প্রাক্‌কথন

নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়ের স্নাতক শ্রেণির জন্য যে-পাঠক্রম প্রবর্তিত হয়েছে, তার লক্ষণীয় বৈশিষ্ট্য হল প্রতিটি শিক্ষার্থীকে তাঁর পছন্দমতো কোনও 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 সুচিন্তিত পাঠক্রমের ভিত্তিতে। ইন্দিরা গান্ধী মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়ের ও রবীন্দ্র মুক্ত বিদ্যালয়ের কেন্দ্র ও রাজ্যের অগ্রগণ্য বিশ্ববিদ্যালয়সমূহের পাঠক্রম অনুসরণ করে তার আদর্শ উপকরণগুলির সমন্বয়ে রচিত হয়েছে এই পাঠক্রম। সেই সঙ্গে যুক্ত হয়েছে অধ্যেতব্য বিষয়ে নতুন তথ্য, মনন ও বিশ্লেষণের সমাবেশ।

দূর-সঞ্চারী শিক্ষাদানের স্বীকৃত পদ্ধতি অনুসরণ করেই এইসব পাঠ-উপকরণ লেখার কাজ চলছে। বিভিন্ন বিষয়ের অভিজ্ঞ পণ্ডিতমণ্ডলীর সাহায্য এ-কাজে অপরিহার্য এবং যাঁদের নিরলস পরিশ্রমে লেখা, সম্পাদনা তথা বিন্যাসকর্ম সুসম্পন্ন হচ্ছে তাঁরা সকলেই ধন্যবাদের পাত্র। আসলে, এঁরা সকলেই অলক্ষ্যে থেকে দূর-সঞ্চারী শিক্ষাদানের কার্যক্রমে অংশ নিচ্ছেন ; যখনই কোনও শিক্ষার্থীও 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 হ'তে 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। স্বভাবতই ত্রুটি-বিচ্যুতি 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

তৃতীয় পুনর্মুদ্রণ ঃ সেপ্টেম্বর, 2019

বিশ্ববিদ্যালয় মঞ্জুরি কমিশনের দূরশিক্ষা ব্যুরোর বিধি অনুযায়ী মুদ্রিত।
Printed in accordance with the regulations of the Distance Education
Bureau of the University Grants Commission.

পরিচিতি

বিষয় : রসায়ন **সাম্মানিক স্তর**

পাঠক্রম : পর্যায়

ECH 09 : 01

		রচনা	সম্পাদনা
একক **1 - 4**	:	অধ্যাপক তিমিরবরণ সিন্‌হা	ড. মনোতোষ দাশগুপ্ত
একক **5**	:	ড. আশিস্ কুমার মুখোপাধ্যায়	—ঐ—

প্রজ্ঞাপন

এই পাঠ-সংকলনের সমুদয় স্বত্ব নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়ের দ্বারা সংরক্ষিত। বিশ্ববিদ্যালয় কর্তৃপক্ষের লিখিত অনুমতি ছাড়া এর কোন অংশের পুনর্মুদ্রণ বা কোনভাবে উদ্ধৃতি সম্পূর্ণ নিষিদ্ধ।

মোহন কুমার চট্টোপাধ্যায়

নিবন্ধক

নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়

ECH 09

(স্নাতক পাঠক্রম)

পর্যায়

1

তড়িৎ রসায়ন

একক 1	❑ তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রবণের পরিবাহিতা	7–36
একক 2	❑ পরিবাহিতা পরিমাপের প্রয়োগ	37–54
একক 3	❑ তড়িৎ রাসায়নিক কোষ	55–93
একক 4	❑ তড়িচ্চালক বল পরিমাপের প্রয়োগ	94–120
একক 5	❑ ছদন : অতিবিভব	121–128

একক 1 ❒ তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের পরিবাহিতা

গঠন

1.1 প্রস্তাবনা

1.2 উদ্দেশ্য

1.3 তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা : তড়িৎ-পরিবাহী, তড়িৎ-অপরিবাহী, তড়িৎবিশ্লেষ্য, তড়িৎ-অবিশ্লেষ্য পদার্থ, তড়িৎবিশ্লেষণ, ক্যাথোড, অ্যানোড

1.4 আরহেনিয়াসের আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্ব

1.4.1 আরহেনিয়াসের আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্ব সম্বন্ধে আলোচনা

1.4.2 আরহেনিয়াসের আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্বের সপক্ষে প্রমাণ

1.4.3 তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের আয়ণীভবনের মাত্রা নিয়ন্ত্রণকারী বিষয়সমূহ

1.5 ফ্যারাডের তড়িৎ বিশ্লেষণের সূত্রাবলি

1.5.1 ফ্যারাডের তড়িৎবিশ্লেষণ সম্পর্কিত দুটি সূত্র ও তাদের ব্যাখ্যা।

1.5.2 ফ্যারাডের প্রথম সূত্র থেকে তাড়িৎ রাসায়নিক তুল্যাঙ্কের সংজ্ঞা নির্ণয়

1.5.3 মৌলের তাড়িৎ রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক ও রাসায়নিক তুল্যাঙ্কের মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন

1.5.4 সংজ্ঞা নির্ণয় ঃ ফ্যারাডে, তাড়িৎ রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক

1.6 গাণিতিক উদাহরণ

1.7 অনুশীলনী -1

1.8 পরিবাহিতা, আপেক্ষিক পরিবাহিতা

1.8.1 রোধ ও পরিবাহিতার সম্পর্ক

1.8.2 আপেক্ষিক পরিবাহিতার সংজ্ঞা ও একক নির্ণয়

1.8.3 দ্রবণের গাঢ়ত্বের ওপর আপেক্ষিক পরিবাহিতার নির্ভরশীলতা

1.8.4 দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার সংজ্ঞা ও একক নির্ণয়

1.8.5 দ্রবণের মাত্রার সঙ্গে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার পরিবর্তন

1.8.6 তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা ও আপেক্ষিক পরিবাহিতার মধ্যে সম্পর্ক নির্ণয়

1.8.7 কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের পরিবাহিতা পরীক্ষা দ্বারা নির্ধারণ এবং ওই নির্ণীত পরিবাহিতার মান থেকে আপেক্ষিক ও তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার মান নির্ণয়

1.8.8 কোষ-ধ্রুবক, পরিবাহিতা কোষের কোষ-ধ্রুবকের মান

1.8.9 পরিবাহিতা-অনুপাত ও বিয়োজন মাত্রা

1.9 কোল রাউসের সূত্র ও তাৎপর্য

1.9.1 পরীক্ষা দ্বারা Λ_0 এর মান নির্ণয়

1.10 আয়ণীয় সচলতা ও তার একক

1.10.1 আয়ণের পরম গতিবেগের সঙ্গো আয়ণীয় পরিবাহিতার সম্পর্ক

1.10.2 অনুশীলনী-2

1.10.3 উত্তরমালা

1.11 সারাংশ

1.12 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

1.1 প্রস্তাবনা

পদার্থসমূহ তাপ ও তড়িতের পরিবাহী হতে পারে, নাও হতে পারে। তবে অপরিবাহী বলে সে অর্থে কিছু নেই! বাস্তব ক্ষেত্রে অত্যন্ত কুপরিবাহী পদার্থকেই অপরিবাহী বা অন্তরক বলা হয়। তড়িতের পরিবাহী পদার্থ আবার তড়িৎ-পরিবাহী ও তড়িৎবিশ্লেষ্য হতে পারে। তড়িৎবিশ্লেষ্য ও বিশ্লেষণ বিষয়ক বিভিন্ন তত্ত্ব এবং/বা সূত্র আছে। সেগুলি ক্রমশ আলোচ্য। তড়িৎবিশ্লেষ্যের পরিবাহিতা (এটি আদিক ও মাত্রিক উভয়তর রোধের অন্যোন্যক)-র সংজ্ঞা, পরিমাপ, প্রয়োগ প্রভৃতির সমন্বিত পাঠ্যাংশ বর্তমান অধ্যায়।

1.2 উদ্দেশ্য

এই একটি পাঠ করে আপনি জানতে পারবেন—

- পরিবাহিতার ওপর ভিত্তি করে পদার্থের শ্রেণিবিভাগ
- তড়িৎবিয়োজনবাদ তত্ত্ব
- তড়িৎ বিশ্লেষণের সূত্রাবলি
- তাড়িৎ ও রাসায়নিক তুল্যাঙ্কের সম্পর্কায়ন
- পরিবাহিতা ও রোধের সম্পর্ক
- তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের বিভিন্ন পরিবাহিতার সম্পর্ক
- গণনার দ্বারা আপেক্ষিক ও তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার মান নির্ধারণ
- পরিবাহিতা কোষ ও তার ব্যবহার
- আয়ণের স্বাধীন বিচরণ সম্পর্কিত সূত্র ও তার প্রয়োগ
- আয়ণীয় সচলতা, আয়ণের পরম গতিবেগের সঙ্গো আয়ণীয় পরিবাহিতার সম্পর্ক

1.3 তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের বিভিন্ন সূত্রগুলি আলোচনা করার আগে কয়েকটি সাধারণ সংজ্ঞা জানা প্রয়োজন। তাই সেইগুলি এখানে আলোচনা করা হল।

তড়িৎ-পরিবাহী (Conductors) : যে সকল পদার্থের মধ্য দিয়ে খুব সহজেই তড়িৎ চলাচল করতে পারে, সেগুলিকে বলে তড়িৎ পরিবাহী। সাধারণত তড়িৎ-পরিবাহী পদার্থ তিন প্রকার—

(a) তড়িৎবিশ্লেষ্য পরিবাহী (যেমন—সোডিয়াম ক্লোরাইড, সোডিয়াম হাইড্রক্সাইডের জলীয় দ্রবণ),

(b) অধাতব পরিবাহী (যেমন—গ্যাস কার্বন),

(c) ধাতব পরিবাহী (অ্যালুমিনিয়াম, রূপা, সোনা ইত্যাদি)।

তড়িৎ-অপরিবাহী (Non-conductors) : যে সকল পদার্থের মধ্য দিয়ে তড়িৎ চলাচল করে না, তাদের তড়িৎ অপরিবাহী পদার্থ বলা হয়। যেমন—কাঠ, অঙ্গার, পাথর, গন্ধক প্রভৃতির ভিতর দিয়ে তড়িৎ চলাচল করে না। সত্যি বলতে কী প্রকৃত তড়িৎ-অপরিবাহী বলে কিছু নেই। অতিমাত্রায় কুপরিবাহী পদার্থকেই অপরিবাহী পদার্থ বা অন্তরক (insulator) বলা হয়।

তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ (Electrolytes) : জল বা উপযুক্ত কোনো দ্রাবকে যে সকল পদার্থ গলিত বা দ্রবীভূত অবস্থায় তড়িৎ পরিবহন করে এবং তড়িৎ পরিবহনকালে বিয়োজিত হয়ে একাধিক নতুন পদার্থ উৎপন্ন করে, সেই সমস্ত পদার্থকে তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ বলে। যেমন—NaCl, KCl, K_2SO_4 লবণ, H_2SO_4, HCl অ্যাসিড, NaOH, KOH ক্ষার জাতীয় পদার্থগুলি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের উদাহরণ। এরা আবার দুভাগে বিভক্ত (a) তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ (HCl, H_2SO_4, NaOH), (b) মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ (Ph-OH, NH_3)।

তড়িৎ-অবিশ্লেষ্য পদার্থ : যে সমস্ত পদার্থ জলে বা অন্য কোনো দ্রাবকে দ্রবীভূত অবস্থায় বা গলিত অবস্থায় তড়িৎ পরিবহনে সক্ষম হয় না, তাদের তড়িৎ-অবিশ্লেষ্য পদার্থ বলে। যেমন—শর্করা, ইউরিয়া, অ্যালকোহল তড়িৎ-অবিশ্লেষ্য পদার্থের উদাহরণ।

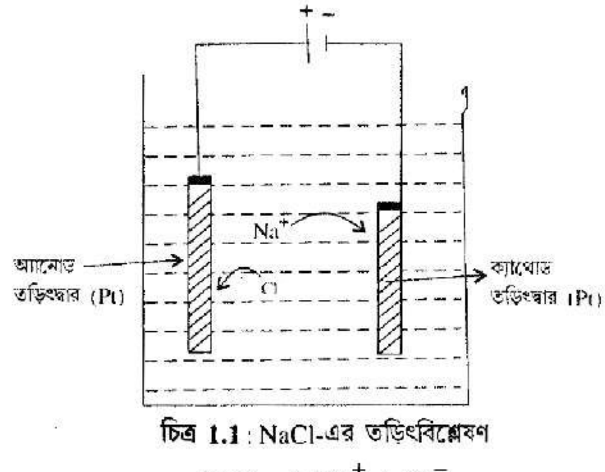
তড়িৎ-বিশ্লেষণ (Electrolysis) : তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তড়িৎ পরিবহন করার ক্ষমতা ধাতুর পরিবহন ক্ষমতা অপেক্ষা অনেক কম। কোনো ধাতুর তারের মধ্য দিয়ে তড়িৎ প্রবাহিত করলে তাপীয় ক্রিয়া ছাড়া অন্য কোনো পরিবর্তন ঘটে না। কিন্তু অ্যাসিড, ক্ষার কিংবা লবণের দ্রবণের মধ্য দিয়ে তড়িৎ প্রবাহিত করলে তড়িৎদ্বারে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে থাকে। এইরূপ রাসায়নিক বিক্রিয়াকে তড়িৎ বিশ্লেষণ (Electrolysis) বলা হয়। অর্থাৎ তড়িৎ প্রবাহ দ্বারা বিগলিত অবস্থার পদার্থ বা পদার্থের দ্রবণের বিভাজনকে বলা হয় তড়িৎ বিশ্লেষণ। যে সকল পদার্থের দ্রবণ বা তরল, তড়িৎ প্রবাহকালে বিশ্লেষিত হয়, সেই সব পদার্থকে তড়িৎবিশ্লেষ্য পরিবাহী (Electrolytic conductor) বলে।

প্লাটিনাম তড়িৎদ্বার ব্যবহার করে গলিত সোডিয়াম ক্লোরাইডের মধ্য দিয়ে তড়িৎ প্রবাহিত করলে, NaCl বিয়োজিত হয়ে ক্যাথোড (Pt) দ্বারে ধাতব সোডিয়াম সঞ্চিত হবে এবং অ্যানোড (Pt) দ্বারে ক্লোরিন

গ্যাস নির্গত হবে। (চিত্র নং 1.1)।

ক্যাথোড (Cathode) : তড়িৎ রাসায়নিক কোষের ঋণাত্মক মেরুর সঙ্গে যুক্ত তড়িৎদ্বারকে বলা হয় ক্যাথোড। তড়িৎবিশ্লেষণের সময় ক্যাটায়ণগুলি ক্যাথোড তড়িৎদ্বারে ইলেকট্রন গ্রহণ করে নিস্তড়িৎ পরমাণুতে পরিণত হয়।

অ্যানোড (Anode) : তড়িৎ রাসায়নিক কোষের ধনাত্মক মেরুর সঙ্গে যুক্ত তড়িৎদ্বারকে বলা হয় অ্যানোড। তড়িৎবিশ্লেষণের সময় অ্যানায়ণগুলি অ্যানোডে ইলেকট্রন ত্যাগ করে নিস্তড়িৎ পরমাণু বা মূলকে পরিণত হয়।



চিত্র 1.1 : NaCl-এর তড়িৎবিশ্লেষণ

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

ক্যাথোডে (Pt) $Na^+ + e \rightarrow Na$

অ্যানোডে $Cl^- \rightarrow Cl + e^-$

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2 \rightarrow (\uparrow)$$

1.4 আরহেনিয়াসের আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্ব

তড়িৎবিয়োজন তত্ত্ব উদ্ভাবনের কৃতিত্ব বিজ্ঞানী আরহেনিয়াসের প্রাপ্য (Arrhenius, 1881)। কারণ তিনিই সর্বপ্রথম তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের পরাবর্ত্যভাবে বিয়োজনের ফলে আয়ণের উৎপত্তির ধারণা প্রকাশ করেন। এখানে আমরা আরহেনিয়াসের আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্ব ও তার সপক্ষে প্রমাণ এবং তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের আয়ণীয়ভবনের মাত্রা যে যে বিষয়ের ওপর নির্ভর করে সেগুলি নিয়ে আলোচনা করব।

1.4.1 আরহেনিয়াসের আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্ব সম্বন্ধে আলোচনা (Arrhenius theory of Electrolytic Dissociation)

দ্রবীভূত বা গলিত অবস্থায় তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থগুলির তড়িৎ পরিবহন এবং তারা বিশ্লিষ্ট হয়ে কীভাবে নতুন পদার্থ উৎপাদন করে সেই সম্বন্ধে বিজ্ঞানী আরহেনিয়াস যুক্তিপূর্ণ আলোচনা উপস্থাপিত করেন। তাঁর তত্ত্বের মূল বিষয়গুলি হল—

(a) দ্রবণে বা গলিত অবস্থায় তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থগুলির অণু ধনাত্মক এবং ঋণাত্মক দুই প্রকার আধানবাহী কণায় বিয়োজিত হয়। এই বিদ্যুৎবাহী কণাকে বলা হয় আয়ণ (ion)। ধনাত্মক আধানযুক্ত আয়ণের নাম ক্যাটায়ণ (cation) এবং ঋণাত্মক আধানযুক্ত আয়ণের নাম অ্যানায়ণ (anion)।

$$NaCl \text{ (তড়িৎবিশ্লেষ্য) } \rightleftharpoons Na^+ \text{ (ক্যাটায়ণ) } + Cl^- \text{ (অ্যানায়ণ)}$$

(b) তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ থেকে উৎপন্ন ক্যাটায়ণ বা অ্যানায়ণের সংখ্যা সমান নাও হতে পারে। আবার অ্যানায়ণ এবং ক্যাটায়ণের আধানমাত্রা এক বা একাধিক হতে পারে (যেমন—K^+, Fe^{++}, Br^-, SO_4^{2-} ইত্যাদি)। কিন্তু ক্যাটায়ণগুলির মোট ধনাত্মক আধান ও অ্যানায়ণগুলির মোট ঋণাত্মক আধান অবশ্যই সমান

হবে, ফলে দ্রবণটি (তড়িৎবিশ্লেষ্য) সামগ্রিকভাবে তড়িৎ-নিরপেক্ষ হবে।

(c) তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজনের ফলে যে সকল আয়ণের সৃষ্টি হয়, সেগুলি আধানযুক্ত পরমাণু বা আধানযুক্ত মূলক (Redical) হতে পারে। আয়ণের ধর্ম এবং আচরণ তড়িৎ-নিরপেক্ষ পরমাণু থেকে সম্পূর্ণ পৃথক। অর্থাৎ K এবং K^+ এর ধর্ম ভিন্ন।

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-, \quad HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$K_2SO_4 \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-}$$

(d) তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণে দুটি তড়িৎদ্বার বসিয়ে তাদের মধ্যে বিভব পার্থক্য (potential difference) সৃষ্টি করলে ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণগুলির ক্যাথোড এবং অ্যানোড তড়িৎদ্বারের দিকে ধাবিত হয়। শেষ পর্যন্ত ধনাত্মক ক্যাটায়ণ তার বিপরীতাহিত তড়িৎদ্বার (ঋণাত্মক) অর্থাৎ ক্যাথোডে এসে আধানমুক্ত হয়, অনুরূপে ঋণাত্মক অ্যানায়ণগুলি ধনাত্মক তড়িৎদ্বার অ্যানোডে এসে আধানমুক্ত হয়। ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণগুলির বিপরীত অভিমুখে চলনের মাধ্যমেই তড়িৎপরিবাহিত হয়।

(e) অনেক সময় দ্রবণে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের সকল অণুই প্রায় বিয়োজিত হয়ে যায়। এই সমস্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থগুলিকে তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ (strong electrolytes) বলে। যেমন—HCl, KOH, NaCl, H_2SO_4 ইত্যাদি।

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

কিন্তু যে সকল তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ দ্রবীভূত অবস্থায় আংশিকরূপে আয়ণে বিয়োজিত হয়, সেগুলিকে মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ (weak electrolytes) বলে। যেমন—NH_4OH, CH_3COOH ইত্যাদি।

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

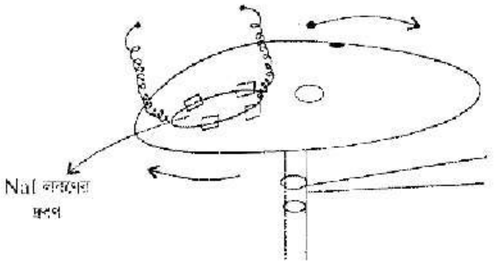
এই সকল মৃদু বিয়োজনের ক্ষেত্রে সমস্ত আয়ণগুলি ও অবিয়োজিত অণুর মধ্যে সর্বদা সাম্যাবস্থা বজায় থাকে। মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন মাত্রা দ্রবণের গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভরশীল। দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধির ফলে বিয়োজন মাত্রা বৃদ্ধি পায়। অসীম লঘুতায় বিয়োজন সম্পূর্ণ হয় বলে ধরা হয়।

1.4.2 আরহেনিয়াসের আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্বের সপক্ষে প্রমাণ (Evidences in Favour of the Theory of Electrolytic Dissociation)

(1) X-রশ্মি বিশ্লেষণের সাহায্যে দেখা গেছে যে, তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ, যেমন—সাধারণ খাদ্য লবণের কঠিন কেলাস, NaCl অণু দ্বারা গঠিত নয়। বস্তুত NaCl অণুর কোনো প্রকার অস্তিত্বই নেই। প্রকৃতপক্ষে এই ধরনের কেলাস Na^+ ও Cl^- আয়ণের সমন্বয়ে গঠিত। এটিকে জলে দ্রবীভূত করলে কেলাসটি এর সংগঠক আয়ণগুলিতে বিভক্ত হয়ে পড়ে, কারণ আয়ণগুলির জল সংযোজন শক্তি (hydration energy) কেলাসটির জাফরি শক্তি (Lattice energy) অপেক্ষা অধিক। জলের তড়িৎ-মাধ্যম ধ্রুবক

