইট্রেশনে ডাইফিলাইল অ্যামিন নির্দেশক ব্যবহার করা যায় না কিন্তু ফেরাস লবণের প্রবণে সামান্য পরিমাণ  $H_3PO_4$ , অথবা  $NH_4HF_2$  যোগ করলে ডাইফিলাইল অ্যামিনকে নির্দেশক হিসাবে ব্যবহার করা যায়। এর কারণ হল  $Fe^{3+}$  আয়ন  $H_3PO_4$  বা  $NH_4HF_2$  সঙ্গে যুক্ত হয়ে স্থায়ী ও বগহীন জটীল যৌগ গঠন করে, ফলে  $Fe^{3+}$  আয়নের গাঢ়ত্ব করে যায়

এবং  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  সিস্টেমের কার্যকরী (effective) ঘনাগ বিভবের মান কমে গিয়ে হয় 0.61 ডোণ্ট। এই মান ডাইফিনাইল অ্যামিনের চেয়ে কম সুতরাং  $\text{H}_3\text{PO}_4$  বা  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  -এর উপস্থিতিতে ফেরাসলবণের ডাইক্রোমেট্ৰিস্কি ডাইফিনাইল অ্যামিন নির্দেশকের সাহায্যে করা সম্ভব হয়। এছাড়া জারণ বিজ্ঞাপন বিক্রিয়ার আয়তনিক বিশ্লেষণের ক্ষেত্রে অর্থে ফেনান্থ্রোলিন ফেরাস সালফেট এবং মিথিলীন ব্লু নির্দেশকের ব্যবহার আছে।

0.1(M)  $\text{Fe}(II)$  -এর 0.1(M)  $\text{Ce}(IV)$  -এর দ্বারা টাইট্রেশন একটি জারণ - বিজ্ঞাপন প্রক্রিয়ার উদাহরণ।

$\text{Fe}(III) - \text{Fe}(II)$  এবং  $\text{Ce}(IV) - \text{Ce}(III)$  বিজ্ঞাপন বিভবদ্বয় যথাক্রমে :

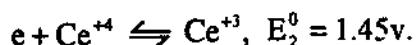
$$E_1 = E_1^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{এবং } E_2 = E_2^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{+4}]}{[\text{Ce}^{+3}]}$$

তন্ত্রের মোট তড়িৎ বিভব,

$$E = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{+3}][\text{Ce}^{+4}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{Ce}^{+3}]}$$

$$\text{তুল্যাক্ষ বিন্দুতে, } E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$



তাহলে, তুল্যাক্ষ বিন্দুতে,  $E = 1.11V$ .

$\text{Ce}^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে প্রথমে  $\text{Fe}^{+2}$  জারিত  $\text{Fe}^{+3}$  লবণে পরিণত হয়। তড়িৎদ্বার বিভবের তুল্যাক্ষ বিন্দুর আগে খুব বেশি বৃদ্ধি পায় না।

তুল্যাক্ষ বিন্দুতে তড়িৎদ্বার বিভবের আকস্মিক বৃদ্ধি ঘটে।

তুল্যাক্ষ বিন্দুর পর কেবলমাত্র  $\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}$  -এর অনুপাত বৃদ্ধি পায়। ফলে তড়িৎদ্বার বিভবের খুব

বেশি পরিষর্তন হয় না।

$Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ  $Fe^{2+}$  লবণের দ্রবণে যোগ করলে তড়িৎদ্বার বিভবের পরিষর্তনের হিসেব নিচে দেওয়া হল :

$$10\text{ml. জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 10 / 90.$$

$$E_1 = 0.77 - 0.056 = .714v.$$

$$30\text{ml. জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 30 / 70.$$

$$= 0.77 - 0.0217 = .7483v.$$

$$50\text{ml. জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 = 0.77v$$

$$70\text{ml. জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 70 / 30.$$

$$= 0.77 + 0.0217 = 0.7917v$$

$$90\text{ml. জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 90 / 30.$$

$$= 0.77 + 0.028 = .7981v$$

$$99\text{ml. জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 99 / 30.$$

$$= 0.77 + 0.03 = 0.80v$$

$$99.9\text{ml. জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log \frac{99.9}{0.1}$$

$$= 0.77 + 0.177 = 0.947v$$

$$\text{তুল্যাঙ্ক বিন্দুতে} \quad : \quad E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.77 + 1.45}{2}$$

$$= 1.11v$$

আরও  $Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

অতিরিক্ত 0.1 ml  $\text{Ce}^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log 0.1 / 100.$$

$$= 1.45 - 0.177 = 1.273 \text{v.}$$

অতিরিক্ত 1 ml.  $\text{Ce}^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log 1 / 100.$$

$$= 1.45 - 0.118 = 1.332 \text{v}$$

অতিরিক্ত 10 ml.  $\text{Ce}^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log .10 / 100.$$

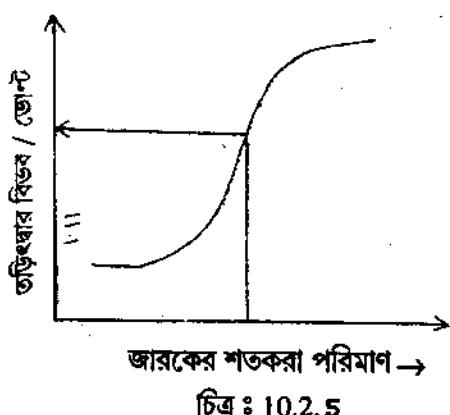
$$= 1.45 - 0.059 = 1.391 \text{v.}$$

অতিরিক্ত 90 ml.  $\text{Ce}^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log .90 / 100.$$

$$= 1.45 - 0.0027 = 1.4473 \text{v.}$$

তড়িৎদ্বার বিভব বনাম জারকের শতকরা পরিমাণের লেখচিত্র আঁকলে নিচের চিত্র পাওয়া যাবে —



লেখচিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে তুল্যাঙ্ক বিন্দুতে তড়িৎদ্বার বিভব 1.11V.

এই ক্ষেত্রে নির্দেশকের জারণ - বিজ্ঞারণ বিভব প্রভেদ বিক্রিয়ার বিভব প্রভেদের বিস্তারের সঙ্গে তুলনীয়

ফেরাস অর্থোফেনানথ্রলীনের জারক বিজ্ঞারক কাপের প্রমাণ বিভব প্রভেদ 1.14v। অতএব, উপরিউক্ত জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার টাইট্রেশানে ফেরাস অর্থোফেনানথ্রলীন বা ফেরোইন একটি আদর্শ নির্দেশক হিসেবে ব্যবহৃত হতে পারে।

সাধারণত, ফেরোইন নির্দেশক জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ব্যবহার করা হয়।

### 10.3. অধিশোষণ নির্দেশক :

অধঃক্ষেপণবিক্রিয়ার প্রশম বিন্দু নির্ণয়ের জন্য অধিশোষণ নির্দেশক ব্যবহার করা হয়। অধিশোষণ নির্দেশক অধঃক্ষেপ বিক্রিয়ার প্রশম বিন্দুতে নির্দিষ্ট রং উৎপন্ন করে। ফ্লুওরেমিন, ডাইক্লোরা - ফ্লুওরেসিন, এওসিন জাতীয় জৈব রঞ্জকপদ্ধতি - অধঃক্ষেপ বিক্রিয়ার প্রশম বিন্দুতে অধিশোষণের ফলে রং এর পরিবর্তন ঘটায়। সিলভার নাইট্রেটের দ্রবণ পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের সঙ্গে বিক্রিয়া করে সিলভার ক্লোরাইড অধঃক্ষিপ্ত হয়। যতক্ষণ পর্যন্ত পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ অতিরিক্ত পরিমাণে থাকে ফ্লুওরেসিন বা এওসিন কোন রং-এর পরিবর্তন ঘটায় না। কারণ,  $[AgCl]Cl^-$  ফ্লুওরেসিন বা এওসিনের অধিশোষণে সক্ষম নয়। অপরদিকে, প্রশম বিন্দুর পর যখন সিলভার নাইট্রেট দ্রবণ অতিরিক্ত পরিমাণে থাকে তখন  $[AgCl]Ag^+$  উৎপন্ন হয় এবং ফ্লুওরেসিন বা এওসিন অধিশোষণের ফলে গোলাপী রং সৃষ্টি হয়। সিলভার এওসিনেট বা সিলভার ফ্লুওরেসিনেটের রং গোলাপী। অতিরিক্ত সিলভার আয়ন থাকলে অধঃক্ষেপটি ধূমাত্মক হয় এবং ফ্লুওরেসিনেট বা এওসিনেটের ধূমাত্মক আয়নের সঙ্গে যুক্ত হয়। বিপরীতধর্মী আয়নের সংযোগের ফলে অধিশোষণ হয়। কলথক দেখান যে, অধিশোষণ নির্দেশকের ক্ষেত্রে আয়ন-বিনিময় সাম্য উপস্থিতি, যতক্ষণ ক্লোরাইড আয়নের উপস্থিতি অধঃক্ষেপে অতিরিক্ত পরিমাণে থাকে, ততক্ষণ রঞ্জকের ধূমাত্মক আয়ন অধঃক্ষেপের অধিকাংশ আয়ন জুড়ে থাকতে পারে না। কিন্তু দ্রবণে সিলভার আয়ন অধঃক্ষেপের অধিকাংশ আয়ন জুড়ে থাকে। অধিশোষণের ফলে গোলাপী রং সৃষ্টি হয়।