(dielectric constant) অনেক বেশি হওয়ার জন্য ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের পারস্পরিক আকর্ষণ কমে গিয়ে উল্লেখিত প্রক্রিয়াটি আরো দ্রুত ঘটে।

(2) একটি পরীক্ষানলে ধাতব আয়োডাইডের লবণ (যেমন—NaI) নিয়ে এটিকে অতি দ্রুত বেগে আবর্তিত করলে (চিত্র 1.2) পরীক্ষানলের দূরতম প্রান্তটি ঋণাত্মক তড়িৎবিশিষ্ট হয়ে পড়ে। কারণ অত্যধিক ভারী আয়োডাইড আয়ন (I^-) অপকেন্দ্রিক বলের প্রভাবে সহজে থিতিয়ে যায় এবং পরীক্ষানলের তলদেশে সঞ্চিত হয়।



চিত্র 1.2 : সোডিয়াম আয়োডাইড আয়নের আবর্তনজনিত থিতানো

(3) তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের অভিসারক চাপ, হিমাঙ্ক অবনমন, স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়ন ইত্যাদির অস্বাভাবিকতা এই তত্ত্বের সাহায্যে বোঝা যায়।

(4) দ্রাব্যতা গুণফল তত্ত্ব, কোল রাউসের সূত্র, অসওয়াল্ড (Ostwald)-এর লঘুতা সূত্র এই তত্ত্বের সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায়।

(5) লঘু জলীয় দ্রবণে তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের প্রশমন তাপ সর্বদা সমান হয়; কারণ কেবলমাত্র H^+ এবং OH^- আয়নের বিক্রিয়ায় H_2O উৎপন্ন হয়।

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

(6) অধিক লঘুতায় দ্রবণের বর্ণ, দ্রাবক এবং আয়ণ দুটির বর্ণ দ্বারা গঠিত হতে দেখা যায়। দ্রাবক ও একটি আয়ণ বর্ণহীন হলে, দ্রবণের রঙ অপর আয়ণের রঙের অনুরূপ হবে। উদাহরণ হিসাবে বলা যায় $KMnO_4$ এর দ্রবণ।

(7) অজৈব রসায়নে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থগুলির বিক্রিয়া থেকে প্রমাণ হয় যে এরা আয়ণগুলির সমন্বয়ে গঠিত।

1.4.3 তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের আয়ণীভবনের মাত্রা যে যে বিষয়ের (factors) ওপর নির্ভরশীল, সেগুলি হল—

1. তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের প্রকৃতি
2. দ্রাবকের প্রকৃতি
3. উষ্ণতা
4. দ্রবণের গাঢ়ত্ব

1.5 ফ্যারাডের তড়িৎবিশ্লেষণের সূত্রাবলি

1832 খ্রিস্টাব্দে বিজ্ঞানী ফ্যারাডে তড়িতের পরিমাণ ও তড়িৎদ্বারে সংঘটিত রাসায়নিক ক্রিয়ার মধ্যে সম্পর্ক নির্ধারণ করতে সক্ষম হন, তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের মধ্য দিয়ে তড়িৎ চালনার ফলাফল সম্পর্কে

ব্যাপক গবেষণার মাধ্যমে। তিনি তাঁর গবেষণার ফলাফলগুলি দুটি সূত্রের আকারে প্রকাশ করেন। এটি ফ্যারাডের তড়িৎবিশ্লেষণ সূত্র নামে পরিচিত।

1.5.1 ফ্যারাডের তড়িৎবিশ্লেষণ সম্পর্কিত সূত্র দুটি ও তাদের ব্যাখ্যা (Faraday's law of Electrolysis)

প্রথম সূত্র : তড়িৎবিশ্লেষণের ফলে কোনো তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থের ভর, তড়িৎবিশ্লেষ্যের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত মোট তড়িতের পরিমাণের সমানুপাতিক।

যদি কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্যের মধ্য দিয়ে Q কুলম্ব তড়িৎ পাঠানোর ফলে একটি তড়িৎদ্বারে W গ্রাম পদার্থ উৎপন্ন হয়, তবে প্রথম সূত্রানুসারে বলা যায় $W \propto Q$।

বা, $W = Z.Q$ ($Z =$ বিমুক্ত আয়ণটির নিজস্ব বৈশিষ্ট্যসূচক একটি ধ্রুবক রাশি।)।

বা, $W = Z.i.t$ ($i =$ অ্যাম্পিয়ার এককে তড়িতের প্রবাহমাত্রা ; $t =$ সময় একক বা সেকেণ্ড)।

সমানুপাতিক ধ্রুবক Z-কে বলা হয় উৎপন্ন পদার্থের তাড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক (Electro-chemical equivalent)। Z-এর মান পদার্থের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে।

যদি $i = 1$ অ্যাম্পিয়ার এবং $t = 1$ সেকেন্ড হয়,

সেক্ষেত্রে $W = Z$ হয়। অর্থাৎ কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের মধ্য দিয়ে তড়িৎদ্বারের সাহায্যে এক অ্যাম্পিয়ার তড়িৎপ্রবাহ এক সেকেন্ড ব্যাপী চালনা করলে, কোনো নির্দিষ্ট পদার্থের যত গ্রাম ওজন পরিমাণ কোনো তড়িৎদ্বারে বিমুক্ত হয়, তাই হল ওই পদার্থটির তাড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক (Electro-chemical equivalent)। হাইড্রোজেন ও সিলভারের ক্ষেত্রে তা যথাক্রমে 0·0000104 এবং 0·001118 গ্রাম।

দ্বিতীয় সূত্র : যদি বিভিন্ন তড়িৎবিশ্লেষ্যের মধ্য দিয়ে একই পরিমাণ তড়িৎ পাঠানো হয়, তবে ভিন্ন তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থগুলির পরিমাণ (W) তাদের প্রত্যেকের রাসায়নিক তুল্যাঙ্কের (E) সমানুপাতিক হয়। অর্থাৎ $W \propto E$।

মনে করুন, দুটি ভিন্ন ভিন্ন তড়িৎবিশ্লেষ্যের মধ্য দিয়ে একই পরিমাণ তড়িৎ (Q কুলম্ব) পাঠানোর ফলে দুটি তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ হল যথাক্রমে W_1 ও W_2। যদি উৎপন্ন পদার্থ দুটির রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক যথাক্রমে E_1 এবং E_2 হয়, তবে ফ্যারাডের দ্বিতীয় সূত্রানুসারে আমরা পাই--

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

1.5.2 ফ্যারাডের প্রথম সূত্র থেকে তাড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্কের সংজ্ঞা নির্ণয় (Definition of electro-chemical equivalent from Faraday's first law)

কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্যের মধ্য দিয়ে Q কুলম্ব তড়িৎ প্রবাহ চালনা করার ফলে যদি W গ্রাম পদার্থ তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন হয়, তাহলে ফ্যারাডের প্রথম সূত্রানুসারে বলা যায়--

$$W = Z.Q \quad [Z = \text{তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক}]$$

এখন যদি $Q = 1$ হয়, তবে বলা যায়—

$$W = Z.1$$

বা $$W = Z$$

অর্থাৎ দেখা গেল, এক কুলম্ব তড়িৎ প্রবাহের ফলে কোনো একটি তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থের ভরই হল ওই পদার্থের তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক। উদাহরণ হিসাবে বলা যায় সিলভারের (Ag) তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক 0.001118 গ্রাম/কুলম্ব কথাটির অর্থ হল, কোনো সিলভার লবণের জলীয় দ্রবণের মধ্য দিয়ে এক কুলম্ব তড়িৎ (কিংবা এক সেকেণ্ড ধরে এক অ্যাম্পিয়ার প্রবাহ) পাঠানো হলে ক্যাথোড তড়িৎদ্বারে সঞ্চিত ধাতব সিলভারের পরিমাণ 0.001118 গ্রাম।

1.5.3 মৌলের তাড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক ও রাসায়নিক তুল্যাঙ্কের মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন

মনে করুন, একই পরিমাণ তড়িৎ (Q কুলম্ব) প্রবাহিত করার ফলে দুটি তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ যথাক্রমে W_1 এবং W_2 গ্রাম এবং যদি উৎপন্ন পদার্থ দুটির তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক যথাক্রমে Z_1 এবং Z_2 হয় এবং রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক যথাক্রমে E_1 এবং E_2, তবে ফ্যারাডের প্রথম সূত্র হতে পাচ্ছেন—

$$W_1 = Z_1Q; \quad W_2 = Z_2Q$$

সুতরাং বলা যায় $$\frac{W_1}{W_2} = \frac{Z_1Q}{Z_2Q} = \frac{Z_1}{Z_2} \qquad \text{......(1)}$$

আবার ফ্যারাডের দ্বিতীয় সূত্র থেকে পাওয়া যাচ্ছে—

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{E_1}{E_2} \qquad \text{......(2)}$$

সুতরাং সমীকরণ (1) এবং সমীকরণ (2) সমন্বয় করে পাচ্ছেন—

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{Z_1}{Z_2} \qquad \text{......(3)}$$

কিংবা E (মৌলের রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক) $\propto$ Z (মৌলের তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক) ......(4)

কাজেই বলা যেতে পারে, কোনো মৌলের রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক ওই মৌলের তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্কের সমানুপাতিক।

এখন দুটি পদার্থের মধ্যে একটি হাইড্রোজেন হলে সমীকরণ (3) থেকে লেখা যায়—

$$\frac{E_1}{E_H} = \frac{Z_1}{Z_H} \qquad \text{...... (5)}$$

আমরা জানি, হাইড্রোজেনের রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক $(E_H) = 1.008$ এবং হাইড্রোজেনের তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক $(Z_H) = 0.0000104$ গ্রাম/কুলম্ব।

সুতরাং, সমীকরণ (5) থেকে লেখা যায়—

$$Z_1 = E_1 \times \frac{Z_H}{E_H}$$

বা $$Z = E_1 \times \frac{\cdot 0000104}{1 \cdot 008}$$

কিংবা বলা যায়,

$$\text{মৌলের তাড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক } (Z) = \frac{\text{মৌলের রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক} \times 0 \cdot 0000104}{1.008}$$

$$= \frac{\text{মৌলের রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক}}{96497}$$

বা মৌলের রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক $= 96497\,Z$

1.5.4 সংজ্ঞা নির্ণয়

ফ্যারাডে : তড়িৎবিশ্লেষণের সাহায্যে এক গ্রাম তুল্যাঙ্ক পরিমাণ কোনো পদার্থ তড়িৎদ্বারে মুক্ত করার জন্য যে পরিমাণ তড়িৎ পরিচালনা করার প্রয়োজন হয়, সেই তড়িতের পরিমাণকে এক ফ্যারাডে বলা হয়। আগের গণনার সাহায্যে দেখা গেছে, এক ফ্যারাডের মান 96497 কুলম্ব (≈ 96500 কুলম্ব)।

অনেক সময় এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎকে এক মোল তড়িৎ বলা হয়। কারণ আমরা জানি,

এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ যে কোনো একযোজী মৌলে

পরমাণু সংখ্যা $= N$ (অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যা)

আবার একটি একযোজী আয়ণের আধানের পরিমাণ

$= e$ (একক আধান বা ইলেকট্রনের সমপরিমাণ আধান)।

সুতরাং এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ একযোজী আয়ণের মোট আধান $= N \times e$। কিন্তু দেখা যায় এক ফ্যারাডে (F) তড়িৎ পরিচালনা করলে এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ পদার্থ উৎপন্ন হয়।

$$\therefore\ F = N \times e \qquad \text{...... (6)}$$

সুতরাং (6) সমীকরণ থেকে বলা যায় যে, এক ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িতের মধ্যে অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যক (N) একক আধান আছে। সুতরাং এক ফ্যারাডে তড়িৎকে 1 মোল তড়িৎ বলা যেতে পারে।

তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্কের সংজ্ঞা (Definition of electro-chemical equivalent) : এক কুলম্ব তড়িৎ পরিচালনার ফলে কোনো একটি তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন পদার্থের ভরই হল ওই পদার্থের তাড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক।

1.6 গাণিতিক উদাহরণ

উদা. 1. কপার সালফেট দ্রবণে 1·5 অ্যাম্পিয়ার তড়িৎ এক ঘন্টা চালনা করলে কী পরিমাণ (Cu) কপার উৎপন্ন হবে ? (কপারের তাড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক = 0·00033)

ফ্যারাডের প্রথম সূত্র থেকে পাই, $W = Z.i.t$

দেওয়া আছে কপারের তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক (Z) = 0·00033

তড়িৎ প্রবাহমাত্রা (i) = 1·5 অ্যাম্পিয়ার ;

তড়িৎপ্রবাহের সময়কাল (t) = 1 ঘন্টা = 60 মিনিট = 3600 সেকেন্ড।

∴ উৎপন্ন কপারের পরিমাণ (W) = $0{\cdot}00033 \times 1{\cdot}5 \times 3600 = 1{\cdot}782$ গ্রাম।

উদা. 2. আম্লিক জল এবং কপার সালফেট দ্রবণে একই পরিমাণ তড়িৎপ্রবাহ চালনা করলে যথাক্রমে প্রমাণ অবস্থায় 203 সি.সি. হাইড্রোজেন এবং 0·571 গ্রাম কপার পাওয়া গেল। কপারের তুল্যাঙ্ক-ভার নির্ণয় করুন।

$$203 \text{ সি. সি. } H_2 = \frac{203}{11200} \text{ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক হাইড্রোজেন}$$

$$= \frac{203 \times 1{\cdot}008}{11200} \text{ গ্রাম হাইড্রোজেন।}$$

$$\frac{W_{Cu}}{W_{H_2}} = \frac{E_{Cu}}{E_{H_2}}$$

সুতরাং $$\frac{0{\cdot}571}{\frac{1{\cdot}008 \times 203}{11200}} = \frac{E_{Cu}}{1{\cdot}008}$$

$$\therefore \quad E_{Cu} = \frac{0{\cdot}571 \times 11200}{203} = 31{\cdot}51$$

∴ কপারের তুল্যাঙ্ক-ভার হল = 31·51

1.7 অনুশীলনী-1

1. তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ কাকে বলে ? কয়েকটি উদাহরণ দিন। তড়িৎবিশ্লেষণ বলতে কী বোঝেন ? ব্যাখ্যা লিখুন : (i) ফ্যারাডে, (ii) তড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক।
2. ফ্যারাডের সূত্র দুটি বিবৃত ও ব্যাখ্যা করুন। তাদের সমন্বিত সমীকরণটি উপপাদন করুন।
3. আরহেনিয়াসের আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্ব আলোচনা করুন এবং তার পরিপ্রেক্ষিতে ফ্যারাডের সূত্রাবলি উপস্থাপন করুন।
4. মৌলের তাড়িৎ-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক ও রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক যথাযথ সমীকরণের সাহায্যে যুক্ত করুন।
5. 'এক ফ্যারাডে তড়িৎকে এক মোল তড়িৎ বলা যেতে পারে'—ব্যাখ্যা দিন।

1.8 পরিবাহিতা, আপেক্ষিক পরিবাহিতা

এখানে আমরা রোধ ও পরিবাহিতার মধ্যে সম্পর্ক, আপেক্ষিক পরিবাহিতার সংজ্ঞা সম্বন্ধে আলোচনা করব এবং পরে দ্রবণের গাঢ়ত্বের ওপর আপেক্ষিক পরিবাহিতার নির্ভরশীলতা, দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা এবং দ্রবণের মাত্রার সঙ্গে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার পরিবর্তন, দুটি পরিবাহিতার মধ্যে সম্পর্কই বা কী সে বিষয়গুলি নিয়ে আলোচনা করব।

1.8.1 রোধ ও পরিবাহিতার সম্পর্ক (Relation between Resistance and Conductance)

যদি কোনো তারের দুই প্রান্তের বিভব পার্থক্য E ভোল্ট হয় এবং ওই তারের মধ্যে দিয়ে I অ্যাম্পিয়ার তড়িৎপ্রবাহ পরিচালিত হয়, তাহলে ওহমের সূত্র (Ohm's law) অনুসারে বলা যায়,

$$I = \frac{E}{R} \quad [R = \text{রোধ (ওহম এককে)}]$$

কোনো তড়িৎপরিবাহীর রোধের (R) অনোন্যক (Reciprocal)-কে পরিবাহিতা (Conductance) বলা হয়।

$$\text{পরিবাহিতা (C)} = \frac{1}{\text{রোধ}} = \frac{1}{R}$$

ভৌত সংজ্ঞা : যে ধর্মের বলে পদার্থবিশেষ তার মধ্য দিয়ে তড়িৎ (বা তাপ) প্রবাহকে বাধা দেয়, তা হল তার রোধ। স্বভাবতই, পরিবাহিতা ধর্মের বলে বস্তু তার নিজের মধ্য দিয়ে তড়িৎ চলনে সহায়তা করে।

1.8.2 আপেক্ষিক পরিবাহিতার সংজ্ঞা ও একক নির্ণয়

কোনো পরিবাহীর মধ্য দিয়ে তড়িৎপ্রবাহের সময় পরিবাহীটি যে রোধ (R) বা বাধার সৃষ্টি করে, তা

ওই পরিবাহীর দৈর্ঘ্যের (l) সমানুপাতিক ও প্রস্থচ্ছেদের (A) ব্যস্তানুপাতিক।

$$R \propto \frac{l}{A}$$

বা $$R = \rho \times \frac{l}{A} \qquad ......(7)$$

'ρ' একটি সমানুপাতিক ধ্রুবক এবং একে বলা হয় আপেক্ষিক রোধ (specific resistance)।

যদি $l = 1$ এবং $A = 1$ হয়, তবে $R = \rho$

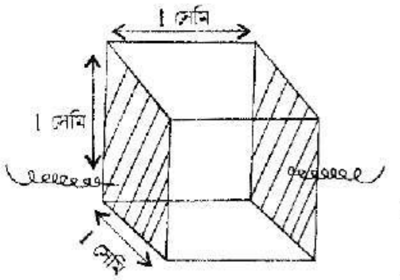
বলা যায়, এক সেমি দৈর্ঘ এবং এক সেমি প্রস্থচ্ছেদবিশিষ্ট কোনো পরিবাহী তড়িৎপ্রবাহের পথে যে বাধা বা রোধের সৃষ্টি করে, তাকেই পরিবাহীর আপেক্ষিক রোধ বলা হয়।

আপেক্ষিক রোধের (ρ) অনোন্যককে বলা হয় আপেক্ষিক পরিবাহিতা (specific conductance) এবং একে κ (কাপ্পা) চিহ্ন দিয়ে প্রকাশ করা হয়।

সুতরাং $$(\kappa) = \frac{1}{\rho} \qquad ......(8)$$

এখন (7) নং সমীকরণ হতে ρ এর মান (8) নং সমীকরণে বসিয়ে পাই,

$$\kappa \text{ (কাপ্পা) } = \left(\frac{1}{R}\right) \times \frac{l}{A} \qquad ......(9)$$



যদি $l = 1$ এবং $A = 1$ হয়, তবে $\kappa = \frac{1}{R} = C$।

সুতরাং এক সেমি দূরে অবস্থিত এবং এক বর্গসেমি প্রস্থচ্ছেদবিশিষ্ট দুটি তড়িৎদ্বারের মধ্যবর্তী দ্রবণের পরিবাহিতাকে $\left(\frac{1}{R}\right)$ বলা যেতে পারে ওই দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ)।

অর্থাৎ এক ঘনসেমি দ্রবণের পরিবাহিতাই হল ওই দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা।

'l' সেমি দৈর্ঘ্য এবং 'A' বর্গসেমি প্রস্থচ্ছেদবিশিষ্ট কোনো দ্রবণের রোধ যদি R ওহম হয়, তবে ওই দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা

$$\kappa \text{ (কাপ্পা) } = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} \quad \left[\text{যেখানে } \frac{1}{R} = \text{ পরিবাহিতা (C)}\right]$$

আপেক্ষিক পরিবাহিতার একক :

$$\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা } (\kappa) = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$$

$$\therefore \text{ আপেক্ষিক পরিবাহিতার একক} = \frac{1}{\text{রোধের একক}} \times \frac{\text{দৈর্ঘ্যের একক}}{\text{ক্ষেত্রফলের একক}}$$

$$= \frac{1}{\text{ওহম}} \times \frac{\text{সেমি}}{\text{সেমি}^2}$$

$$= \text{ওহম}^{-1} \text{ সেমি}^{-1} \ (ohm^{-1}cm^{-1})$$

$$= \text{মো সেমি}^{-1} \ (mho\ cm^{-1}) \ [\text{ওহম}^{-1} \equiv \text{মো}]$$

1.8.3 দ্রবণের গাঢ়ত্বের ওপর আপেক্ষিক পরিবাহিতার নির্ভরশীলতা (Dependence of the specific conductance on the concentration of the Solution)

বিজ্ঞানী কোলরাউস 18°C উষ্ণতায় কয়েকটি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিভিন্ন মাত্রার লঘু দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা κ (কাপ্পা) নির্ণয় করেন। তাঁর পরীক্ষার ফলাফল সারণি-1-এ দেখানো হল।

সারণি-1

নর্মালিটি	আপেক্ষিক পরিবাহিতা κ (18°C) মো সেমি$^{-1}$		
	CH_3COOH	KCl	CH_3COONa
1·0000	0·0013200	0·0982000	0·0412000
0·5000	0·0010050	0·0511500	0·0247000
0·0500	0·0002400	0·0111900	0·0061100
0·0100	0·00011300	0·0012250	0·0007020
0·0010	0·0000410	0·0001276	0·0000752
0·0001	0·0000107	0·0000129	0·0000768

খুব বেশি গাঢ় নয়, এক রকম দ্রবণের ক্ষেত্রে মৃদু ও তীব্র উভয় প্রকার তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের আপেক্ষিক পরিবাহিতা লঘুতা (Dilution)-র সঙ্গে ক্রমশ হ্রাস পায় (ওপরের তালিকা লক্ষ্য করুন)। এই আপেক্ষিক পরিবাহিতা হ্রাসের প্রধান কারণ হল, প্রতি একক আয়তনে মোট আয়ণের সংখ্যার হ্রাস পাওয়া। মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে দেখা যায়, লঘুতা বৃদ্ধির সঙ্গে বিয়োজনজনিত কারণে মোট আয়ণ সংখ্যা কিছুটা বৃদ্ধি পায়, কিন্তু তার পরিমাণ লঘুতার মাত্রার তুলনায় অনেক কম। সুতরাং, অপেক্ষিক পরিবাহিতা হ্রাস পায়। তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থগুলি দ্রবণে সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। সুতরাং কোনো দ্রবণে অতিরিক্ত দ্রাবক মিশিয়ে লঘুতা বৃদ্ধি করলে, প্রতি ঘনসেমি দ্রবণে আয়ণ সংখ্যা হ্রাস পায়। যদিও

আন্তঃআয়ণীয় আকর্ষণ হ্রাসের ফলে কিছু জটিলতাও সৃষ্টি হয় এবং পরিবাহিতা বৃদ্ধি পাওয়ার প্রবণতা দেখা যায়, কিন্তু সর্বশেষ অবস্থায় দেখা যায় তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থগুলির দ্রবণে লঘুতা বৃদ্ধির ফলে আপেক্ষিক পরিবাহিতা হ্রাস পায়।

1.8.4 দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার সংজ্ঞা ও একক নির্ণয় (Definition of equivalent conductance and its unit)

কোনো দ্রবণের যে আয়তনে এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ একটি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ আছে, সেই সমগ্র আয়তনের দ্রবণকে এক সেমি দূরে অবস্থিত দুটি উপযুক্ত আকারের তড়িৎদ্বারের মধ্যে রাখলে দ্রবণটির যে পরিবাহিতা পাওয়া যায়, তাকে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Equivalent conductance) বলে। তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতাকে Λ (ল্যামডা) চিহ্ন দিয়ে প্রকাশ করা হয়।

তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার একক :

ওহম$^{-1}$ সেমি^{2}/গ্রাম-তুল্যাঙ্ক

বা, মো সেমি^{2}/গ্রাম-তুল্যাঙ্ক

1.8.5 দ্রবণের মাত্রার সঙ্গে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার পরিবর্তন (Variation of equivalent conductance with dilution)

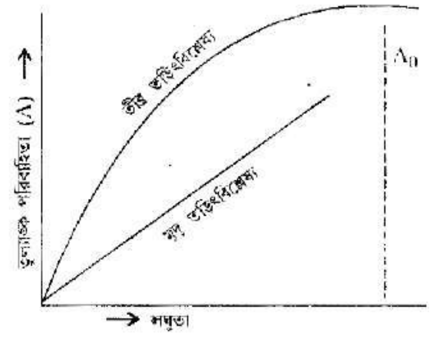
সারণি-2

বিভিন্ন দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (25°C)

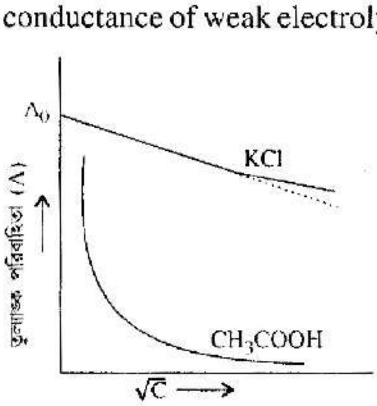
নর্মালিটি (N)	NaOH	KCl	HCl	NaCl	$AgNO_3$	CH_3COOH
0·1000	221·0	128·96	391·32	106·74	109·14	5·21
0·0100	237·0	141·27	412·00	118·51	124·76	16·20
0·0010	245·0	146·95	421·36	123·74	130·51	48·63
0·0005	246·0	147·81	422·74	124·50	131·36	135·00
অসীম লঘুতায়	248·1	149·90	426·74	126·45	133·30	391·00

আপনারা দেখেছেন, এক তুল্যাঙ্ক পরিমাণ তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ থেকে উৎপন্ন মোট আয়ণের পরিবাহিতাই তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা। তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থগুলির ক্ষেত্রে দেখা যায়, প্রায় সকল গাঢ়ত্বেই এরা সম্পূর্ণ বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। ফলে এদের দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধি করলে এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পদার্থ থেকে আর অধিক আয়ণ পাওয়া যায় না। কিন্তু দেখা যায় ধনাত্মক এবং ঋণাত্মক আয়ণগুলির মধ্যে দূরত্ব বৃদ্ধি পাওয়ার ফলে পারস্পরিক আকর্ষণ বলের মান হ্রাস পায়। আয়ণগুলির গতিবেগ বৃদ্ধি পায় সেই সঙ্গে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা বৃদ্ধি পেতে পেতে একটি চরম সীমা সীমায় পৌঁছায় (চিত্র 1.3)।

এই চরম তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতাই হল তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্যের অসীম লঘুতার তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ_0)। যে লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা চরম সীমা (Maximum) স্পর্শ করে, সেই লঘুতাকেই অসীম লঘুতা ধরা হয়। মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থগুলি দ্রবণে আংশিক বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। দ্রবণের লঘুতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে এদের বিয়োজন মাত্রা ও সংখ্যা (আয়ণ) বৃদ্ধি পায় এবং দেখা যায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা ক্রমশ বৃদ্ধি পেতে থাকে। অতি লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার একটি চরম মান পাওয়া যায়। এই চরম মানকে বলা হয় মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের অসীম লঘুতার তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Equivalent conductance of weak electrolytes at infinite dilution)। এই চরম মানকে Λ_0 চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়। অতিরিক্ত লঘু দ্রবণের গাঢ়ত্ব কম এবং আপেক্ষিক পরিবাহিতাও কম ; তাই Λ_0-এর পরিমাপন করা শক্ত কাজ।



চিত্র 1.3



চিত্র 1.4 : তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা বনাম $\sqrt{C}$

তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ)-কে কোটী ও গাঢ়ত্বের বর্গমূল $\left(\sqrt{C}\right)$-কে ভুজ ধরে x লেখচিত্র অঙ্কন করলে (চিত্র 1.4), লঘু দ্রবণের অংশে একটি সরলরেখা পাওয়া যায়। এই সরলরেখাকে y-অক্ষ পর্যন্ত বর্ধিত করলে তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য (যেমন— KCl)-র অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ_0)-র মান পাওয়া যায়।

অপরদিকে মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা Λ বনাম $\left(\sqrt{C}\right)$ লেখচিত্রটি সরলরৈখিক নয়, বরং আয়তপরাবৃত্তাকার। এই লেখচিত্রকে y অক্ষ পর্যন্ত বর্ধিত করে মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের (যেমন—CH_3COOH) Λ_0 নির্ণয় করা যায় না।

1.8.6 তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা ও আপেক্ষিক পরিবাহিতার মধ্যে সম্পর্ক (Relation between equivalent conductance and specific conductance for electrolytes in Solution)

পূর্বেই আপনারা দেখেছেন, কোনো দ্রবণের যে আয়তনে এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ দ্রবীভূত থাকলে এবং সেই সমগ্র আয়তনের দ্রবণকে এক সেমি দূরে অবস্থিত দুটি উপযুক্ত আকারের তড়িৎদ্বারের মধ্যে রাখলে দ্রবণটির যে পরিবাহিতা পাওয়া যায়, তাকেই তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ) বলে।

মনে করুন, 'C' গ্রাম-তুল্যাঙ্ক প্রতি লিটার গাঢ়ত্ব বিশিষ্ট একটি দ্রবণের যে আয়তনে এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ পদার্থ দ্রবীভূত, সেই আয়তনের দ্রবণকে এক সেমি দূরে অবস্থিত দুটি তড়িৎদ্বারের মধ্যে রাখলে যদি ঐ দ্রবণের আয়তন V ঘনসেমি হয়, তবে নিম্নলিখিতভাবে V-এর মান নির্ণয় করা যায়।

C গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পদার্থ দ্রবীভূত আছে 1000 ঘনসেমি দ্রবণে

$\therefore$ 1 গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পদার্থ দ্রবীভূত আছে $\frac{1000}{C}$ ঘনসেমি দ্রবণে

$\therefore$ V (দ্রবণের আয়তন) = $\frac{1000}{C}$ ঘনসেমি।

এবার তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা নির্ণয়ের জন্য ঐ V ঘনসেমি দ্রবণকে এক সেমি দূরে অবস্থিত দুটি তড়িৎদ্বারের মধ্যবর্তী স্থানে রেখে ঐ দ্রবণের রোধ R মাপা হয়।

প্রত্যেক তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রফল = $\frac{\text{দ্রবণের আয়তন}}{\text{তড়িৎদ্বার দুটির দূরত্ব}}$

$= \frac{V \text{ ঘনসেমি}}{1 \text{ সেমি}}$

$= V$ বর্গসেমি।

$\therefore$ দ্রবণের রোধ $(R) = \rho \times \frac{l}{A}$

$R = \rho \times \frac{1}{V}$ [যেখানে ρ (রো) = আপেক্ষিক রোধ] ......(10)

যেহেতু তড়িৎদ্বার দুটির দূরত্ব $(l) = 1$ সেমি এবং প্রত্যেক তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রফল $= V$ বর্গসেমি

সুতরাং, তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $(\Lambda) = \frac{1}{\text{রোধ}} = \frac{1}{R}$ ......(11)

এখন (10) নং সমীকরণ থেকে R এর মান (11) নং সমীকরণে বসিয়ে পাওয়া যাবে,

তুল্যাঙ্ক-পরিবাহিতা $(\Lambda) = \frac{1}{\rho} \times V$

$= k \times V$ $\left[\because \kappa \text{ (কাপ্পা)} = \frac{1}{\rho}\right]$

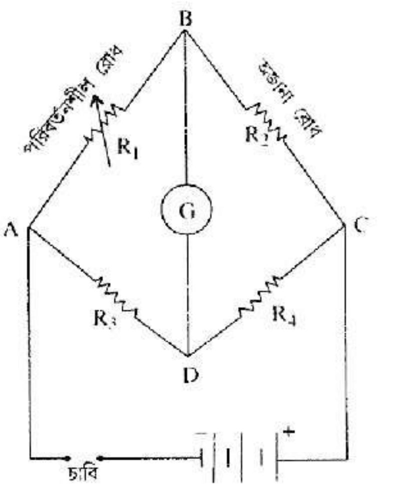
$= \kappa \times \frac{1000}{C}$ $\left[\because V = \frac{1000}{C}\right]$

সুতরাং, দেখা গেল কোনো দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) নির্ণয় করে, এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ পদার্থ দ্রবীভূত আছে এমন দ্রবণের আয়তন দিয়ে গুণ করলে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা Λ পাওয়া যায়।

1.8.7 কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের পরিবাহিতা পরীক্ষা দ্বারা নির্ধারণ এবং ওই নির্ণীত পরিবাহিতার মান থেকে আপেক্ষিক ও তুল্যাঙ্ক-পরিবাহিতার মান নির্ণয় (Experimental determination of conductance of an electrolyte and determination of specific and equivalent conductance from it)

সর্বপ্রথম হুইটস্টোন ব্রিজের (Wheatstone bridge) নীতি ব্যবহার করে কোনো দ্রবণের রোধ (R) নির্ণয় করা হয়। এই রোধের অনোন্যক (reciprocal) হল দ্রবণের পরিবাহিতা $\left(\frac{1}{R}\right)$। পরে এই পরিবাহিতার জ্ঞাত মান থেকে আপেক্ষিক ও তুল্যাঙ্ক-পরিবাহিতা নির্ণয় করা হয়।

(i) **তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের পরিবাহিতা নির্ণয় :** আমরা জানি পরিবাহিতা রোধের অনোন্যক। হুইটস্টোন ব্রীজের সাহায্যে রোধ নির্ণয় করে সহজেই পরিবাহিতা নির্ণয় করা যায়। (চিত্র নং 1.5)-তে একটি হুইটস্টোন ব্রীজের কার্যপ্রণালী দেখানো হল। এখানে চিত্র অনুসারে চারটি রোধ R_1, R_2, R_3 এবং R_4 সজ্জিত আছে। এখানে R_1 একটি পরিবর্তনশীল রোধ (variable resistance) এবং R_2 একটি অজানা রোধ। নিরপেক্ষ বিন্দু (null point)-তে গ্যালভানোমিটারের (G) কাঁটার কোনো বিক্ষেপ (deflection) দেখা যাবে না।



চিত্র 1.5 : হুইটস্টোন ব্রীজের কার্যপ্রণালী

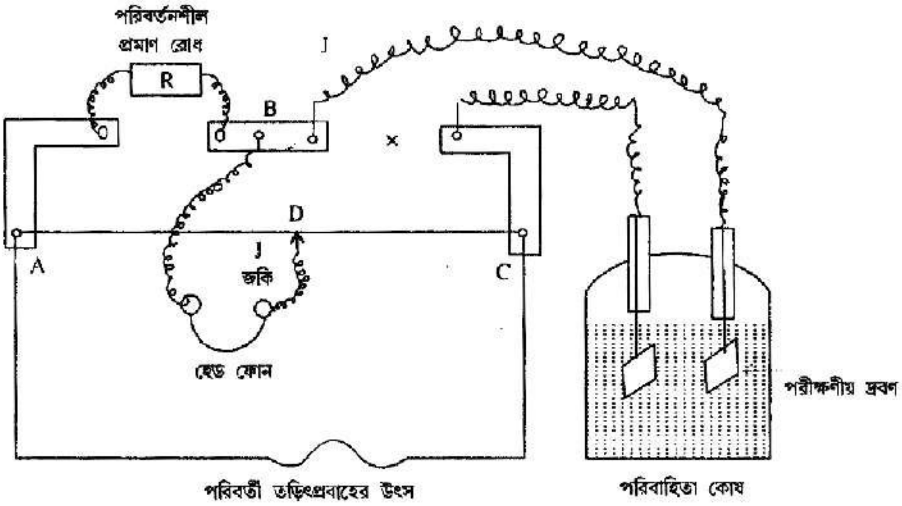
এমতাবস্থায় $$\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4} \qquad \text{...... (12)}$$

এখন R_1, R_3, R_4 রোধের মান জানা থাকলে সমীকরণ (12) থেকে অজানা রোধ R_2-এর মান সহজেই নির্ধারণ করা যায়।

হুইটস্টোন সেতুর সরঞ্জামের মধ্যে দ্রবণটি রেখে তার মধ্যে বিদ্যুৎপ্রবাহ পাঠানো হয়। তাই দুটি তড়িৎদ্বারযুক্ত বিশেষ রকমের আধার বা কোষে দ্রবণটি নিতে হয় ; এই ধরনের কোষ আসলে ছিপিযুক্ত পাইরেক্স কাচের একটি ছোটো বোতলের মধ্যে দুটি চতুষ্কোণ সমআকারের প্লাটিনাম তড়িৎদ্বারের নির্দিষ্ট দূরত্বে উল্লম্ব সজ্জা। বিভিন্ন ধরনের পরিবাহিতা কোষ এই কাজে ব্যবহৃত হয়। যদি সমপ্রবাহ (direct current) ব্যবহৃত হয় তবে তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের মধ্যে তড়িৎবিশ্লেষণ ঘটায় এবং ফলে দ্রবণের রোধের

পরিবর্তন ঘটে। এই ধরনের ঘটনাকে ছদন ঘটনা (Polarization effect) বলা হয়। এই ধরনের অসুবিধা দূর করার জন্য পরিবর্তী বিদ্যুৎপ্রবাহ (Alternating current of frequency 50-200 cycles per second) ব্যবহৃত হয়। নিরপেক্ষ বিন্দু সঠিকভাবে নির্ধারণের জন্য গ্যালভানোমিটারের পরিবর্তে হেডফোন ব্যবহৃত হয়।

দ্রবণের রোধ পরিমাপের জন্য হুইটস্টোন সেতু ব্যবস্থাটি 1.6 চিত্রে দেখানো হল।



চিত্র 1.6

এখন প্রমাণ রোধের বাক্স থেকে একটি নির্দিষ্ট রোধ R এমনভাবে চিত্রের বর্তনীর সঙ্গে যুক্ত করা হল যে, স্কেলের ওপর রক্ষিত সমান বেধের AC তার বরাবর চলমান জকি (J) এর সাহায্যে যাতে হেডফোনের মধ্যে উদ্ভূত শব্দের পরিমাণ সব থেকে কম হয়।

মনে করা যাক, এই অবস্থায় জকি (J) AC তারকে মধ্য বিন্দুর কাছাকাছি D বিন্দুতে স্পর্শ করে। এখন যদি পরীক্ষণীয় দ্রবণের রোধ (X) হয়, হুইটস্টোন ব্রীজের নীতি থেকে আমরা লিখতে পারি,

$$\frac{\text{রোধ (R)}}{\text{রোধ (X)}} = \frac{\text{AD তারের রোধ}}{\text{CD তারের রোধ}} = \frac{\text{AD দৈর্ঘ}}{\text{CD দৈর্ঘ}}$$

বা $$\text{রোধ (X)} = \text{রোধ (R)} \times \frac{\text{CD দৈর্ঘ}}{\text{AD দৈর্ঘ}}$$

এখন সহজেই R রোধের মান এবং D বিন্দুর দূরত্ব পরিমাপের সাহায্যে দ্রবণের রোধ (X) নির্ণয় করা যায়।

$$\text{পরিবাহিতা (C)} = \frac{1}{X} \quad [X = \text{পরীক্ষণীয় দ্রবণের রোধ}]$$

[আধুনিক ডিজিট্যাল যন্ত্রে সরাসরি রোধ বা পরিবাহিতার মান পাওয়া যায়।]

(ii) **তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা নির্ণয়** : ওপরের পদ্ধতির সাহায্যে প্রথমে দ্রবণের পরিবাহিতা নির্ণয় করা হয়, সেই মান হতে আপেক্ষিক পরিবাহিতার মান নির্ণয় করা হয়। যদি পরিবাহিতা কোষের তড়িৎদ্বার দুটির দূরত্ব ও ক্ষেত্রফল যথাক্রমে l ও A হয়,

$$\text{দ্রবণের রোধ (R)} = \rho \times \frac{l}{A} \quad [\rho = \text{আপেক্ষিক রোধ}]$$

$$\text{বা, } \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

$$\text{বা, } \kappa \text{ (আপেক্ষিক পরিবাহিতা)} = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} \quad \left[\because \kappa = \frac{1}{\rho}\right]$$

$$\text{বা, } \kappa \text{ (কাপ্পা)} = C \times \frac{l}{A} \quad \left[\because C = \frac{1}{R}\right] \quad ......(13)$$

(13) নং সমীকরণের $\frac{l}{A}$ রাশিটিকে বলা হয় কোষ ধ্রুবক (Cell cosntant)।

একটি নির্দিষ্ট পরিবাহিতা কোষের ক্ষেত্রে কোষ ধ্রুবকের মান নির্দিষ্ট।
সমীকরণ (13) থেকে লেখা যায়,

$$\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা } (\kappa) = \text{দৃষ্ট (বা পরীক্ষালব্ধ) পরিবাহিতা} \times \frac{l}{A}$$

এই সমীকরণটি থেকে কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা κ (কাপ্পা) সহজেই বের করা যায়।

(iii) **তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা নির্ণয় :** প্রথমে ওপরে বর্ণিত দুটি পদ্ধতির সাহায্যে দ্রবণের ও আপেক্ষিক পরিবাহিতা নির্ণয় করা হয়। পরে নীচে ব্যবহৃত সমীকরণটির সাহায্যে তুল্যাঙ্ক-পরিবাহিতা নির্ণয় করা হয়।

$$\text{তুল্যাঙ্ক-পরিবাহিতা } (\Lambda) = \text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা } (\kappa) \times \frac{1000}{C}$$

যেখানে C = তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের গাঢ়ত্ব (গ্রাম-তুল্যাঙ্ক/লিটার)।

1.8.8 কোষ ধ্রুবক, পরিবাহিতা কোষের কোষ ধ্রুবকের মান

কোষ ধ্রুবক (Cell constant) : একটি নির্দিষ্ট পরিবাহিতা কোষ ব্যবহার করে কোনো দ্রবণের রোধ পরিমাপ করে, আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) নির্ণয় করার জন্য ব্যবহৃত সমীকরণটি হল—

$$\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা } (\kappa) = \left(\frac{l}{A}\right) \times \left(\frac{1}{R}\right) \quad [R = \text{দ্রবণের রোধ}]$$

এই সমীকরণে ব্যবহৃত $\left(\frac{l}{A}\right)$ রাশিটিকে বলা হয় কোষ ধ্রুবক (Cell consant)।

l = তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যবর্তী দূরত্ব

A = প্রতিটি তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রফল।

অথবা বলা যায়, কোনো পরিবাহিতা কোষের তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যবর্তী দূরত্ব এবং তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রফলের অনুপাতকেই বলা হয় ওই পরিবাহিতা কোষের কোষ ধ্রুবক। ভিন্ন ভিন্ন পরিবাহিতা কোষের ক্ষেত্রে কোষ ধ্রুবকের মান আলাদা আলাদা হয়।