স্টার্চে আয়োডিনের অধিশোষণের ফলে নীল রঞ্জের সৃষ্টি হয়। আয়োডিমিতিতে থায়োসালফেটের সাহায্যে প্রশমণ প্রক্রিয়ায় স্টার্চ-আয়োডিন অধিশোষণের ঘটনাকে কাজে লাগানো হয়। নীল রং প্রশম বিন্দুতে বণ্হীন হয়।

### বিশেষ নির্দেশক বাছাই :

যথোপযুক্ত অধিশোষণ নির্দেশক বাছাই করতে হ'লে নিম্নলিখিত শর্তগুলি পূরণ করতে হবে।

(১) ক্লয়ডীয় অবস্থায় অধঃক্ষেপ পড়বে। দ্রবণটি অতিরিক্ত লঘু হবে না - কারণ, অতিরিক্ত লঘু দ্রবণে অধঃক্ষেপের মাত্রা এত কম হয় যে কার্যত বর্ণ-পরিবর্তন দৃশ্যমাণ হয় না।

(২) নির্দেশকের আয়নের তড়িতাধান অধঃক্ষেপন বিকারক আয়নের তড়িতাধানের বিপরীত হতে হবে।

(৩) সম্পূর্ণ অধিক্ষিণ্ঠ হওয়ার আগে নির্দেশক আরন অধিশোষিত হবে না।

অধিশোষণ নির্দেশকের সীমাবদ্ধতা :

(১) তুল্যাক বিন্দুর আগে অধিশোষণ নির্দেশক যদি অতিরিক্ত অধিশোষিত হয়, তাহলে তুল্যাক বিন্দু নির্ণয়ে অসুবিধা দেখা দেয়। যেমন, ক্লোরাইড-সিলভার টাইট্রেশানে এয়োসিন বা টেট্রাওরোমো ফ্লুওরোসিন নির্দেশক ব্যবহারে এই অসুবিধার সৃষ্টি হয়।

(২) সিলভার - হ্যালাইড টাইট্রেশান আলোকরশ্মির দ্বারা প্রভাবিত হয়; সেইজন্য এই জাতীয় টাইট্রেশান যত কম আলোয় সম্ভব করা উচিত। নির্দেশকের উপস্থিতিতে আলোক রশ্মির প্রভাব বেড়ে যাওয়া অধিশোষণ নির্দেশকের আর একটি সীমাবদ্ধতা।

(৩) ক্লোরাইড টাইট্রেশানে ব্যবহৃত অধিশোষণ নির্দেশক ফ্লুওরোসিন একটি অতি মৃদু অ্যাসিড। অন্যান্য অ্যাসিডের উপস্থিতিতে

টাইট্রেশানের সমাপ্তি বিন্দু নির্ণয় করা কঠিন।

তালিকা : নির্বাচিত অধিশোষণ নির্দেশক :

নির্দেশক	ব্যবহারিক প্রয়োগ
(1) ফ্লুওরোসিন	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ / $\text{Ag}^+$
(2) ডাইক্লোরোফ্লুওরোসিন	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{BO}_3^-$ / $\text{Ag}^+$
(3) এওসিন	$\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ / $\text{Ag}^+$
(4) ডাইক্লোরো-টেট্রাওরোডো ফ্লুওরোসিন (রোজ বেঙ্গল)	$\text{Cl}^-$ -এর উপস্থিতিতে $\text{I}^-$ / $\text{Ag}^+$
(5) ডাই আওডোডাইমিথাইল ফ্লুওরোসিন	$\text{I}^-$ / $\text{Ag}^+$
(6) ট্যাট্রাজিন	$\text{Ag}^+$ / $\text{I}^-$ অথবা $\text{SCN}^-$
(7) সোডিয়াম এলিজারিন সালফোনেট (এলিজারিন রেড এস)	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , $\text{MoO}_4^{2-}$ / $\text{Pb}^{2+}$
(8) রোডমিন 6G	$\text{Ag}^+$ / $\text{Br}^-$
(9) ফেনোস্যাক্তানিন	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ / $\text{Ag}^+$ $\text{Ag}^+$ / $\text{Br}^-$