পরীক্ষা থেকে দেখা গেছে, $\left(\frac{l}{A}\right)$-এর মান যত বেশি হবে, পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা $\left(\frac{1}{R}\right)$-এর মান তত কম হবে। কিন্তু এদের গুণফল (নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়) ধ্রুবক হয়। অর্থাৎ স্থির তাপমাত্রায় আপেক্ষিক পরিবাহিতার মানের কোনো পরিবর্তন হয় না। অর্থাৎ বিভিন্ন কোষ ধ্রুবক সম্পন্ন কোষে আপেক্ষিক পরিবাহিতা পরিমাপ করলে একই মান পাওয়া যাবে।

পরিবাহিতা কোষের কোষ ধ্রুবকের মান :

কোনো দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) = পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা × কোষ ধ্রুবক

$$\therefore \text{ কোষ ধ্রুবক } \left(\frac{l}{A}\right) = \frac{\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা } (\kappa)}{\text{পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা}}$$

একটি নির্দিষ্ট কোষের মধ্যে জ্ঞাত মাত্রার দ্রবণ নিয়ে কোষ বিশেষ তাপমাত্রায় ওই দ্রবণের পরিবাহিতা বের করে যদি পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা দিয়ে কোলরাউসের তালিকা থেকে প্রাপ্ত আপেক্ষিক পরিবাহিতাকে ভাগ করা হয়, তবে কোষ ধ্রুবকের মান জানা যায়। এখন যদি পরিবাহিতা কোষটির তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যবর্তী দূরত্বকে তড়িৎদ্বারগুলির গড় ক্ষেত্রফল দিয়ে ভাগ করা হয়, তবে দেখা যায় প্রাপ্ত ভাগফলটি পূর্বের পরীক্ষায় প্রাপ্ত কোষ ধ্রুবকের মানের সঙ্গে সমান।

1.8.9 পরিবাহিতা অনুপাত ও বিয়োজন মাত্রা (Conductance ratio and degree of dissociation)

যে কোনো দ্রবণের পরিবাহিতা প্রধানত তিনটি বিষয়ের ওপর নির্ভর করে— (i) আয়ণের আধান (charge) বা যোজ্যতা, (ii) আয়ণগুলির গতিবেগ (mobility) বা সচলতা ও (iii) আয়ণ সংখ্যা। দেখা গেছে, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে লঘুতার সঙ্গে গতি বা সচলতার খুবই সামান্য পরিবর্তন ঘটে। আবার আপনারা জানেন কোনো নির্দিষ্ট দ্রবণে আয়ণের আধান সর্বদা নির্দিষ্ট। মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে পরিবাহিতা প্রধানত আয়ণ সংখ্যার ওপর নির্ভর করে।

যদি C গাঢ়ত্ববিশিষ্ট কোনো দ্রবণে একটি মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের বিয়োজন মাত্রা = α হয়, এবং

প্রতি অণুর বিয়োজনে n সংখ্যক আয়নের সৃষ্টি হয়,

তখন, C গাঢ়ত্বে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $(\Lambda_C) \propto n.C.\alpha$ এবং

অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $(\Lambda_0) \propto n.C$

বা, $\frac{\Lambda_C}{\Lambda_0} = \frac{\alpha.n.C}{n.C} = \alpha$ (বিয়োজন মাত্রা)

সুতরাং, বলা যেতে পারে 'C' গাঢ়ত্বে কোন মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা (α)-এর মান, ঐ গাঢ়ত্বে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা ও অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার অনুপাতের সঙ্গে সমান এবং $\left(\frac{\Lambda_C}{\Lambda_0}\right)$ অনুপাতটিকে পরিবাহিতা অনুপাত (conductance ratio) বলে এবং এই পরিবাহিতা অনুপাতের সাহায্যে কোন মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা (Degree of dissociation) নির্ণয় করা হয়।

1.9 কোলরাউসের আয়নের স্বাধীন প্রচরণ সূত্র ও তার তাৎপর্য (Kohlrusch's law of Independent Migration of Ions and Explanation)

কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার মান তার সংগঠক আয়নসমূহের আয়নীয় পরিবাহিতার যোগফলের সমান, অর্থাৎ

$$\Lambda_0 = \lambda^\circ_C + \lambda^\circ_a$$

Λ_0 = অসীম লঘুতায় কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা ;

λ°_C = তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির সংগঠক ধনাত্মক (cation) আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা (অসীম লঘুতায়) ;

λ°_a = তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির সংগঠক ঋণাত্মক (anion) আয়নের আয়নীয় পরিবাহিতা (অসীম লঘুতায়)।

তাৎপর্য : আপনারা জানেন অসীম লঘুতায় কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের অণুগুলি সম্পূর্ণ বিয়োজিত হয়ে পরস্পরের মধ্যে কম আকর্ষণ বলে দূরবর্তী অবস্থানে অবস্থান করে বলে ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণগুলির মধ্যে আকর্ষণ বলের মান প্রায় শূন্য হয়ে যায়। সুতরাং বলা যায়, অসীম লঘুতায় এক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ মোট যে পরিমাণ তড়িৎ পরিবহন করে, তা ওই তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ থেকে উৎপন্ন সকল ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণ দ্বারা পরিবাহিত তড়িতের সমষ্টির সমান। সুতরাং, NaCl এবং CH_3COOH এর অসীম লঘুতায় দ্রবণের ক্ষেত্রে কোলরাউসের সূত্র প্রয়োগ করে পাওয়া যায়—

$$\Lambda_{0(NaCl)} = \lambda^{\circ}_{(Na^{+})} + \lambda^{\circ}_{(Cl^{-})}$$

$$\Lambda_{0(CH_3COOH)} = \lambda^{\circ}_{(CH_3COO^{-})} + \lambda^{\circ}_{(H^{+})}$$

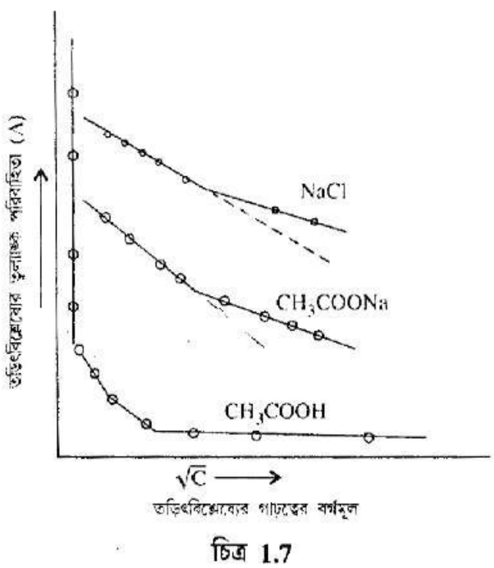
1.9.1 পরীক্ষা দ্বারা Λ_0-এর মান নির্ধারণ [Experimental determination of Equivalent conductance at infinite dilution (Λ_0)]

তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্যের ধর্মাবলী বিশ্লেষণ করলে লক্ষ্য করা যাবে যে, অতি লঘু দ্রবণে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ)-কে গাঢ়ত্বের বর্গমূল $\sqrt{C}$ -এর সঙ্গে বিন্দু পাতিত করলে একটি সরলরেখা (চিত্র 1.7) পাওয়া যায় এবং এই রেখাটি গাঢ়ত্ব অক্ষ (x)-কে যে বিন্দুতে ছেদ করে, তাই হল অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক-পরিবাহিতা (Λ_0)-র মান। কিংবা বলা যেতে পারে অতি লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে—

$$\Lambda \text{ (তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা)} = \Lambda_0 \text{ (অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা)} - K\sqrt{C}$$

[K = ধ্রুবক, $\sqrt{C}$ = গাঢ়ত্বের বর্গমূল]

তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে Λ এবং $\sqrt{C}$ এর পারস্পরিক লেখটিকে শূন্য গাঢ়ত্ব পর্যন্ত প্রসারিত করে পরীক্ষামূলকভাবে Λ_0 মান নির্ধারণ করা হয়। কিন্তু মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে (Λ_0) -র মান এই ধরনের চরম প্রান্তিক মানে পৌঁছায় না। (চিত্রে CH_3COOH- এর লেখ)। সুতরাং, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের (Λ_0) -র মান পরীক্ষা দ্বারা সরাসরি নির্ণয় করা যায় না। এর মান কোলরাউসের সূত্রের সাহায্যে পরোক্ষভাবে গণনা করা হয়। যেমন— CH_3COOH-এ (Λ_0) -এর মান নিম্নোক্ত উপায়ে গণনা করা যায় :



চিত্র 1.7

$$\Lambda_{0(CH_3COOH)} = \lambda^{\circ}_{(CH_3COO^{-})} + \lambda^{\circ}_{(H^{+})} \quad \text{(কোলরাউসের সূত্রানুসারে)}$$

$$= \left[\lambda^{\circ}_{(CH_3COO^{-})} + \lambda^{\circ}_{(Na^{+})}\right] + \left[\lambda^{\circ}_{(H^{+})} + \lambda^{\circ}_{(Cl^{-})}\right] - \left[\lambda^{\circ}_{(Na^{+})} + \lambda^{\circ}_{(Cl^{-})}\right]$$

$$= \Lambda_{0(CH_3COONa)} + \Lambda_{0(HCl)} - \Lambda_{0(NaCl)} \qquad \text{...... (14)}$$

এখন CH_3COONa, HCl এবং NaCl এই তিনটি পদার্থ তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ হওয়ায় (Λ) বনাম ($\sqrt{C}$) লেখচিত্রগুলি প্রত্যেক ক্ষেত্রেই সরলরৈখিক হয়। সুতরাং, লেখচিত্রগুলিকে শূন্য গাঢ়ত্ব

($C = 0$) পর্যন্ত বর্ধিত করে, ওই পদার্থগুলির অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ_0) নির্ণয় করা যায়। প্রাপ্ত (Λ_0)-এর মানগুলিকে সমীকরণ (14)-তে বসিয়ে সহজেই CH_3COOH-এর অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা নির্ণয় করা যায়। এই পদ্ধতি অনুসরণ করে অন্যান্য মৃদু, তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (অসীম লঘুতায়) নির্ণয় করা সম্ভব।

1.10 আয়ণীয় সচলতা বা চরম গতিবেগ এবং তার একক (Ionic mobility or Absolute velocity of ions and its unit)

কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের মধ্যে দুটি তড়িৎদ্বার ডুবিয়ে রেখে, তড়িৎ প্রবাহিত করলে দ্রবণের মধ্যস্থিত ক্যাটায়ণগুলি ক্যাথোডের দিকে এবং অ্যানায়ণগুলি অ্যানোডের দিকে চলমান হয়। দেখা গেছে যে, আয়ণগুলির গতিবেগ তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যবর্তী দূরত্ব এবং তড়িৎদ্বার দুটির ওপর প্রযুক্ত বিভব প্রভেদের ওপর নির্ভর করে।

তাই বিভিন্ন আয়ণের গতিবেগের তুলনা করবার জন্য বিভব অবক্রম (potential gradient) নামক রাশিটির সাহায্য নেওয়া হয়।

$$\text{বিভব অবক্রম (potential gradient)} = \frac{\text{তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যে বিভব পার্থক্য}}{\text{তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যবর্তী দূরত্ব}}$$

সুতরাং, আয়ণীয় সচলতার সংজ্ঞা হিসাবে বলা যায়, প্রতি সেন্টিমিটার দূরত্বে এক ভোল্ট বিভব পার্থক্যের মধ্য দিয়ে কোন আয়ণ প্রতি সেকেন্ডে যত সেন্টিমিটার দূরত্ব অতিক্রম করে, সেটাই ওই আয়ণের পরম গতিবেগ বা আয়ণীয় সচলতা।

আয়ণীয় সচলতার একক : $\frac{\text{সেমি}}{\text{সেকেন্ড}} \Big/ \frac{\text{ভোল্ট}}{\text{সেমি}}$ বা সেমি^{2}/(ভোল্ট-সেকেন্ড) অর্থাৎ cm^2/volt-sec

1.10.1 আয়ণের পরম গতিবেগের সঙ্গে আয়ণীয় পরিবাহিতার সম্পর্ক (Relation between Absolute velocity of ions and Inoic conductivity)

আয়ণীয় যথার্থ গতিবেগ ক্রমমাত্রা বা বিভব অবক্রমের (potential gradient)-এর সমানুপাতিক অর্থাৎ

$$\text{আয়ণীয় পরিবাহিতা} \propto \text{আয়ণীয় গতিবেগ।}$$

প্রযুক্ত তড়িচ্চালক বলকে তড়িৎদ্বার দুটির দূরত্ব দিয়ে ভাগ করলে যে ভাগফল পাওয়া যায়, তাকেই বিভব অবক্রম বা ক্রমমাত্রা বলে। লঘু দ্রবণে একক বিভব অবক্রমে, আয়ণের যে গতিবেগ, তাকেই ওই আয়ণের পরম গতিবেগ বলা হয়। এই গতিবেগ সেন্টিমিটারে মাপা হয়।

তাত্ত্বিকভাবে দেখানো যায়—

ক্যাটায়ণের পরম গতিবেগ $(U_+) = \frac{\lambda_+}{F}$

অ্যানায়ণের পরম গতিবেগ $(U_-) = \frac{\lambda_-}{F}$

যেখানে $\lambda_+ =$ ক্যাটায়ণের আয়ণীয় পরিবাহিতা

$\lambda_- =$ অ্যানায়ণের আয়ণীয় পরিবাহিতা

F (ফ্যারাডে) $= 96500$ কুলম্ব (স্থূলতঃ)।

$$\therefore \lambda_+ + \lambda_- = \frac{(U_+ + U_-)}{F}$$

সারণি-3

ধনাত্মক আয়ণ	পরম গতিবেগ U_+	ঋণাত্মক আয়ণ	পরম গতিবেগ U_-
Na^+	5.19×10^{-4} সেমি/সেকেন্ড	NO_3^-	7.40×10^{-4} সেমি/সেকেন্ড
Ba^{++}	6.60×10^{-4} ,,	Cl^-	7.91×10^{-4} ,,
K^+	7.61×10^{-4} ,,	$SO_4^=$	8.27×10^{-4} ,,
H^+	36.2×10^{-4} ,,	OH^-	20.5×10^{-4} ,,

(25° উষ্ণতায় বিভিন্ন আয়ণের পরম গতিবেগ)

ওপরের সারণি থেকে দেখতে পাচ্ছেন H^+ (ক্যাটায়ণ) এবং OH^- (অ্যানায়ণের) আয়ণের আয়ণীয় সচলতা (Ionio mobility) বেশি হয়। ফলে তাদের আয়ণীয় পরিবাহিতাও বেশি হয়। দেখা গেছে উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গো সঙ্গো এই গতিবেগ (পরম) প্রতি ডিগ্রিতে প্রায় 2 শতাংশ বৃদ্ধি পায়।

1.10.2 অনুশীলনী-2

1. 25°C উষ্ণতায় একই পরিবাহিতা কোষে 0.01(N) KCl এবং 0.01(N) HCl দ্রবণের রোধ যথাক্রমে 150.00 ohm এবং 51.40 ohm। KCl দ্রবণটির 25°C উষ্ণতায় আপেক্ষিক পরিবাহিতা $1.41 \times 10^{-3}\ ohm^{-1}cm^{-1}$ হলে ওই উষ্ণতায় HCl দ্রবণটির তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা নির্ণয় করুন।

2. কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্যের 0.1 (N) দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0.009 মো সেমি$^{-1}$। অসীম লঘুতায় এর তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা 109 মো সেমি^{2}। দ্রবণে তড়িৎবিশ্লেষ্যটির বিয়োজন মাত্রা গণনা করুন।

3. একটি পরিবাহিতা কোষের তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যেকার দূরত্ব 1 সেমি এবং প্রতিটির প্রস্থচ্ছেদ

2 সেমি। প্রতি লিটারে 50 গ্রাম KCl আছে এমন দ্রবণ দ্বারা উক্ত কোষকে পূর্ণ করলে, কোষের রোধ হয় 7·25 ওহম। উক্ত দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা গণনা করুন।

4. একটি ডেসি নর্ম্যাল দ্রবণের রোধের মান $2{\cdot}5\times10^3$ ওহম হলে, দ্রবণটির তুল্যাঙ্ক-পরিবাহিতা নির্ণয় করুন। (কোষ-ধ্রুবক = 1·15 সেমি$^{-1}$)

5. একটি পরিবাহিতা কোষের সমান্তরাল ইলেকট্রোড দুটির প্রত্যেকটির ক্ষেত্রফল 1·25 বর্গসেমি। ওই কোষটিকে একটি দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ করে রোধের মান পাওয়া গেল 160 ওহম। দ্রবণটির আপেক্ষিক পরিবাহিতা 0·016 ওহম$^{-1}$সেমি$^{-1}$ হলে ইলেকট্রোড দুটির মধ্যে দূরত্ব ও কোষ-ধ্রুবক গণনা করুন।

6. পরিবাহিতা পরিমাপের জন্য তড়িৎবিশ্লেষ্যের দ্রবণ প্রস্তুতিতে পরিবাহিতা জল ব্যবহার করা হয় কেন ?

7. পরিবাহিতা কোষের তড়িৎদ্বারগুলি প্লাটিনাম ব্ল্যাক (Pt Black) দ্বারা প্রলেপ দেওয়া হয় কেন ?

8. কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নিম্নলিখিত তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণগুলিকে তাদের ক্রমবর্ধমান তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা অনুসারে সাজান :

   (i) 0.1 (N) Na_2SO_4 দ্রবণ (ii) 1·0 (N) Na_2SO_4 দ্রবণ।

   (iii) 0·01 (N) Na_2SO_4 দ্রবণ (iv) অসীম লঘুতাবিশিষ্ট Na_2SO_4 দ্রবণ

9. তড়িৎপ্রবাহের কার্যকারিতা (current efficiency) বলতে কী বোঝেন ?

1.10.3 উত্তরমালা (অনুশীলনী-2)

(1) 0·01 (N) KCl দ্রবণের ক্ষেত্রে,

পরীক্ষালব্ধ রোধ = 150·00 ohm

$$\therefore \text{ পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা } = \frac{1}{R} = \frac{1}{150}\,\text{ohm}^{-1}$$

এবং প্রদত্ত আপেক্ষিক পরিবাহিতা $= 1{\cdot}41\times10^{-3}\,\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

কিন্তু, আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) = পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা $\left(\frac{1}{R}\right)$ × কোষ-ধ্রুবক।

$$\therefore \text{ কোষ-ধ্রুবক } = \frac{\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা}}{\text{পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা}} = \frac{1{\cdot}41\times10^{-3}}{\frac{1}{150}} = 1{\cdot}41\times10^{-3}\times150$$

$$= 0{\cdot}2115\ \text{cm}^{-1}$$

এখন 0·01 (N) HCl দ্রবণের ক্ষেত্রে,

পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা $= \frac{1}{R} = \frac{1}{51 \cdot 40} ohm^{-1}$

আবার আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) = পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা × কোষ-ধ্রুবক।

$$= \frac{1}{51.4} \times 0.2115$$

$$= 4.1148 \times 10^{-3}\ ohm^{-1}cm^{-1}$$

আবার তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ) = আপেক্ষিক পরিবাহিতা × $\frac{1000}{C}$

$$= 4.1148 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{0.01}$$ [যেহেতু C =0.01 gm-eqv./lit]

$$= 411.48\ ohm^{-1}cm^{2}/gm\text{-}eqv$$

(2) 0.1 (N) দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা $(\kappa) = 0.009$ মো সেমি$^{-1}$

$\therefore$ তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা = আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) × $\frac{1000}{C}$

$$= 0.009 \times \frac{1000}{0.1} \qquad [\because C = 0.1]$$

= 90 মো সেমি^{2}/গ্রাম-তুল্যাঙ্ক

আবার আমরা জানি, বিয়োজন মাত্রা $(\alpha) = \frac{\Lambda_C}{\Lambda_0}$

[যেখানে Λ_C = 'C' গাঢ়ত্বে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা

Λ_0 = অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা]

$\therefore \alpha$ (বিয়োজন মাত্রা) $= \frac{\Lambda_C}{\Lambda_0} = \frac{90}{109}$ [$\because \Lambda_C = 90$ মো সেমি^{2}, $\Lambda_0 = 109$ মো সেমি^{2}]

$\therefore \alpha = 0.8257$

(3) প্রদত্ত প্রশ্নানুসারে, দ্রবণের রোধ = 7.25 ওহম

কোষের তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যকার দূরত্ব $(l) = 1$ সেমি

প্রতিটি তড়িৎদ্বারের প্রস্থচ্ছেদ $(A) = 2$ সেমি^{2}

দ্রবণের গাঢ়ত্ব (C) = 50 গ্রাম/লিটার

$$= \frac{50}{74.50} \text{ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক/লিটার}$$

[∵ KCl এর তুল্যাঙ্কওজন $= \frac{39 + 35.5}{1} = 74.5$]

∴ দ্রবণের পরিবাহিতা $= \frac{1}{R} = \frac{1}{7.25}$ ওহম$^{-1}$

∴ দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) = পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা $\left(\frac{1}{R}\right)$ × কোষ-ধ্রুবক

$$= \frac{1}{7.25} \times \frac{l}{A}$$

$$= \frac{1}{7.25} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{14.50} \text{ ওহম}^{-1}\text{সেমি}^{-1}$$

∴ তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ) $= \frac{\text{আপেক্ষিক পরিবারিতা} \times 1000}{C}$

$$= \frac{1}{14.50} \times \frac{1000}{50} \times 74.50$$

$$= 102.76 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2/\text{gm-eqv.}$$