---

## 10.4 : সারাংশ :

---

○ যেহেতু জারণ - বিজ্ঞারণ মূলত ইলেকট্রন বর্জন বা গ্রহণ সেইজন্য জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়া তড়িৎদ্বারে বিভব প্রভেদ সৃষ্টি করে।

○ জারণ - বিজ্ঞারণ প্রক্রিয়ার বিভব প্রভেদ নার্স্টের সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা হয় —

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{n^2} \ln \frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজ্ঞারক}]}$$

○ প্রশ্ন বিন্দুতে [ জারক ] [ বিজ্ঞারক ] অতএব ,  $\epsilon = \epsilon^0$

○ এই প্রমাণ বিভবের কাছে প্রতিটি নির্দেশকের জারণ - বিজ্ঞারণের একটি বিভব বিস্তার থাকে। বিভব - বিস্তারের মধ্যে যদি এই প্রমাণ বিভব অন্তর্ভুক্ত হয় তাহলে নির্দেশকটি ঐ জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ায় ব্যবহার করা যাবে।

○ জারক - বিজ্ঞারকের শর্ত করা সংযুক্তি অনুযায়ী তড়িৎদ্বার বিভবের পরিবর্তন লেখচিত্র অনুযায়ী বর্ণনা করা যায়।

○ জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার আয়তনিক বিশ্লেষণের ক্ষেত্রে ডাইফিলাইল অ্যামিন, মিথিলিন ব্লু, ফেরোইন প্রভৃতি নির্দেশক ব্যবহার করা হয়।

○ অধিশোষণ নির্দেশক হিসেবে রঞ্জক পদার্থ, যেমন ফ্লুওরেসিন, এওসিন, ইত্যাদি ব্যবহার করা হয়। অধিশোষণ নির্দেশক বাছাইয়ের শর্তবিলী ও এবং অধিশোষণ নির্দেশকের সীমাবদ্ধতা।

---

## 10.5 পাস্তিক প্রশ্নাবলি

---

(1) জারণ - বিজ্ঞারণের ইলেক্ট্রনীয় ধারণা কী ?

(2) ড্যানিয়েল কোর্বের গঠন বর্ণনা করুন ?

(3) নার্স্ট-সমীকরণের সাহায্যে কোনো তড়িৎদ্বারে সংখচিত বিক্রিয়ার বিভব - প্রভেদকে গাণিতিক রূপে প্রকাশ করুন।

(4) তড়িৎদ্বার বিভবের উৎস কী ?

(5) প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব কী ?

(6) ফ্যারাডে এককের সংজ্ঞা লিখুন।

- (7) জারকধর্মী সিস্টেমের ক্ষেত্রে তড়িৎবার পরাধর্মী এবং বিজ্ঞারকধর্মী সিস্টেমের ক্ষেত্রে তড়িৎবার অপরাধর্মী হয় কেন?
- (8) অ্যাসিডের উপস্থিতি  $\text{FeSO}_4$  এবং  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - এর জারণ - বিজ্ঞারণের ক্ষেত্রে অর্ধ আয়নীয় বিক্রিয়া দুটো লিখুন।
- (9)  $\text{Fe}^{3+}$  আয়রণ  $\text{I}^-$  আয়নকে জারিত করতে পারে কিন্তু  $\text{Cl}^-$  আয়নকে জারিত করতে পারে না কেন?
- (10)  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  সিস্টেমে জন্মাবলোয়ে  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  যোগ করার ফলে তড়িৎবার বিভবের যে পরিবর্তন হয় তা লেখচিত্রের সাহায্যে বর্ণনা করল।
- (11) জারণ - বিজ্ঞারণ নির্দেশক কাকে বলে? এই রকম একটা নির্দেশকের নাম এবং সংকেত লিখুন।
- (12) কোনো নির্দিষ্ট জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়ার উপযুক্ত নির্দেশক নির্বাচনের সময় কোন্ কোন্ বিষয়ের ওপর সম্পূর্ণ রাখা উচিত?
- (13) ডাইফিলাইল অ্যামিন নির্দেশকের উপস্থিতিতে  $\text{FeSO}_4$  দ্রবণকে  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , দ্রবণ দিয়ে টাইট্রেশনের সময় সামান্য পরিমাণ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  অ্যাসিড যোগ করা প্রয়োজন হয় কেন?
- (14) ডাইফিলাইল অ্যামিনের চাইতে বেরিয়াম ডাইফিলাইল অ্যামিন সালফোনেট নির্দেশক হিসাবে ব্যবহারের সুবিধা কি?
- (15)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{মোর দ্রবণ টাইট্রেশনে ডাইফিলাইল এমিন সালফোনেট সূচক ব্যবহার করা হয় কেন?$   
 $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1.2\text{v}$ . এবং  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77\text{v}$ .  $E_{\text{Diphenylamine}}^0 = 0.85\text{v}$ .
- (16) সিলভার ক্লোরাইড অর্ধঃ ক্ষেপণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে নির্দেশক হিসেবে এণ্টিমিন ব্যবহার করা ফ্লুওরোসিন থেকে বেশি কার্যকর কেন?
- (17) অধিশেষণ নির্দেশক বাস্তবায়ে কোন্ কোন্ বিষয়ের উপর গুরুত্ব দেওয়া হয়?