(4) দ্রবণের গাঢ়ত্ব (C) $= \frac{1}{10}$ (N) = 0.1 (N) = 0.1 গ্রাম-তুল্যাঙ্ক/লিটার

দ্রবণের রোধ (R) = 2.5×10^3 ওহম

∴ দ্রবণের পরিবাহিতা $= \frac{1}{R} = \frac{1}{2.5 \times 10^3} = 0.0004$ ওহম$^{-1}$

∴ আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) = পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা $\left(\frac{1}{R}\right)$ × কোষ-ধ্রুবক

$$= 0.0004 \times 1.15$$

$$= 0.00046 \text{ ওহম}^{-1}\text{সেমি}^{-1}$$

এখন তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ) $= \frac{\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা}(\kappa) \times 1000}{C}$

$$= \frac{0.00046 \times 1000}{0.1} = 4.6 \text{ ওহম}^{-1}\text{সেমি}^2\text{/গ্রাম-তুল্যাঙ্ক}$$

(5) দ্রবণের রোধ $= 160$ ওহম

দ্রবণের পরিবাহিতা $= \frac{1}{R} = \frac{1}{160}$ ওহম$^{-1}$

আমরা জানি, আপেক্ষিক পরিবাহিতা = পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা $\times$ কোষ-ধ্রুবক

$\therefore$ কোষ-ধ্রুবক (Cell constant) $= \frac{\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা}}{\text{পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতা}}$

$$= \frac{0.016}{\frac{1}{160}} \text{ সেমি}^{-1}$$

$$= 2.56 \text{ সেমি}^{-1}$$

আবার, কোষ-ধ্রুবক $= \frac{l}{A}$

$$\therefore 2.56 = \frac{l}{A}$$

$\therefore l = 2.56 \times A = 2.56 \times 1.25$ [$\because$ ক্ষেত্রফল $A = 1.25$ বর্গসেমি]

$\therefore l = 3.2$ সেমি

$\therefore$ পরিবাহিতা কোষের ইলেকট্রোড দুটির মধ্যে দূরত্ব $= 3.2$ সেমি।

(6) অতি বিশুদ্ধ জলকে বলা হয় পরিবাহিতা জল। $25°C$ উষ্ণতায় এর আপেক্ষিক পরিবাহিতার মান প্রায় $0.05 \times 10^{-6}\, ohm^{-1}\, cm^{-1}$। অতি বিশুদ্ধ জল তড়িৎ পরিবহনে প্রায় অক্ষম। তাই জলের সঙ্গে সামান্য পরিমাণ তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ মিশে থাকলে ওই জলের পরিবাহিতা সম্পূর্ণ বিশুদ্ধ জলের পরিবাহিতা অপেক্ষা অনেক বেশি হয়। তাই সাধারণ পাতিত জলে তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবীভূত করে পরিবাহিতা পরিমাপ করলে পরীক্ষালব্ধ পরিবাহিতার মাপ অনেক বেশি হয়, ফলে পরীক্ষার ফলাফল ত্রুটিপূর্ণ হয়। তাই পরিবাহিতা পরিমাপের ক্ষেত্রে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থকে পরিবাহিতা জলে দ্রবীভূত করে দ্রবণ প্রস্তুত করা হয়।

(7) পরিবাহিতা কোষের তড়িৎদ্বারগুলির ওপর বিচূর্ণ প্লাটিনাম ব্ল্যাকের প্রলেপ দেওয়ার ফলে তড়িৎদ্বারগুলির পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি পায়। আবার তড়িৎদ্বারের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি পাওয়ায় ছদন ক্রিয়ার প্রভাব (Polarization effect) হ্রাস পায়। তাই পরীক্ষালব্ধ রোধের মান (R) সঠিক হয় এবং দ্রবণের পরিবাহিতা সঠিকভাবে নির্ণয় করা যায়।

(8) Na_2SO_4 আসলে একটি তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ এবং এক্ষেত্রে লঘুতা বৃদ্ধির ফলে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা বৃদ্ধি পায় ; ফলে প্রদত্ত দ্রবণগুলির তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা বৃদ্ধির ক্রম হল $1.0\,(N)$ দ্রবণ $< 0.1\,(N)$ দ্রবণ $< 0.01\,(N)$ দ্রবণ $<$ অসীম লঘুতাবিশিষ্ট দ্রবণ।

(9) কোনো তড়িৎবিশ্লেষণ পদ্ধতিতে প্রকৃত উৎপাদন মাত্রা ও ফ্যারাডে সূত্রের ভিত্তিতে গণনাকৃত উৎপাদন মাত্রার অনুপাতকে তড়িৎপ্রবাহের কার্যকরী অংশ বা কার্যক্ষমতা (current efficiency) বলা হয়। তড়িৎবিশ্লেষণ দ্বারা ধাতব কপারের বিশুদ্ধিকরণ প্রক্রিয়ায় এর মান শতকরা প্রায় 92 ভাগ, কিন্তু ক্ষার-ক্লোরিন কোষের ক্ষেত্রে এর মান শতকরা 50 থেকে 100 ভাগ পর্যন্ত হতে পারে।

1.11 সারাংশ

● কোনো পদার্থের নিজের মধ্য দিয়ে তড়িৎ পরিবহনের সক্ষমতাই তার পরিবাহিতা। এর সংজ্ঞা, একক ও মাত্রা সবই রোধের অনোন্যক।

● তড়িৎশক্তির রাসায়নিক শক্তিতে পরিবর্তনই তড়িৎবিশ্লেষণ। এক্ষেত্রে ফ্যারাডের দুটি সূত্র আছে। এ থেকে পাওয়া যায় যে, তড়িৎবিশ্লষণে 1 গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পদার্থ সঞ্চিত/মুক্ত/উদ্ভূত করতে 96500 কুলম্ব তড়িৎ লাগে। এই পরিমাণ তড়িৎকে এক ফ্যারাডে বলে।

● আরহেনিয়াস প্রথম আয়ণীয় বিয়োজন তত্ত্ব উপস্থাপিত করেন।

● পরিবাহিতা, আপেক্ষিক পরিবাহিতা, তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা, পরিবাহিতা-বিষয়ক ধর্মাবলি। এই রাশিগুলি বর্তমান অধ্যায়ে অত্যন্ত প্রয়োজনীয়।

● হুইটস্টোন ব্রিজ নীতি অনুসরণ করে দ্রবণের পরিবাহিতা নির্ণয় করা যায়।

● দ্রবণের লঘুতা যত বাড়ে, তার পরিবাহিতা তত বাড়ে। অসীম লঘুতার এই পরিবাহিতার মান ধ্রুবক। এ বিষয়ে কোলরাউস দেখিয়েছেন যে এই পরিবাহিতা আয়ণ দুটির আয়নীয় পরিবাহিতার সমষ্টি।

● পরীক্ষা দ্বারা বা কোল রাউসের সূত্র প্রয়োগ করে অসীম লঘুতার পরিবাহিতা নির্ণয় করা হয়।

1.12 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

1. ব্যাখ্যা করুন (ক) আপেক্ষিক পরিবাহিতা, (খ) তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা। এগুলো গাঢ়ত্বের ওপর কীভাবে নির্ভরশীল ?
2. আপেক্ষিক পরিবাহিতা কীরূপে নির্ণয় করা হয় ? কোষ-ধ্রুবক কাকে বলে ?
3. অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা কাকে বলে ? মৃদু ও তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে এটি কীরূপে নির্ণীত হতে পারে ? 'অসীম লঘুতা' কথাটির অর্থ কী ?
4. কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা কীভাবে পরীক্ষা দ্বারা নির্ধারণ করা হয় ?
5. কোনো দ্রবণের পরিবাহিতা কী কী বিষয়ের ওপর নির্ভর করে উল্লেখ করে দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা ও তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার মধ্যে সম্পর্ক প্রতিষ্ঠা করুন।

6. ব্যাখ্যা করুন : পরিবাহিতা অনুপাতের সাহায্যে মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় করা যায়।

7. তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের পরিবাহিতা নির্ণয়ের জন্য সমপ্রবাহের (D.C) ব্যবহার করা যায় না কেন ?

৪. প্রমাণ করুন যে, কোনো কোষের 'কোষ-ধ্রুবকের' মান ওই কোষের মধ্যস্থিত তড়িৎদ্বারগুলির পরস্পরের দূরত্ব এবং তড়িৎদ্বারগুলির গড় ক্ষেত্রফলের ভাগফলের সঙ্গো সমান।

9. আয়নের স্বাধীন (বা অবাধ) প্রচরণ সম্পর্কিত কোল রাউসের সূত্রটি উদাহরণসহ ব্যাখ্যা করুন।

10. কোল রাউসের সূত্রের সাহায্যে কীভাবে অসীম লঘুতায় CH_3COOH-এর তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা নির্ণয় করা যায়, ব্যাখ্যা করুন।

11. (ক) আয়নীয় সচলতা কাকে বলে ? (খ) আয়নীয় সচলতার একক কী ? (গ) আয়নের পরম গতিবেগের সঙ্গো আয়নীয় পরিবাহিতার সম্পর্ক কী ?

বিঃ দ্রষ্টব্য ঃ প্রশ্নগুলির উত্তর পাঠক্রমের সংশ্লিষ্ট অংশ থেকে খুঁজে নিন।

একক 2 ❒ পরিবাহিতা পরিমাপের প্রয়োগ

গঠন

2.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

2.2 পরিবাহিতা অনুমাপন (টাইট্রেশন)

2.3 স্বল্প দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয়

2.4 মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা নির্ণয়

2.5 জলের আয়নীয় গুণফল নির্ণয়

2.6 অধঃক্ষেপন অনুমাপন (টাইট্রেশন)

2.7 বহনাঙ্ক বা স্থানান্তরণ সংখ্যা

2.8 স্থানান্তরণ সংখ্যা নির্ধারণ

2.8.1 হিটর্ফ পদ্ধতি

2.8.2 চলমান সীমা পদ্ধতি

2.9 সারাংশ

2.10 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

2.11 উত্তরমালা

2.1 প্রস্তাবনা

পরিবাহিতার পরিমাপ বৈশ্লেষনিক রসায়নে একটি গুরুত্বপূর্ণ তথ্য-সংগ্রহের উপায়। নানা ক্ষেত্রেই এটি ব্যবহৃত হয়। পরিবাহিতা-অনুমাপন (conductometric titration), দ্রাব্যতা গুণফল (solubility product) ও স্বল্প দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয়, মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা নির্ণয়, অধঃক্ষেপন অনুমাপন নির্ণয়ের ক্ষেত্রে পরিবাহিতা নির্ণয় পদ্ধতি সাফল্যের সঙ্গে ব্যবহৃত হয়। স্থানান্তরণ সংখ্যাও এই পদ্ধতিতে নির্ণয় করা যায়। বর্তমান এককটিতে এগুলিই বর্ণিত হয়েছে।

উদ্দেশ্য

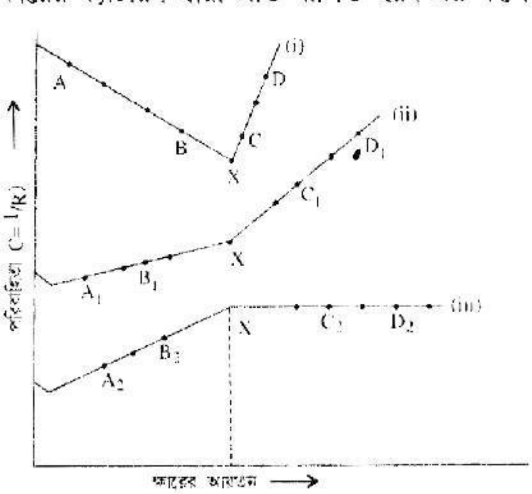
এই এককটি পাঠ করে আপনি জানতে পারবেন :

- পরিবাহিতা পরিমাপের প্রয়োগের বিভিন্ন দিকগুলি। যেমন : পরিবাহিতা টাইট্রেশন ; স্বল্প দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয় ; মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় ; জলের আয়ণীয় গুণফল নির্ণয় ; অধঃক্ষেপন অনুমাপন।
- স্থানান্তরণ সংখ্যা ও তার পরিমাপ।

2.2 পরিবাহিতা অনুমাপন (Conductometric titration)

কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের পরিবাহিতা দ্রবণে উপস্থিত আয়ণগুলির সংখ্যা, আধান ও তাদের আয়ণীয় পরিবাহিতার ওপর নির্ভর করে। দুটি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের মধ্যে বিক্রিয়া কখন সম্পূর্ণ হয় অর্থাৎ বিক্রিয়ার সমাপ্তি বিন্দু (end point) অনেক সময় পরিবাহিতা মেপে নির্ণয় করা যায়। যেক্ষেত্রে উপযুক্ত সূচক পাওয়া যায় না এবং যেক্ষেত্রে অ্যাসিড বা ক্ষার দ্রবণ নিজেই বর্ণযুক্ত সেক্ষেত্রে পরিবাহিতাভিত্তিক অনুমাপন খুবই উপযোগী বরং বলা যায় অপরিহার্য।

অ্যাসিড ও ক্ষারের প্রশমনে লবণ ও অবিয়োজিত জলের অণু উৎপন্ন হয়। অ্যাসিড দ্রবণের মধ্যে ধীরে ধীরে ক্ষারীয় দ্রবণ যোগ করলে অ্যাসিডের H^+ আয়ণ ক্ষারের ক্যাটায়ণ দ্বারা প্রতিস্থাপিত হয়। এর ফলে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায়। তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা বনাম ক্ষারের আয়ণ লেখচিত্র অঙ্কন করলে সমাপ্তি বিন্দুতে একটি ছেদ (break) লক্ষ্য করা যায়। চিত্র (2.1) থেকে আমরা তিন ধরনের লেখ দেখতে পাই। লেখ A হল তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের প্রশমন লেখ (HCl, NaOH)। লেখ B হল মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের প্রশমন লেখ (CH_3COOH, NaOH)। লেখ C হল মৃদু অ্যাসিড এবং মৃদু ক্ষারের প্রশমন লেখ (CH_3COOH, NH_4OH)।



চিত্র 2.1 : পরিবাহিতা অনুমাপন (i) তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষার, (ii) ক্ষীণ অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষার (iii) ক্ষীণ অ্যাসিড ও ক্ষীণ ক্ষার

পরস্পর ছেদী দুটি সরলরেখার ছেদ বিন্দু থেকে ক্ষারের আয়তন নির্ণয় করে অ্যাসিড মাত্রা নির্ণয় করা যায়। এই পদ্ধতিকে পরিবাহিতা অনুমাপন বলে।

তীব্র অ্যাসিড বনাম তীব্র ক্ষারের লেখ (A)-র ব্যাখ্যা নিম্নরূপ :

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

বা, $(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = Na^+ + Cl^- + H_2O$

এই ধরণের বিক্রিয়াতে দ্রুতগামী H^+ আয়ণ মন্থর গতির Na^+ আয়ণ দ্বারা প্রতিস্থাপিত হয়। ফলে ধীরে ধীরে ব্যুরেট থেকে ফোঁটা ফোঁটা NaOH দ্রবণ যোগ করলে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা দ্রুত কমে যাচ্ছে লক্ষ্য করা যায়। প্রশম বিন্দুতে সমস্ত H^+ আয়ণ প্রতিস্থাপিত হওয়ার পর এক ফোঁটা NaOH যোগ করলেই দ্রবণে অতিরিক্ত Na^+ আয়ণ ছাড়াও দ্রুতগামী OH^- আয়ণের উপস্থিতি ঘটে। এর ফলে পরিবাহিতা হঠাৎ বেড়ে যায় এবং ক্রমাগত NaOH যোগে তা বাড়তেই থাকে। ফলে প্রশমনের আগে নিম্নগামী সরলরেখা ও প্রশমনের পরে ঊর্ধগামী সরলরেখা পাওয়া যায়। দুই সরলরেখার ছেদ বিন্দু প্রশম বিন্দু (NaOH-এর আয়তন) নির্দেশ করে।

মৃদু অ্যাসিড বনাম তীব্র ক্ষারের প্রশমন লেখ (B)-এর ব্যাখ্যা নিম্নরূপ :

$$CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$$

CH_3COOH মৃদু অ্যাসিড হওয়ায় এর আংশিক বিয়োজন ঘটে। এরূপ অ্যাসিডের দ্রবণের পরিবাহিতা কম হয়। এখন ব্যুরেট থেকে ফোঁটা ফোঁটা করে NaOH দ্রবণ যোগ করলে দ্রবণের H^+ আয়ণ দ্বারা প্রতিস্থাপিত হয়। ফলে এই সময় কিছুটা CH_3COOH বিয়োজিত হয়ে H^+ উৎপন্ন করে। ফলস্বরূপ দ্রবণে Na^+ এবং CH_3COO^- আয়ণের আবির্ভাব ঘটে এবং দ্রবণের পরিবাহিতা বাড়তে থাকে। যদিও প্রাথমিক অবস্থায় CH_3COONa-এর উপস্থিতি অ্যাসিডের বিয়োজন কমিয়ে দেয় এবং সেই সময় পরিবাহিতা সাময়িকভাবে কমতে থাকে। প্রশম বিন্দুর পর এক ফোঁটা NaOH দ্রবণ ব্যুরেট থেকে যোগ করার পর দ্রবণে অতিরিক্ত Na^+ আয়ণ ছাড়াও দ্রুতগামী OH^- আয়ণের উপস্থিতি ঘটে। এর ফলে পরিবাহিতা হঠাৎ বেশি পরিমাণে বাড়তে থাকে এবং একটি উচ্চ নতির সরলরেখা পাওয়া যায়। দুটি রেখার ছেদ বিন্দুটি প্রশম বিন্দু (NaOH এর আয়তন) নির্দেশ করে।

মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের প্রশমন লেখ (C)-এর ব্যাখ্যা নিম্নরূপ :

$$CH_3COOH + NH_4OH = CH_3COONH_4 + H_2O$$

প্রশমনের আগে লেখচিত্রটি B-এর অনুরূপ কিন্তু প্রশম বিন্দুর পর তা (B) লেখ থেকে আলাদা। প্রশম বিন্দুর পর অতিরিক্ত মৃদু ক্ষার NH_4OH যোগ করা হলে (ব্যুরেট থেকে) তা দ্রবণে উপস্থিত CH_3COONH_4-এর সম-আয়ণের প্রভাবের জন্য প্রায় বিয়োজিত হয় না। এর ফলে পরিবাহিতা লেখটি প্রায় আয়তন অক্ষের সমান্তরাল হয়।

2.3 স্বল্প দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয় (Determination of solubility of sparingly soluble salt)

AgCl, $PbSO_4$, $BaSO_4$ প্রভৃতি স্বল্প দ্রাব্য লবণের দ্রাব্যতা ও পরিবাহিতা পরিমাপের সাহায্যে নির্ণয় করা যায়।

কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতাকে তড়িৎবিশ্লেষ্যের আপেক্ষিক পরিবাহিতা এবং জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতার যোগফল হিসাবে প্রকাশ করা যায়। কিন্তু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ যদি জলের মধ্যে অধিক পরিমাণে দ্রবীভূত হয়, তখন দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতার মান অনেক বেশি হয়। তখন বলা যায় দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা $\simeq$ তড়িৎবিশ্লেষ্যের আপেক্ষিক পরিবাহিতা, কারণ জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতার মান খুবই কম বলে। কিন্তু কোন স্বল্প দ্রাব্য লবণকে জলে দ্রবীভূত করে যে দ্রবণ পাওয়া যায় সেই দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতার মান খুব কম বলে জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতাকে উপেক্ষা করা যায় না।

সুতরাং, স্বল্প দ্রবণীয় লবণের ক্ষেত্রে,

লবণের যথার্থ আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ) = দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা $(\kappa_1) - \kappa_{H_2O}$

[যেখানে κ_{H_2O} = জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা।]

আবার, স্বল্প দ্রবণীয় পদার্থের দ্রবণ অত্যন্ত লঘু। তাই এরূপ দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতাকে অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ_0) ধরা হয়।

$$\therefore \Lambda_0 = \frac{1000 \times (\kappa_1 - \kappa_{H_2O})}{S}$$ [কারণ $\Lambda = \frac{1000 \times \kappa}{C}$]

Λ = দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা।

যেখানে স্বল্প দ্রবণীয় লবণের জলে দ্রাব্যতা = S গ্রাম-তুল্যাঙ্ক/লিটার

$$\therefore S = \frac{1000 \times (\kappa_1 - \kappa_{H_2O})}{\Lambda_0}$$

$$S = \frac{1000 \times (\kappa_1 - \kappa_{H_2O})}{\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-} \quad \text{...... (1)}$$

[জানা আছে $\Lambda_0 = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-$

λ°_+ = অসীম লঘুতায় ক্যাটায়ণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা

λ°_- = অসীম লঘুতায় অ্যানায়ণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা]

$\therefore$ কোনো নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবণের পরীক্ষালব্ধ আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ_1), জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা (κ_{H_2O}), λ°_+ এবং λ°_--এর মান (1) নং সমীকরণে বসিয়ে স্বল্প দ্রবণীয় পদার্থের দ্রাব্যতা (S) নির্ণয় করা যায়।

2.4 মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় (Determination of Degree of dissociation of weak electrolytes)

কোল রাউসের সূত্র থেকে মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের জন্য আমরা জানি,

অসীম লঘুতায় তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $(\Lambda_0) = \lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-$ ...... (1)

[λ°_+ = অসীম লঘুতায় ক্যাটায়ণের আয়ণীয় পরিবাহিতা

λ°_- = অসীম লঘুতায় অ্যানায়ণের আয়ণীয় পরিবাহিতা]

কোনো একটি নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে (C) যদি ওই তড়িৎবিশ্লেষ্যের পরীক্ষালব্ধ তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার মান

Λ_C হয়, তবে গণনার সাহায্যে দেখানো যায় ওই গাঢ়ত্বে,

মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা $(\alpha) = \frac{\Lambda_C}{\Lambda_0} = \frac{\Lambda_C}{\lambda^\circ_+ + \lambda^\circ_-}$ ...... (A)

(A) সমীকরণে পরীক্ষালব্ধ তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ_C)-এর মান বসিয়ে আমরা কোনো মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা (α) নির্ণয় করতে পারি।

2.5 জলের আয়ণীয় গুণফল নির্ণয় (Determination of ionic product of water)

অতি বিশুদ্ধ জল ও সম্পূর্ণ তড়িৎ অপরিবাহী নয়, এরা অতি স্বল্প মাত্রায় তড়িৎ পরিবহন করে এবং তড়িৎ বিয়োজিত হয়। বিশুদ্ধ জল অতি সামান্য পরিমানে বিয়োজিত হয়ে নিম্নলিখিতভাবে সাম্যাবস্থায় আসে :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$(1-\alpha)C \quad \alpha C \quad \alpha C$$

[α = জলের বিয়োজন মাত্রা

C = বিশুদ্ধ জলের গাঢ়ত্ব = $\frac{1000}{18}$ গ্রাম-মোল/লিটার

= $\frac{1000}{18}$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক/লিটার]

ওপরের আয়ণীয় সাম্যে

ভরক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করে পাই,

$$K_w = \frac{C_{H^+}.C_{OH^-}}{C_{H_2O}}$$ [K_w = জলের আয়ণীয় ধ্রুবক বা আয়ণীয় গুণফল।]

$$\therefore K_w = C_{H^+}.C_{OH^-}$$ (যেহেতু জলের আয়ণীয়ভবনের মাত্রা খুবই কম

$$K_w = C\alpha . C\alpha$$ সুতরাং অবিয়োজিত জলের গাঢ়ত্ব C_{H_2O} = ধ্রুবক = 1)

$$K_w = (C\alpha)^2 \quad ...... (i)$$

জলের বিয়োজন মাত্রা $(\alpha) = \frac{\text{বিশুদ্ধ জলের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা } (\Lambda)}{\text{অসীম লঘুতায় জলের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা } (\Lambda_0)}$

আবার বিশুদ্ধ জলের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $(\Lambda) = \frac{\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা } (K) \times 1000}{C}$

$$(\Lambda) = \frac{\kappa \times 1000}{\frac{1000}{18}} = \kappa \times 18 \quad ...... (ii)$$

অসীম লঘুতায় জলের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $(\Lambda_0) = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{OH^-}$

পরিবাহিতার তালিকা থেকে জানা আছে, 25°C উষ্ণতায়

$\lambda^{\circ}_{H^+} = 349.8$ ওহম$^{-1}$সেমি^{2}

$\lambda^{\circ}_{OH^-} = 198.5$ ওহম$^{-1}$সেমি^{2}

∴ অসীম লঘুতায় জলের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $(\Lambda_0) = \lambda^{\circ}_{H^+} + \lambda^{\circ}_{OH^-}$

$= (349.8 + 198.5)$ ওহম$^{-1}$সেমি^{2}

$= 548.3$ ওহম$^{-1}$সেমি^{2}

গণনার সাহায্যে দেখা গেছে, বিশুদ্ধ জলের 25°C উষ্ণতায়

আপেক্ষিক পরিবাহিতা $(K) = 5.54 \times 10^{-8}$ ওহম$^{-1}$সেমি$^{-1}$

∴ 25°C উষ্ণতায়

বিশুদ্ধ জলের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $\Lambda = \kappa$ (আপেক্ষিক পরিবাহিতা) $\times 18$

[(ii) নং সমীকরণ থেকে পাই]

∴ জলের বিয়োজন মাত্রা $\alpha = \dfrac{\Lambda}{\Lambda_0} = \dfrac{5.54 \times 18 \times 10^{-8}}{548.3}$

∴ জলের আয়ণীয় গুণফল $\kappa_W = (\alpha C)^2$

$$= \left\{\left(\frac{5.54 \times 18 \times 10^{-8}}{548.3}\right) \times \left(\frac{1000}{18}\right)\right\}^2 \quad \left[\because C = \frac{1000}{18}\right]$$

$$= 1.02 \times 10^{-14}$$

সুতরাং, 25°C উষ্ণতায় জলের আয়ণীয় গুণফল $(\kappa_W) = 1.02 \times 10^{-14}$ ।

2.6 অধঃক্ষেপন অনুমাপন (Precipitation titration)

কোনো দ্রবণের পরিবাহিতা নির্ভর করে দ্রবণে উপস্থিত আয়ণের সংখ্যা এবং আয়ণের মোবিলিটির ওপর। সেজন্য দ্রবণের পরিবাহিতা মেপে কোন অ্যাসিড-ক্ষার টাইট্রেশনের প্রশমক্ষণ বা অধঃক্ষেপ টাইট্রেশনের গতি নির্ণয় করা যায়।

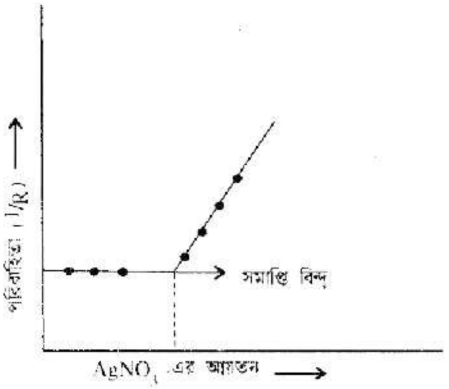
পরিবাহিতা সেলে KCl দ্রবণ নিয়ে তাতে ব্যুরেট থেকে $AgNO_3$ দ্রবণ ধীরে ধীরে যোগ করলে এবং সাথে সাথে পরিবাহিতা মাপলে KCl-এর তুল্যমাত্রা বা শক্তি জানা যায়।

$$AgNO_3 + KCl = KNO_3 + AgCl\downarrow$$

বা, $Ag^+ + NO_3^- + (K^+ + Cl^-) \rightarrow AgCl\downarrow + K^+ + NO_3^-$

এখন ব্যুরেট থেকে $AgNO_3$ যদি কোষের মধ্যে KCl-এর সঙ্গো যোগ করা হয়; K^+ আয়ণের পরিমাণ একই থাকে, কিন্তু NO_3^- আয়ণ দ্বারা Cl^- আয়ণ প্রতিস্থাপিত হয় এবং দুটি আয়ণের পরিবাহিতা প্রায় সমমানের বলে, দ্রবণের পরিবাহিতার খুব একটা পরিবর্তন ঘটে না। কিন্তু অধঃক্ষেপ সম্পূর্ণ হওয়ার পর অতিরিক্ত $AgNO_3$ যোগ করার ফলে দ্রবণে Ag^+ ও NO_3^- আয়ণ সংখ্যা বেশি থাকে। ফলে পরিবাহিতা তীক্ষ্ণভাবে বৃদ্ধি পায়।

সুতরাং লেখচিত্রে পরিবাহিতা $\left(\frac{1}{R}\right)$ বনাম $AgNO_3$-এর আয়তন অঙ্কন করলে (চিত্র 2.2) দুটি ভিন্ন নতি-বিশিষ্ট সরলরেখা পাওয়া যাবে। তাদের ছেদবিন্দু (X) বিক্রিয়ার সমাপ্তি নির্দেশ করবে। ফলে একটির মাত্রা জানা থাকলে অন্যটির মাত্রা নির্ণয় করা যাবে।



চিত্র 2.2

$MgSO_4$-এর সঙ্গে $Ba(OH)_2$-এর অধক্ষেপ অনুমাপন বিক্রিয়াও এই রকম রেখা সৃষ্টি করে। অনুমাপনকালীন পরিবাহিতা মেপে প্রশমন ঘটানো যায় এবং অধঃক্ষেপক (precipitant)-এর পরিমাণ সহজেই জানা যায়।

2.7 বহনাঙ্ক বা স্থানান্তরণ সংখ্যা (Transport number)

অ্যানোড ও ক্যাথোডের মাধ্যমে কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্যের মধ্যে তড়িৎপ্রবাহ পাঠানোর ফলে, দ্রবণের মধ্যে অ্যানায়ণ ও ক্যাটায়ণ তড়িৎ পরিবহন করে। এই সময় সমপরিমান আধান তড়িৎদ্বারে মুক্ত হলেও, অ্যানায়ণ ও ক্যাটায়ণ মোট আধানের সমান অংশ পরিবহন করে না। মোট তড়িতের যে ভগ্নাংশ কোনো বিশেষ ধরনের আয়ণ বহন করে, তাকে ওই ধরনের আয়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যা (Transport number) বলে। যেমন—HCl দ্রবণের মধ্যে তড়িৎ প্রবাহ পাঠালে, H^+ আয়ণ মোট তড়িৎ প্রবাহের 83% বহন করে। বাকী 17% বহন করে Cl^- আয়ণ। NaOH দ্রবণের মধ্যে OH^- আয়ণ 82% এবং Na^+ আয়ণ 18% বহন করে। সুতরাং H^+-এর স্থানান্তরণ সংখ্যা 0·83, Na^+-এর 0·18, OH^- এর 0·82 ইত্যাদি। একটি আয়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যা নির্ভর করে আয়ণের আধান, আয়ণের সংখ্যা, আয়ণের গতিবেগ ইত্যাদির ওপর। আয়ণের গতিবেগ যত বেশি হবে তাদের স্থানান্তকরণ সংখ্যার মানও তত বেশি হবে।

ক্যাটায়ণ এবং অ্যানায়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যা এবং গতিবেগ যথাক্রমে t_+, t_- এবং u, v হয় তাহলে,

$$t_+ \propto u$$

$$t_- \propto v$$

$$\therefore \frac{t_+}{t_-} = \frac{u}{v} \qquad \text{...... (i)}$$

কিন্তু $t_+ + t_- = 1$

$$\therefore\ t_+ = \frac{u}{u+v} \quad \text{এবং} \quad t_- = \frac{v}{u+v} \qquad \text{......(ii)}$$

যদি জলীয় দ্রবণের মধ্যে $n_+, n_-; Z_+, Z_-; u, v$ যথাক্রমে ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণের সংখ্যা, যোজ্যতা ও গতিবেগ হয় এবং একক আধানের পরিমান হয় e , তাহলে E বিভব পার্থক্যে মোট I পরিমাণ তড়িৎ প্রবাহের জন্য, প্রতি সেকেন্ডে ক্যাটায়ণ দ্বারা বাহিত তড়িতের পরিমাণ $I_+ = (n_+u).Z_+.e$ ও অ্যানায়ণ দ্বারা বাহিত তড়িতের পরিমাণ $I_- = (n_-v).Z_-.e$ ।

সুতরাং, মোট তড়িৎপ্রবাহ $I = I_+ + I_-$

$$= (n_+.u.Z_+.e) + (n_-.v.Z_-.e)$$

আবার যেহেতু দ্রবণটি তড়িৎনিরপেক্ষ,

$$n_+.Z_+ = n_-.Z_-$$

$$\therefore t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{n_+.Z_+.e.u}{n_+.Z_+.e.u + n_-.Z_-.e.v}$$

$$\therefore t_+ = \frac{u}{u+v} \qquad \text{......(iii)}$$

অনুরূপে, $t_- = \dfrac{v}{u+v}$ ......(iv)

$$\therefore \frac{t_+}{t_-} = \frac{u}{v}$$

স্থানান্তরণ সংখ্যা ও তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা নির্ণয় করে আয়ণীয় পরিবাহিতা নির্ণয় করা হয়। হিটর্ফ পদ্ধতি (Hittorf's method) বা চলমান বিভাজন সীমা (moving boundary) পদ্ধতির সাহায্যে স্থানান্তরণ সংখ্যা (Transport number) নির্ণয় করা হয়।

ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণের বহনাঙ্কের বা স্থানান্তরণ সংখ্যার যোগফল 1 হওয়ার কথা। কিন্তু কোনো কোনো ক্ষেত্রে পরীক্ষায় দেখা যায় ক্যাটায়ণের বহনাঙ্ক 1-এর অধিক হয়। আর যেহেতু ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণ বহনাঙ্কের সমষ্টি 1, তাই সঙ্গী আয়ণের ক্ষেত্রে তা ঋণাত্মক হয়। একে অস্বাভাবিক বহনাঙ্ক বলে। যেমন—CdI_2-এর গাঢ় দ্রবণে Cd^{2+}-এর ধনাত্মক বহনাঙ্ক বা স্থানান্তরণ সংখ্যা দেখা যায়। কারণ গাঢ় দ্রবণে CdI_2-এর নিম্নরূপ বিয়োজন হয় :

$$2CdI_2 = Cd^{2+} + [CdI_4]^{2-}$$

এই ধরনের জটিল আয়ণ উৎপন্ন হওয়ায় Cd^{2+} ক্যাথোড ছাড়াও অ্যানোডের দিকে যায়। ফলে স্থানান্তরণ

সংখ্যার ধনাত্মক মান পাওয়া যায়। অপর দিকে I^--এর বহনাঙ্ক I-এর বেশি। অসীম লঘুতায় কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ক্যাটায়ণের আয়ণীয় পরিবাহিতা অ্যানায়ণের প্রকৃতির ওপর নির্ভরশীল নয়, কিন্তু ক্যাটায়ণের বহনাঙ্ক বা স্থানান্তরণ সংখ্যা, অ্যানায়ণের প্রকৃতির ওপর নির্ভরশীল হয় ; কারণ অসীম লঘুতায় আয়ণগুলি পরস্পর থেকে অনেক দূরবর্তী থাকে এবং স্বাধীনভাবে বিচরণ করে। ফলে আয়ণ সচলতা স্বাধীন। কিন্তু ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যার সমীকরণ হল :

$$t_+ = \frac{u}{u+v} \quad \text{এবং} \quad t_- = \frac{v}{u+v}$$

অসীম লঘুতায় u ও v নিরপেক্ষ হয় বলে t°_+ ও t°_- নির্দিষ্ট হয়, কিন্তু (u + v)-এর ওপর নির্ভরশীল হওয়ায় ক্যাটায়ণ বা অ্যানায়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যা বিপরীত আয়ণের গতিবেগের ওপর, পরোক্ষে বিপরীত আয়ণের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে।

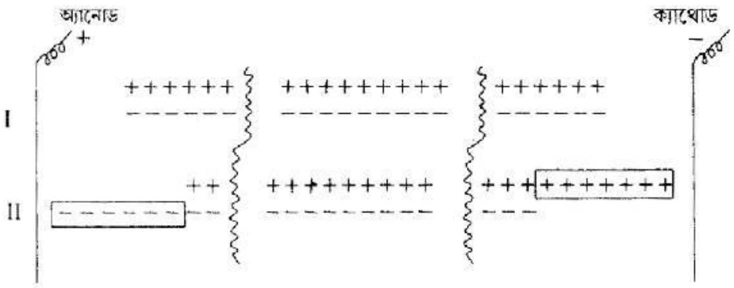
2.8 স্থানান্তরণ সংখ্যা নির্ধারণ

আপনারা জেনেছেন যে, স্থানান্তরণ সংখ্যা বা বহনাঙ্ক নির্ধারণের দুটি পন্ধতি আছে। এই পন্ধতি দুটি নিচে বর্ণিত হল—

2.8.1 হিটর্ফ (Hittorf) পন্ধতি

হিটর্ফই প্রথম তাঁর নিয়ম উপস্থাপিত করে স্থানান্তরণ সংখ্যার ব্যাখ্যা দেন। এজন্য স্থানান্তরণ সংখ্যাকে হিটর্ফ সংখ্যাও বলে।

হিটর্ফের নিয়ম : ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়ণের গতিবেগ ভিন্ন, কিন্তু নির্দিষ্ট তড়িৎদ্বারে তারা তুল্য পরিমাণে মুক্ত হয়। হিটর্ফ এই আপাত-অসামঞ্জস্য ব্যাখ্যা করেন।



চিত্র 2.3 : আয়ণের প্রচরণ বিষয়ক হিটর্ফের নিয়ম

মনে করা যাক একটি পাত্রে পরিবাহী দ্রবণটি (চিত্র 2.3) তিনটি কল্পিত প্রকোষ্ঠে বিভক্ত একটি পাত্রে নেওয়া হয়েছে। তড়িৎবিশ্লেষণের সূচনায় প্রতিটি প্রকোষ্ঠে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আধান সমান। মনে করা যেতে পারে যে, আয়ণগুলি জোড়ায় জোড়ায় সমপরিমাণে আছে (I)।

এবার তড়িৎবিভব প্রযুক্ত হল। স্বভাবতই আয়ণগুলি বিপরীত তড়িৎদ্বারে প্রচরণশীল হবে। কিন্তু আয়ণ দুটির গতিবেগ সমান নয় বলে প্রচরণের পরিমাণ ভিন্ন হবে। ধরা যাক, গতিবেগের অনুপাত $x : y$। অর্থাৎ নির্দিষ্ট সময়ে যখন ক্যাথোডের দিকে xটি ধনাত্মক আয়ণ অগ্রসর হবে, তখন অ্যানোডের দিকে yটি ঋণাত্মক আয়ণ অগ্রসর হবে। ফলে ক্যাথোড প্রকোষ্ঠে $(x+y)$টি ধনাত্মক আয়ণ ও অ্যানোড প্রকোষ্ঠেও $(x+y)$টি ঋণাত্মক আয়ণ মুক্ত অবস্থায় থাকবে (II)। এখন যেহেতু তড়িৎবিশ্লেষণে পরিবাহী সর্বত্র তড়িৎ-উদাসীন থাকবে, তাই মুক্ত আয়ণগুলি সংশ্লিষ্ট তড়িৎদ্বারে মুক্ত হবে। স্পষ্টতই দেখা যাচ্ছে যে, ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়ণ তুল্য পরিমাণে মুক্ত হচ্ছে। আর এই পরিমাণ উভয় আয়ণের গতিবেগের সমানুপাতিক। বলা বাহুল্য যে, আয়ণ দুটির গতিবেগের মান সমান হলেও একই সিদ্ধান্ত হবে।

এখন আয়ণ দুটির গতিবেগ যথাক্রমে u ও v হলে $u \propto x, v \propto y$ হবে। তাহলে বোঝা যাচ্ছে যে, আয়ণদুটির বহনাঙ্ক অর্থাৎ তাদের বাহিত আয়ণের অংশ হবে :

$$t_+ = \frac{u}{u+v} \text{ এবং } t_- = \frac{v}{u+v} \qquad \text{...... (1)}$$

হিটর্ফ পদ্ধতির নীতি : সাধারণভাবে বলা যায় যে, তড়িৎপ্রবাহকালে কোনো প্রকোষ্ঠ থেকে তড়িৎবিশ্লেষ্যের যত সংখ্যক গ্রাম-তুল্যাঙ্ক অপসৃত হয়, তা ওই প্রকোষ্ঠ পরিত্যাগকারী আয়ণের গতিবেগের সমানুপাতিক।

$$\text{কাজেই, } \frac{\text{অ্যানোড প্রকোষ্ঠ থেকে অপসৃত আয়ণের পরিমাণ (গ্রাম - তুল্যাঙ্কে)}}{\text{ক্যাথোড প্রকোষ্ঠ থেকে অপসৃত আয়ণের পরিমাণ (গ্রাম - তুল্যাঙ্কে)}} \qquad \text{......(2)}$$

দুটি প্রকোষ্ঠ থেকে অপসৃত মোট আয়ণের পরিমাণ (গ্রাম-তুল্যাঙ্কে $\propto u+v$), যে কোনো তড়িৎদ্বারে মুক্ত/সঞ্চিত/উদ্ভূত পদার্থের পরিমাণ (গ্রাম-তুল্যাঙ্কে)-এর সমান। আর, সেইজন্যই সমীকরণ (1) ও (2) থেকে

$$t_+ = \frac{\text{অ্যানোড প্রকোষ্ঠ থেকে অপসৃত আয়ণের পরিমাণ (গ্রাম - তুল্যাঙ্কে)}}{\text{তড়িৎদ্বারে মুক্ত/সঞ্চিত/উদ্ভূত পদার্থের পরিমাণ (গ্রাম - তুল্যাঙ্কে)}} \qquad \text{......(3)}$$

$$\text{এবং} \quad t_- = \frac{\text{ক্যাথোড প্রকোষ্ঠ থেকে অপসৃত আয়ণের পরিমাণ (গ্রাম - তুল্যাঙ্কে)}}{\text{তড়িৎদ্বারে মুক্ত/সঞ্চিত/উদ্ভূত পদার্থের পরিমাণ (গ্রাম - তুল্যাঙ্কে)}} \qquad \text{......(4)}$$

নমুনা গণনা : ধরা যাক, নিষ্ক্রিয় তড়িৎদ্বার ব্যবহার করে তড়িৎবিশ্লেষণের পরে দেখা গেল যে অ্যানোডীয় দ্রবণে (ওজন a গ্রাম) দ্রবীভূত পদার্থ আছে c গ্রাম।

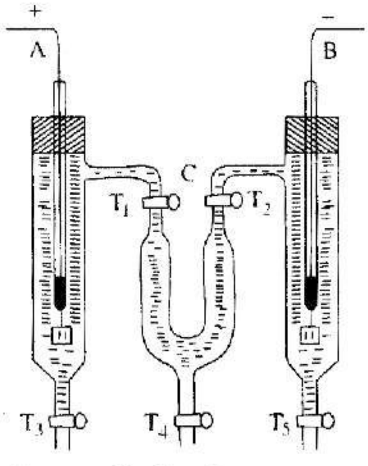
$\therefore (a-c)$ গ্রাম জলে দ্রবীভূত পদার্থ আছে c গ্রাম বা $\frac{c}{E}$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক ($E =$ তুল্যাঙ্কভার)।