## 10.6 উভয় মালা

### প্রাক্তিক প্রশ্নাবলী

- (1) ইলেক্ট্রনীয় ধারণা অনুযায়ী জারণ - বিজ্ঞারণ বিক্রিয়া হল জারক ও বিজ্ঞারক পদার্থের মধ্যে ইলেক্ট্রনের আদান - প্রদান। বিজ্ঞারক দ্রব্য ইলেক্ট্রন ত্যাগ করে এবং জারক দ্রব্য ঐ ইলেক্ট্রন গ্রহণ করে। কোনো পদার্থ

ইলেকট্রন প্রাণ করলে বিজ্ঞানিত হয় এবং ইলেকট্রন ত্যাগ করলে জ্ঞানিত হয়। সুভাস জারণ - বিজ্ঞান ইল  
যুগপৎ ঘটনা।

(2) ড্যানিয়েল কোষ ইল সরলতম তড়িৎ - রাসায়নিক কোষ। এই কোষে ধাতব কপার এবং ধাতব  
জিঙ্কের দুটো পাত যথাক্রমে কপার সালফেট ও জিঙ্কসালফেট এর জলীয় প্রবণে তুলিয়ে রেখে সম্ভিত পর্দা দিয়ে  
প্রবণ দুটোকে পৃথক করে রাখা হয়। জিঙ্ক এবং কপারের পাত দুটোকে ধাতব তার দিয়ে মুক্ত করলে এই তারের  
ভিতর দি঱ে জিঙ্ক থেকে কপার তড়িৎদ্বারের দিকে ইলেকট্রন প্রবাহিত হয়।

(3) কোনো জারণ - বিজ্ঞান যিক্রিয়াকে নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থা দ্বারা প্রকাশ করা যায়,

জারক + - ⇌ বিজ্ঞানক

এই বিক্রিয়ার তড়িৎদ্বার - বিভব নানস্ট্ সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজ্ঞানক}]}$$

(4) তড়িৎদ্বার এবং প্রবণের সংস্পর্শতলে সংঘটিত জারণ - বিজ্ঞান প্রক্রিয়ার ফলে সংস্পর্শতলে ইলেক্ট্রনীয়  
চাপের উত্তোলন হয়। এই ইলেক্ট্রনীয় চাপে তড়িৎদ্বার এবং প্রবণের মধ্যে বিভব - পার্থক্যের সৃষ্টি করে যা তড়িৎদ্বার  
- বিভব নামে পরিচিত।

(5) কোনো জারণ - বিজ্ঞান সিস্টেমের তড়িৎদ্বার - বিভব নানস্ট্ সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজ্ঞানক}]}$$

বিক্রিয়া - যখন জারক ও বিজ্ঞানকের গাঢ়ত্ব সমান হয় অর্থাৎ  $[\text{জারক}] = [\text{বিজ্ঞানক}]$  হলে  
 $E = E_0$  (কারণ  $\ln 1 = 0$ )। 25 সেন্টিগ্রেড উভভায় সমতুল জারক ও বিজ্ঞানকের উপস্থিতিকে তড়িৎদ্বার -  
বিভবকে প্রমাণ বিভব বলা হয়।

৬) এক গ্রাম তুল্যাক্ষ কোনো পদার্থ জারিত বা বিজ্ঞানিত করতে প্রয়োজনীয় তড়িৎআধানের পরিমাণ  
96,500 কুলস্ব বা এক ফ্যারাডে।