এখন যদি তড়িৎবিশ্লেষণের পূর্বে $(a-c)$ গ্রাম জলে b গ্রাম বা $\frac{b}{E}$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ পদার্থ থেকে থাকে, তবে আনোড প্রকোষ্ঠের দ্রবণ থেকে অপসৃত ধাতব আয়নের পরিমাণ $\frac{(b-c)}{E}$ ।

যদি একই বর্তনীতে সংযুক্ত কুলোমিটারে একই সময়ে সঞ্চিত ধাতুর পরিমাণ হয় W গ্রাম. বা $\frac{W}{E'}$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক, তবে

$$t_+ = \frac{(b-c)/E}{W/E'} \qquad \text{...... (5)}$$

উদাহরণস্বরূপ, এই পদ্ধতিতে Ag^+ আয়নের বহনাঙ্ক নির্ণয়ের বীক্ষণাগারিক পদ্ধতিটি পর্যালোচনা করা যাক।



চিত্র 2.4 : হিটর্ফ পদ্ধতিতে Ag^+-এর বহনাঙ্ক নির্ণয়ে যন্ত্রসজ্জা

2.4 চিত্রে প্রয়োজনীয় যন্ত্রসজ্জা দেখানো হয়েছে। যন্ত্রটির তিনটি অংশ আছে। A, B দুটি উলম্ব চওড়া কাচনল, এরা U-নল C দিয়ে যুক্ত। তিনটিরই নীচের দিকে স্টপকক সংযুক্ত। এর সাহায্যে ইচ্ছে মতো প্রয়োজনীয় দ্রবণাংশ বের করে নেওয়া যায়। সরু কাচনলের মধ্য দিয়ে সিলভারের তার ঢুকিয়ে তড়িৎদ্বার সৃষ্ট হয়েছে। সমস্ত যন্ত্রটি $\frac{N}{20}$ $AgNO_3$ দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ। বর্তনীতে শ্রেণি সমবায়ে একটি কুলোমিটার ও মিনি অ্যামিটার থাকে। আর থাকে একটি পরিবর্তনশীল রোধ, যা দিয়ে তড়িৎপ্রবাহ নিয়ন্ত্রণ করা যায়। সাধারণত, 2-3 ঘন্টা ধরে 1-2 মিনি অ্যাম্পিয়ার তড়িৎ পাঠানো হয়ে থাকে। তড়িৎপ্রবাহ চলাকালীন T_1, T_2 খোলা থাকে। তড়িৎপ্রবাহ বন্ধ করলে এ দুটি বন্ধ করে দেওয়া হয়। তারপর T_3 স্থলে সংশ্লিষ্ট দ্রবণ বের করে দেওয়া হয়।

গণনা : মনে করা যাক, বিশ্লেষণের জন্য গৃহীত অ্যানোডীয় দ্রবণের ওজন $= W_1$ গ্রাম।

ওই দ্রবণে উপস্থিত $AgNO_3$-এর ওজন $= W_S$ গ্রাম

$\therefore (W_1 - W_S)$ গ্রাম জলে $AgNO_3$ আছে $\frac{W_S}{E}$ গ্রাম তুল্যাঙ্ক পরিমাণ

($E = AgNO_3$-র তুল্যাঙ্কভার) $= 169{\cdot}88$

$\therefore$ 1 গ্রাম জলে Ag^+ আছে $\frac{W_S}{169{\cdot}88(W_1 - W_S)}$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ

[$\because$ 1 গ্রাম-তুল্যাঙ্ক $AgNO_3 \equiv 1$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক Ag^+]

তড়িৎবিশ্লেষণের পর অ্যানোডীয় দ্রবণের ওজন $= W_2$ এবং তাতে উপস্থিত $AgNO_3$-এর ওজন $= W'_S$ গ্রাম।

$\therefore (W_2 - W'_S)$ গ্রাম জলে আছে $\frac{W'_S}{169 \cdot 88}$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক $Ag^+ = C_f$ (মনে করুন)

কিন্তু পরীক্ষার আগে $(W_2 - W'_S)$ গ্রাম জলে ছিল $\frac{W_S(W_2 - W'_S)}{169 \cdot 88(W_1 - W_S)} = C_i$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক।

প্রকৃত ক্ষেত্রে $C_f > C_i$ কারণ $Ag \rightarrow Ag^+ + e$ বিক্রিয়ায় অ্যানোড থেকে Ag^+ দ্রবীভূত হয়ে দ্রবণে প্রবেশ করেছে।

সেক্ষেত্রে $C_f = C_i + C_e - C_m$ [C_e = অ্যানোড থেকে দ্রবণে প্রবিষ্ট Ag^+ -এর গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ। এটি পাওয়া যাবে কুলোমিটার থেকে।

C_m = অ্যানোড প্রকোষ্ঠ থেকে প্রচরিত Ag^+ এর গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ]

$\therefore C_m = C_i + C_e - C_f$

এখন $C_m \propto u$ ($u = Ag^+$ আয়নের গতিবেগ)

$C_e \propto u + v$ ($v = NO_3^-$ আয়নের গতিবেগ)

$$\therefore \frac{C_m}{C_e} = \frac{u}{u+v} = t_{Ag^+}$$

$$t_{NO_3^-} = 1 - t_{Ag^+}$$

গাণিতিক সম্পাদ্য :

Ag তড়িৎদ্বার ব্যবহার করে $AgNO_3$ দ্রবণের $\frac{N}{10}$ দ্রবণকে তড়িৎ-বিশ্লেষণ করে নীচের উপাত্তগুলি পাওয়া গেল।

(i) তড়িৎ-বিশ্লেষণের পূর্বে 10·058 গ্রাম দ্রবণে 0·0847 গ্রাম $AgNO_3$ ছিল।

(ii) তড়িৎ-বিশ্লেষণ ক্রিয়ার পরে 27·04 গ্রাম অ্যানোডীয় দ্রবণে 0·2818 গ্রাম $AgNO_3$ ছিল।

(iii) বর্তনীতে শ্রেণি সজ্জায় সংযুক্ত সিলভার কুলোমিটারে 0·06588 গ্রাম Ag সঞ্চিত হয়েছে।

Ag^+ ও NO_3^- আয়নদ্বয়ের স্থানান্তরণ সংখ্যা নির্ণয় করুন। [দেওয়া আছে : $Ag = 108, N = 14, O = 16$]

সমাধান ঃ

তড়িৎ-বিশ্লেষণের পূর্বে $(10{\cdot}058 - 0{\cdot}0847)$ বা $9{\cdot}9733$ গ্রাম জলে $0{\cdot}0847$ গ্রাম $AgNO_3$

$\therefore$ তড়িৎ-বিশ্লেষণের পূর্বে 1 গ্রাম জলে ছিল $\dfrac{0{\cdot}0847}{170 \times 9{\cdot}9733} = 0{\cdot}0000500$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক Ag^+

তড়িৎ-বিশ্লেষণের পরে $(27{\cdot}04 - 0{\cdot}2818)$ বা $26{\cdot}7582$ গ্রাম জলে ছিল

$$\frac{0{\cdot}2818}{170} = 0{\cdot}001658 \text{ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক } Ag^+$$

কিন্তু পূর্বে $26{\cdot}7582$ গ্রাম জলে ছিল $26{\cdot}7582 \times 0{\cdot}0000500 = 0{\cdot}001337$ গ্রা.-তুল্যাঙ্ক Ag^+

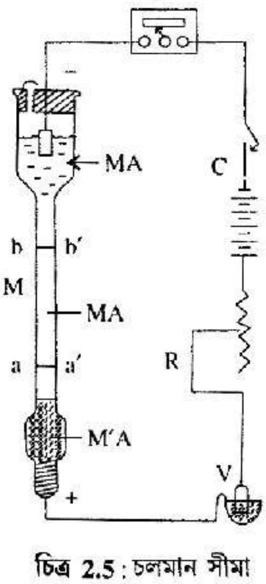
কুলোমিটারে সঞ্চিত Ag-এর গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ $\dfrac{0{\cdot}06588}{108} = 0{\cdot}00061$

$$\therefore t_{Ag+} = \frac{0{\cdot}00061 + 0{\cdot}001337 - 0{\cdot}001658}{0{\cdot}00061} = 0{\cdot}475$$

এবং $t_{NO_3^-} = 1 - 0{\cdot}475 = 0{\cdot}525$

2.8.2 চলমান সীমা পদ্ধতি

এই পদ্ধতিতে তড়িৎক্ষেত্র প্রযুক্ত করে আয়নের গতি প্রত্যক্ষ করা হয় (চিত্র 2.5)। প্রযুক্ত কোষ একটি সম প্রস্থচ্ছেদযুক্ত খাড়া নল ও এর দুই প্রান্তে দুটি বিস্তৃততর অংশ থাকে। পরীক্ষার জন্য এক-এক যোজক (uni-univalent) তড়িৎবিশ্লেষ্যের দ্রবণকে (MA) অপর একটি তড়িৎবিশ্লেষ্য (M′A, অর্থাৎ প্রথমটির অভিন্ন অ্যানায়ণ কিন্তু ভিন্ন ক্যাটায়ণ)-র অপেক্ষাকৃত গাঢ়তর দ্রবণ খুব সাবধানে নেওয়া হয়। দুই দ্রবণের স্পর্শ বা সীমারেখা দূর থেকে সহজেই বাইরে থেকে লক্ষ্য করা যায়। এই M′A দ্রবণটিকে সূচক (indicator) দ্রবণ বলে। তবে একটি ব্যাপার লক্ষ্যণীয় যে M'^+ আয়নের গতিবেগ M^+ আয়নের গতিবেগের চেয়ে কম হতে হবে, নতুবা সীমারেখা বিভাজন অস্পষ্ট হয়ে পড়বে। আরেকটি ব্যাপারেও নজর দিতে হবে, তড়িৎবিশ্লেষণের সময় যাতে কোনো গ্যাস উৎপন্ন না হয়। সেক্ষেত্রেও বিভাজনরেখা নষ্ট হবার সম্ভাবনা। পরীক্ষণীয় দ্রবণে ক্যাথোড ও সূচক দ্রবণে অ্যানোড বসান হয়। ক্যাথোড ও অ্যানোড যে কোনোও ধাতু নির্মিত হতে পারে—শুধু লক্ষ্য রাখতে হবে যে কোনো গ্যাস উৎপন্ন না হয়, কারণ সেক্ষেত্রে বিভাজন সীমা নষ্ট হয়ে যাবার সম্ভাবনা থাকে। এইসব সাবধানতা নিয়ে তড়িৎচালনা করলে বিভাজন সীমারেখা স্থানান্তরিত হতে থাকবে। বর্ণহীন আয়নের ক্ষেত্রে এই



চিত্র 2.5 : চলমান সীমা পদ্ধতির যন্ত্রসজ্জা

রেখার গতি MA ও M′A দ্রবণের মধ্যে প্রতিসরাঙ্কের বিভিন্নতা অপসারণ করে মাপা হয়।

গণনা : মনে করা যাক, MA দ্রবণের গাঢ়ত্ব C গ্রাম তুল্যাঙ্ক লিটার$^{-1}$। দ্রবণটি এতই লঘু যে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটি সম্পূর্ণরূপে আয়ণীভূত। এখানে Q ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ t সেকেন্ড ধরে চালনা করলে aa′ থেকে সরে bb′ পর্যন্ত অগ্রসর হবে।

$\therefore$ MA দ্রবণের v ml আয়তন অপসৃত হয়েছে।

এখন, $v = l \times \alpha$ [l = aa′ ও bb′-এর মধ্যবর্তী দূরত্ব ; α = নলের প্রস্থচ্ছেদ।]

$\therefore$ ওপরের দিকে সঞ্চালিত M^+ আয়ণের গ্রাম-তুল্যাঙ্ক পরিমাণ $\frac{v \times c}{1000}$।

এর অর্থ : মোট Q ফ্যারাডে তড়িতের $\frac{v.c}{1000}$ ফ্যারাডে পরিমাণ M^+ আয়ণ কর্তৃক বাহিত হয়েছে।

$\therefore$ M^+ আয়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যা $t_+ = \frac{Vc}{1000Q} = \frac{Vc}{1000} \Big/ \frac{q}{F}$

যেখানে q (কুলম্ব) = তড়িতের পরিমাণ

F = 1 ফ্যারাডে = 96500 কুলম্ব।

বা, $t_+ = \frac{l.a.c.F}{1000q} = \frac{l.a.c.F}{1000\,I.t}$, [I = তড়িৎ প্রবাহ (অ্যাম্পিয়ার) ; t = সময় (সেকেণ্ডে)।]

গাণিতিক সম্পাদ্য

1. একটি চলমান সীমা পদ্ধতির পরীক্ষায় $CdCl_2$ দ্রবণ সূচক এবং 0·02 N NaCl দ্রবণ পরীক্ষাধীন দ্রবণ। 0·115 বর্গ সেন্টিমিটার নলের মধ্য দিয়ে 0·0016 অ্যাম্পিয়ার তড়িৎপ্রবাহ পাঠিয়ে দেখা গেল 2414 সেকেন্ডে দুই দ্রবণের বিভাজক সীমাটি 7 সেমি দূরত্ব অতিক্রম করে। সোডিয়াম আয়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যা নির্ণয় করুন।

সমাধান

$$t_+ = \frac{l.a.c.F}{1000\,I.t} = \frac{7 \times 0{\cdot}115 \times 0{\cdot}02 \times 96{,}500}{1000 \times 0{\cdot}0016 \times 2414}$$

$$= 0{\cdot}40$$

অনুশীলনী-I

1. 25°C উষ্ণতায় AgCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা $1{\cdot}55 \times 10^{-6}\,ohm^{-1}cm^{-1}$। ওই উষ্ণতায় AgCl-এর দ্রাব্যতা 1·29mg/lit হলে, এর তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা নির্ণয় করুন.

2. 25°C উষ্ণতায় জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা $0{\cdot}554\times10^{-7}$ mho। জলের আয়ণীয় গুণফল গণনা করুন। [দেওয়া আছে, $\lambda_{H^+} = 349{\cdot}8$ mho এবং $\lambda_{OH^-} = 197{\cdot}8$ mho।]

3. 25°C উষ্ণতায় AgCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা $1{\cdot}55\times10^{-6}$ $ohm^{-1}cm^{-1}$ এবং Ag^+ ও Cl^- আয়ণের পরিবাহিতা যথাক্রমে 61·92 এবং 76·34 $ohm^{-1}cm^2gm\text{-}equiv^{-1}$। 25°C উষ্ণতায় গ্রাম-তুল্যাঙ্ক প্রতি লিটার এককে AgCl-এর দ্রাব্যতা নির্ণয় করুন। এখানে জলের পরিবাহিতা অগ্রাহ্য করা হয়।

4. 18°C উষ্ণতায় একটি অসীম লঘুতার $AgNO_3$ দ্রবণের আণবিক পরিবাহিতা 115·2 $ohm^{-1}cm^2$। সিলভার নাইট্রেটে NO_3^- আয়ণের বহনাঙ্ক 0·53 হলে 10 volt/cm বিভব অবক্রমে (potential gradient) Ag^+ আয়ণের গতিবেগ নির্ণয় করুন।

2.9 সারাংশ

● এই এককটিতে মূলত আপনারা পরিবাহিতা উপাত্তের বিভিন্ন প্রয়োগ সম্বন্ধে অবহিত হলেন। জানলেন কীভাবে এই উপাত্তসমূহ (i) পরিবাহিতা ও অধঃক্ষেপ অনুমাপনে, (ii) স্বল্প দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয়ে, (iii) মৃদু তড়িৎ-বিশ্লেষ্যের বিয়োজন মাত্রা নির্ণয়ে, (iv) জলের আয়ণীয় গুণফল নির্ণয়ে প্রয়োগ করা যায়।

● আরেকটি নতুন তত্ত্ব আপনারা জেনেছেন। সেটি 'স্থানান্তরণ সংখ্যা' সম্বন্ধীয়। কোনো বিশেষ আয়ণ মোট প্রবাহিত তড়িতের যে অংশ বহন করে, তাকে ওই আয়ণের 'স্থানান্তরণ সংখ্যা' বলে। কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্যের ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যার সমষ্টি '1'।

● হিটর্ফ পদ্ধতিতে এবং চলমান বিভাজন সীমা পদ্ধতিতে এই সংখ্যা নির্নীত হতে পারে।

● জটিল লবণ গঠিত হলে স্থানান্তরণ সংখ্যার অস্বাভাবিকতা দেখা যায়।

2.10 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

1. নিম্নলিখিত ক্ষেত্রগুলিতে পরিবাহিতা পরিমাপের প্রয়োগ আলোচনা করুন :

   (ক) পরিবাহিতা অনুমাপন

   (খ) জলের আয়ণীয় গুণফল নির্ণয়

   (গ) স্বল্প দ্রবণীয় লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয়

   (ঘ) মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজনমাত্রা নির্ণয়

   (ঙ) অধঃক্ষেপন বিক্রিয়া।

2. কোনো আয়ণের স্থানান্তরণ সংখ্যা কাকে বলে ?

3. যে বিষয়গুলির ওপর স্থানান্তরণ সংখ্যা নির্ভর করে তা আলোচনা করুন।

4. ক্যাডমিয়াম ঘটিত লবণের গাঢ় জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে Cd^{2+} আয়ণ অস্বাভাবিক স্থানান্তরণ সংখ্যা দেখায় কেন ?

2.11 উত্তরমালা

অনুশীলন-I

1. আমরা জানি, $\Lambda_0 = \dfrac{1000(K_1 - K_{H_2O})}{S}$ ......(i)

Λ_0 = অসীম লঘুতায় দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা

K_1 = দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা $= 1{\cdot}55 \times 10^{-6}\,\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$

K_{H_2O} = জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা

S = AgCl-এর দ্রাব্যতা $= 1{\cdot}29\ \text{mg / lit} = 1{\cdot}29 \times 10^{-3}\ \text{gm / lit}$

$\therefore S = \dfrac{1{\cdot}29 \times 10^{-3}}{143{\cdot}5}$ gm-equiv / lit [∵ AgCl-এর তুল্যাঙ্ক $\dfrac{108 + 35{\cdot}5}{1} = 143{\cdot}5$]

যদি জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতাকে উপেক্ষা করা হয় তবে (i) নং সমীকরণ থেকে পাই

$$\Lambda_0 = \frac{100K_1}{S} = \frac{1000 \times 1{\cdot}55 \times 10^{-6}}{\dfrac{1{\cdot}29 \times 10^{-3}}{143{\cdot}5}} = \frac{1000 \times 1{\cdot}55 \times 10^{-6} \times 143{\cdot}5}{1{\cdot}29 \times 10^{-3}} = 172{\cdot}4$$

AgCl স্বল্প দ্রাব পদার্থ বলে AgCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণকে অসীম লঘুতার দ্রবণ বলে ধরা যেতে পারে।

∴ প্রদত্ত AgCl দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $= 172{\cdot}4\ \text{ohm}^{-1}\text{cm}^2/\text{gm-equiv.}$ ।

2. বিশুদ্ধ জলের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা $(\Lambda) = \dfrac{\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা} \times 1000}{C}$

$$= \frac{K \times 1000}{\dfrac{1000}{18}} \qquad \left[\because C = \frac{1000}{18}\ \text{gm - equiv / lit}\right]$$

$$= K \times 18$$

আবার $\Lambda_0 = \lambda^{o}_{H^+} + \lambda^{o}_{OH^-} = 349{\cdot}8 + 197{\cdot}8 = 547{\cdot}6$

$\therefore$ বিশুদ্ধ জলের বিয়োজন মাত্রা $(\alpha) = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{K \times 18}{547 \cdot 6} = \frac{0 \cdot 554 \times 10^{-7} \times 18}{547 \cdot 6}$

$\therefore \alpha = 1 \cdot 821 \times 10^{-9}$

আবার, জলের বিয়োজনের ক্ষেত্রে

$$\underset{(1-\alpha)C}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\alpha C}{H^+} + \underset{\alpha C}{OH^-}$$ [C = বিশুদ্ধ জলের গাঢ়ত্ব $= \frac{1000}{18}$ gm-mole / lit]

$\therefore$ জলের আয়ণীয় গুণফল $K_W = C_{H^+} \times C_{OH^-}$

$$= \alpha C \times \alpha C$$

$$= (\alpha C)^2$$

$$= \left(1 \cdot 821 \times 10^{-9} \times \frac{1000}{18}\right)^2$$

$$= 1 \cdot 023 \times 10^{-14}$$ ।

3. দ্রাব্যতা $(S) = \frac{1000(K_1 - K_{H_2O})}{\lambda_+ + \lambda_-}$

K_1 = দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা $= 1 \cdot 55 \times 10^{-6}\ ohm^{-1}cm^{-1}$

K_{H_2O} = জলের আপেক্ষিক পরিবাহিতা

λ_+ = ক্যাটায়ণের আয়ণীয় পরিবাহিতা $= 61 \cdot 92$

λ_- = অ্যানায়ণের আয়ণীয় পরিবাহিতা $= 76 \cdot 34$

প্রশ্ন হতে পাই, K_{H_2O} -এর মান উপেক্ষণীয়

$$\therefore S = \frac{1000 \times K_1}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{1000 \times 1 \cdot 55 \times 10^{-6}}{61 \cdot 92 + 76.34} = \frac{1 \cdot 55 \times 10^{-3}}{133 \cdot 26} = 1.21 \times 10^{-5} gm - equiv / lit$$

4. NO_3^- আয়ণের পরিবহনাঙ্ক $(t_-) = 0 \cdot 53$

$\therefore Ag^+$ আয়ণের পরিবহনাঙ্ক $(t_+) = 1 - 0 \cdot 53 = 0 \cdot 47$

$AgNO_3$-এর আণবিক ওজন = তুল্যাঙ্ক ওজন

$\therefore AgNO_3$ দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Λ_0) = আণবিক পরিবাহিতা $= 115 \cdot 2\ ohm^{-1}cm^2$

আবার $t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda_0}$

বা, $\lambda_+ = t_+ . \Lambda_0$

এখন $t_+ = 0{\cdot}47$ এবং $\Lambda_0 = 115{\cdot}2\ ohm^{-1}cm^2$

$\therefore \lambda_+ = 0{\cdot}47 \times 115{\cdot}2\ ohm^{-1}cm^2$

ক্যাটায়ণের আয়ণীয় সচলতা $(u_+) = \frac{\lambda_+}{F}$

$\therefore Ag^+$ আয়ণের সচলতা $= \frac{\lambda_+}{F} = \frac{0{\cdot}47 \times 115.2}{96500}\ cm/sec$

$\therefore 10\ volt/cm$ বিভব অবক্রমে,

Ag^+ আয়ণের গতিবেগ বা সচলতা $= \frac{0{\cdot}47 \times 115{\cdot}2 \times 10}{96500}\ cm/sec$

$= 0{\cdot}00561\ cm/sec$ ।

বিঃ দ্রষ্টব্য ঃ এই প্রশ্নাবলির উত্তর সংশ্লিষ্ট পাঠ্যাংশে পাবেন।

একক 3 ❐ তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ (Electrochemical cell)

গঠন

3.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

3.2 তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ

3.3 তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বল (e.m.f) নির্ণয়

3.4 নার্নস্ট সমীকরণ

3.5 প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার ও নির্দেশমূলক তড়িৎদ্বার (Reference Electrode)

3.6 গাঢ়ত্ব কোষ (Concentration cells)

3.7 তরল সংযোগ বিভব

3.8 অনুশীলনী

3.9 সারাংশ

3.10 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

3.11 উত্তরমালা

3.1 প্রস্তাবনা

পূর্ববর্তী এককগুলিতে তাড়িৎ-রাসায়নিক প্রতিক্রিয়া সম্বন্ধে আলোচনা করা হয়েছে। শক্তির সংরক্ষণ সূত্রানুসারে আমরা বলতে পারি যে বিপরীত মুখী রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটলে তুল্য পরিমাণ তড়িৎশক্তি উৎপাদন সম্ভব। নিরবিচ্ছিন্ন তড়িৎশক্তি পাবার জন্য বিজ্ঞানী ভোল্টা (Alessandro volta, 1796) এই ধারণা করেন। তৎপরবর্তীকালে বিভিন্ন ধরনের যন্ত্রের উদ্ভাবন ঘটেছে তাড়িৎ-রাসায়নিক শক্তি ব্যবহার করে বিদ্যুৎশক্তি পাবার জন্য। একজন রসায়নবিদের কাছে সবচেয়ে গুরুত্বপূর্ণ বিষয় হল তাড়িৎ-রাসায়নিক বিক্রিয়া এবং তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন। এই এককে তাড়িৎ-রাসায়নিক বিজ্ঞানের এই দিকটি নিয়ে আলোচনা করা হবে।

উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ, আলোচনা ও পর্যালোচনা করে আপনারা জানতে পারবেন :

- তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ, কোষের মধ্যে সংঘটিত রাসায়নিক বিক্রিয়া
- তড়িৎশক্তি তথা তড়িচ্চালক বলের উদ্ভব
- বিভিন্ন ধরনের তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ ও তড়িৎদ্বার

- তড়িচ্চালক বলের পরিমাপন
- নার্নস্ট-এর সংশ্লিষ্ট তত্ত্ব ও নার্নস্ট সমীকরণ
- তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণি ও তার ব্যবহার
- pH ও তার পরিমাপন
- গাঢ়ত্ব কোষ কী ও তা থেকে প্রাপ্তব্য তড়িচ্চালক বল।

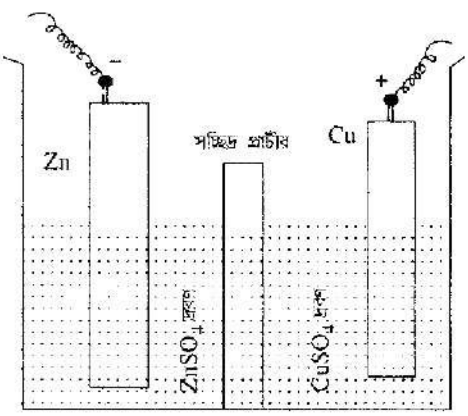
3.2 তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ

একটি তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষে তড়িৎবিশ্লেষ্যের জলীয় দ্রবণের মধ্যে দুটি ধাতব তড়িৎদ্বার নিমজ্জিত করে বাইরে থেকে একটি তার দিয়ে যুক্ত করা থাকলে, দ্রবণের মধ্যে আয়ণের আধান, ইলেকট্রন হিসাবে, তড়িৎদ্বারে মুক্ত হয়। রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফল স্বরূপ কোষ থেকে তড়িৎশক্তি পাওয়া যায়। কখনো আবার বিপরীত ঘটনাও ঘটতে পারে। তড়িৎদ্বারে জারণ বিজারণ বিক্রিয়া ঘটার জন্য তড়িৎপ্রবাহের সৃষ্টি হয়। এই জাতীয় কোষকে তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ বলে। তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষকে দু-ভাগে ভাগ করা যায়—

(i) **গ্যালভানীয় কোষ বা তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ বা ভোল্টীয় কোষ (Galvanic cell or Electrochemical cell or Voltaic cell)** : এখানে রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফলে তড়িৎশক্তি উৎপন্ন হয়। উদা. : শুষ্ক কোষ, ড্যানিয়েল কোষ ইত্যাদি।

(ii) **ইলেকট্রোলাইটিক কোষ বা তড়িৎবিশ্লেষণ কোষ (Electrical cell)**—এই ধরনের তড়িৎ কোষে বাইরে থেকে তড়িৎপ্রবাহ পাঠিয়ে কোষের মধ্যে রাসায়নিক পরিবর্তন ঘটানো হয়। সহজভাবে বলা যায়, এখানে তড়িৎশক্তি (রাসায়নিক বিক্রিয়ার মাধ্যমে) রাসায়নিক শক্তিতে পরিবর্তিত হয়।

ড্যানিয়েল কোষ (Daniel Cell) : ড্যানিয়েল কোষ হল গ্যালভানীয় কোষের একটি সরল উদাহরণ। এই কোষে জিঙ্ক (Zn) ও কপারের (Cu) দুটি ধাতব দণ্ড যথাক্রমে জিঙ্কসালফেট এবং কপার সালফেট দ্রব.ণ আংশিক নিমজ্জিত করা হয় এবং দ্রবণ দুটিকে একটি সচ্ছিদ্র প্রাচীর (Porous barrier) দিয়ে পৃথক করা হয় (চিত্র 3.1)। দন্ড দুটিকে একটি ধাতব তারের সাহায্যে যুক্ত করা হলে, ওই তারের মধ্য দিয়ে তড়িৎ প্রবাহিত হতে শুরু করে। এই কোষটি দুটি অর্ধকোষের (half cell) সমন্বয়ে গঠিত। জিঙ্ক দন্ডটি অ্যানোড (ঋণাত্মক তড়িৎদ্বার) হিসাবে এবং কপার দন্ডটি ক্যাথোড (ধনাত্মক তড়িৎদ্বার) হিসাবে কাজ করে।



চিত্র 3.1 : ড্যানিয়েল কোষ

অ্যানোডে অর্থাৎ ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারে, ইলেকট্রন মুক্ত হয়, সুতরাং জারণ বিক্রিয়া ($Zn \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2e$) ঘটে

এবং ক্যাথোডে বা ধনাত্মক তড়িৎদ্বারে ইলেকট্রন গৃহীত হয়। সুতরাং, বিজারণ বিক্রিয়া ($Cu^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cu$) ঘটে। এই দুই বিক্রিয়াকে অর্ধকোষ বিক্রিয়া (half cell reaction) বলা হয়। দুটি দ্রবণের বিভাজন তলে যে বিভব বৈষম্যের সৃষ্টি হয় তাকে তড়িৎদ্বার-বিভব (Electrode potential) বলা হয়। গ্যালভানিক কোষের মধ্যে অ্যানোডকে ঋণাত্মক (–ve) এবং ক্যাথোডকে ধনাত্মক (+ve) তড়িৎদ্বার হিসাবে ধরা হয়।

তড়িৎদ্বার দুটিতে সংঘটিত বিক্রিয়াগুলি যোগ করলে ড্যানিয়েল কোষের যে সামগ্রিক বিক্রিয়া বা কোষ বিক্রিয়া (cell reaction) পাওয়া যায় তা হল,

$$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$$

তড়িৎদ্বার বিভবের মান নির্ভর করে দ্রবণে উপস্থিত আয়নের গাঢ়ত্ব (বা অ্যাক্টিভিটি)-র ওপর। যদি ব্যবহৃত দ্রবণে উপস্থিত আয়নগুলির অ্যাক্টিভিটি এক একক ($a = 1$), তখন তড়িৎদ্বার বিভবকে প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব (Standard electrode potential) বলা হয়। দুটি তড়িৎদ্বারের মধ্যে বিভব পার্থক্যের জন্য তড়িৎ প্রবাহিত হয় এবং দুটি তড়িৎদ্বারের মধ্যে বিভব পার্থক্যকে তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বল (e.m.f.) বলে। e.m.f.-এর একক হলো ভোল্ট (volts)।

প্রচলিত রীতি অনুসারে ড্যানিয়েল কোষকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায় :

$$\overset{-}{Zn} \mid ZnSO_4 \text{ দ্রবণ } (a_1) \parallel CuSO_4 \text{ দ্রবণ } (a_2) \overset{+}{\mid} Cu$$

এই কোষের তড়িচ্চালক বলের মান $(E) = 1{\cdot}1$ ভোল্ট।

পরাবর্ত তড়িৎ-কোষ (Reversible cell) : ড্যানিয়েল কোষ, লেড স্টোরেজ কোষ হল পরাবর্ত কোষের উদাহরণ বহিঃস্থ কোনো উৎস থেকে কোনো তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের ওপর বিপরীত অভিমুখে একটি তড়িচ্চালক বল প্রয়োগের ফলে নিম্নলিখিত শর্তগুলি সিদ্ধ হয়, তবে ওই কোষটিকে পরাবর্ত তড়িৎ-কোষ বলে।

(i) প্রদত্ত কোষের তড়িচ্চালক বলের সঙ্গে বহিঃস্থ তড়িচ্চালক বলের মান সমান হলে, কোষের মধ্যে কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়া হবে না। ফলে তড়িৎপ্রবাহ বন্ধ হয়ে যাবে।

(ii) প্রদত্ত কোষের তড়িচ্চালক বল অপেক্ষা বহিঃস্থ তড়িৎচালক বলের মান অতি সামান্য পরিমাণ বেশি হলেই তড়িৎপ্রবাহ এবং কোষ বিক্রিয়া বিপরীত অভিমুখে ঘটবে।

(iii) প্রদত্ত কোষের তড়িচ্চালক বল অপেক্ষা বহিঃস্থ তড়িচ্চালক বলের মান অতি সামান্য পরিমাণ কম হলেই তড়িৎ প্রবাহের অভিমুখ ও কোষ বিক্রিয়ার অভিমুখ অপরিবর্তিত থাকবে।

পরাবর্ত কোষের তড়িৎদ্বার দুটি যদি বিচ্ছিন্ন অবস্থায় থাকে, তবে কোষের মধ্যে কোনো বিক্রিয়া ঘটবে না।

একটি পরাবর্ত কোষের উদাহরণ হল ড্যানিয়েল কোষ (Danial cell)।

$$\overset{-}{Zn} \mid ZnSO_4 \text{ দ্রবণ } \parallel CuSO_4 \text{ দ্রবণ } \overset{+}{\mid} Cu$$

এই কোষের তড়িৎচালক বলের মান 1·1 ভোল্ট এবং কোষ বিক্রিয়া :

$$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$$

এই কোষের ওপর যদি বিপরীত অভিমুখে 1·1 ভোল্ট অপেক্ষা সামান্য বেশি পরিমাণ তড়িচ্চালক বল বাইরে থেকে প্রয়োগ করা হয়, তবে বিপরীত অভিমুখে তড়িৎ প্রবাহিত হবে। তখন কোষ বিক্রিয়াটি হবে

$$Cu + Zn^{+2} \rightarrow Cu^{+2} + Zn$$

অপরাবর্ত তড়িৎকোষ (Irreversible cell) : একটি অপরাবর্ত তড়িৎকোষের উদাহরণ হল সরল ভোল্টীয় কোষ।

$$Zn \,|\, H_2SO_4 \text{ দ্রবণ } |\, Cu$$

তড়িৎ উৎপাদনকালে এই কোষের মধ্যে নিম্নলিখত বিক্রিয়া ঘটে

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2 \uparrow$$

কোষের বর্তনী খোলা রাখলেও এই বিক্রিয়া স্বতঃস্ফূর্তভাবে চলতে থাকে। অপরাবর্ত কোষে পরাবর্ত কোষের শর্তগুলি প্রযোজ্য হয় না। যদি এই ধরনের কোষের ওপর যদি এর তড়িচ্চালক বল অপেক্ষা সামান্য পরিমাণ বেশি এবং বিপরীতমুখী একটি বহিঃস্থ তড়িচ্চালক বল প্রয়োগ করা হয়, তবে কোষের মধ্যে নিম্নলিখিত বিক্রিয়া ঘটবে

$$Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{+2} + H_2 \uparrow$$

সুতরাং বলা যেতে পারে, অপরাবর্ত কোষে বাইরের উচ্চ e.m.f. প্রয়োগের ফলে বিক্রিয়া বিপরীত দিকে সংঘটিত করা যায় না।

তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের প্রকারভেদ (Types of electrochemical cells) : পূর্বেই আপনারা তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ কাকে বলে জেনেছেন। এখন প্রকারভেদ সম্বন্ধে জানব। প্রধানত তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ দুই প্রকার—

(i) **রাসায়নিক কোষ (Chemical cell) :** যে সকল তড়িৎ-কোষে এক বা একাধিক পদার্থের রাসায়নিক পরিবর্তনের ফলে তড়িৎশক্তি উৎপন্ন হয়, তাকে বলে রাসায়নিক কোষ। ড্যানিয়েল কোষে নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটে এবং ফলস্বরূপ স্থায়ী তড়িৎপ্রবাহের সৃষ্টি হয়।

$$\overset{-}{Zn} \,|\, ZnSO_4 \text{ দ্রবণ } \|\, CuSO_4 \text{ দ্রবণ } \overset{+}{|}\, Cu$$

কোষ বিক্রিয়া : $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$

রাসায়নিক কোষ আবার দুই ধরনের—(ক) **বিনা সঞ্চলনে রাসায়নিক কোষ (Chemical cells without transference) :** যেমন—ড্যানিয়েল কোষ $Zn \,|\, ZnSO_4$ দ্রবণ $\|\, CuSO_4$ দ্রবণ $|\, Cu$

(খ) **সঞ্চলন সম্পন্ন রাসায়নিক কোষ (Chemical cells with transference) :**

$$Zn \mid ZnSO_4 \text{ দ্রবণ} \vdots CuSO_4 \text{ দ্রবণ} \mid Cu$$

(ii) **গাঢ়ত্ব কোষ (Concentration cell)** : যে তড়িৎকোষে উচ্চতর গাঢ়ত্বের দ্রবণ থেকে নিম্নতর গাঢ়ত্বের দ্রবণে দ্রাবের (Solute) স্থানান্তরণের ফলে তড়িৎপ্রবাহের সৃষ্টি হয়, তাকে বলা হয় গাঢ়ত্ব কোষ। গাঢ়ত্ব কোষ আবার দু'রকমের হয়—

(ক) তড়িৎদ্বার গাঢ়ত্ব কোষ : এই ধরনের গাঢ়ত্ব কোষে একই তড়িৎদ্বারে বিভিন্ন গাঢ়ত্বের পারদ সঙ্কর ব্যবহার করা হয়। যেমন—

$$\underset{(a_{Ag}=a_1)}{Ag\,(Hg)} \mid AgNO_3 \text{ দ্রবণ} \mid \underset{(a_{Ag}=a_2)}{Ag\,(Hg)}$$

(খ) **তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষ (Electrolyte concentration cells) :** এখানে বিভিন্ন গাঢ়ত্বের দুটি দ্রবণের ব্যবহার করা হয়।

$$Ag \mid AgNO_3 \text{ দ্রবণ } (C_1) \parallel AgNO_3 \text{ দ্রবণ } (C_2) \mid Ag$$

যদি $C_2 > C_1$ হয়, তবে কোষের সামগ্রিক বিক্রিয়াকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায়

$$Ag^+(C_2) \rightarrow Ag^+(C_1)$$

প্রত্যাবর্ত তড়িৎদ্বারসমূহ (Reversible electrodes) : একটি পরাবর্ত তড়িৎ-রাসায়নিক কোষে দুটি তড়িৎদ্বার বিভিন্ন উপযোগী দ্রবণে ডোবানো থাকে। বিভিন্ন ধরনের কিছু প্রচলিত প্রত্যাবর্ত তড়িৎদ্বারের উল্লেখ করা হলো।

(i) প্রথম শ্রেণির প্রত্যাবর্ত তড়িৎদ্বার (Electrode of first kind, Type-I)

(ক) ধাতু ধাতব আয়ন ইলেকট্রোড : এই ধরনের ইলেকট্রোডে একটি ধাতু তার নিজস্ব আয়নের সঙ্গে দ্রবণে সাম্যাবস্থায় থাকে। যেমন—কপার সালফেট দ্রবণে কপার ধাতু, জিঙ্ক সালফেট দ্রবণে জিঙ্ক ধাতু, সিলভার নাইট্রেট দ্রবণে সিলভার ধাতু ইত্যাদির তড়িৎদ্বার ও তড়িৎদ্বার বিক্রিয়াগুলিকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায়

তড়িৎদ্বার	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া
$Cu \mid Cu^{+2}$	$Cu^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cu$
$Zn \mid Zn^{+2}$	$Zn^{+2} + 2e \rightleftharpoons Zn$
$Ag \mid Ag^{+}$	$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$

যদি কোনো একটি ইলেকট্রোড বিক্রিয়াকে $M^{+n} + ne \rightleftharpoons M$ সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়, তবে ওই ইলেকট্রোডের বিজারণ বিভব (reduction potential) নার্নস্ট সমীকরণের সাহায্যে লেখা যায়

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_M}{a_{M^{+n}}} \quad [E^0 = \text{প্রমাণ বিজারণ বিভব}]$$

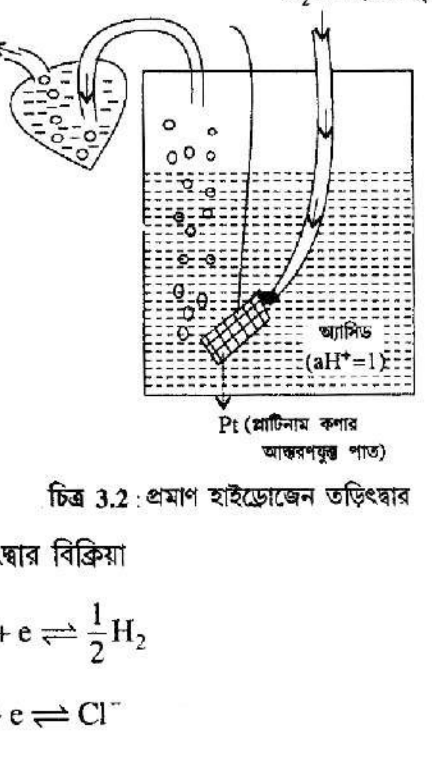
$$= E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{1}{a_{M^{+n}}} \quad [\text{যেহেতু, কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভর} = 1]$$

$$= E^0 + \frac{RT}{nF} ln\, a_{M^{+n}}$$

(খ) পারদ সঙ্কর তড়িৎদ্বার (Amalgam electrode) : এই ধরনের তড়িৎদ্বারগুলি ওপরে বর্ণিত তড়িৎদ্বারগুলির সঙ্গে সম্পর্কযুক্ত। এখানে বিশুদ্ধ ধাতব তড়িৎদ্বারের বদলে পারদ সঙ্করযুক্ত তড়িৎদ্বার ব্যবহৃত হয়। সাধারণত সোডিয়াম জাতীয় অতি সক্রিয় ধাতুর ক্ষেত্রে পারদ সঙ্কর ব্যবহার করা হয়। পারদ এক্ষেত্রে ধাতুর সক্রিয়তা কমাতে সাহায্য করে। তড়িৎ সংযোগের জন্য একটি প্লাটিনাম তার ধাতব সঙ্করের মধ্যে দেওয়া থাকে। এই ধরনের তড়িৎদ্বারকে লেখা হয় নিম্নলিখিতভাবে

Na (পারদ) | Na^+ (দ্রবণ)

(গ) প্রথম শ্রেণির গ্যাস তড়িৎদ্বার (Gas-electrode of first Kind) : গ্যাসীয় অধাতুগুলি তড়িতের অপরিবাহী হওয়ায় গ্যাস তড়িৎদ্বার গঠনে বিশেষ ব্যবস্থা গ্রহণ করা হয়। সাধারণত প্লাটিনাম ব্ল্যাকের আস্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনামের পাতকে গ্যাসীয় অধাতুটির আয়ণ সমন্বিত দ্রবণে আংশিক নিমজ্জিত অবস্থায় রাখা হয় (চিত্র 3.2) এবং দ্রবণের মধ্যে গ্যাসটি পরিচালনা করা হয়। এই ব্যবস্থার দ্বারা প্লাটিনাম পাতের মাধ্যমে অধাতব গ্যাস ও অধাতব আয়ণ পরস্পর সাম্যাবস্থায় আসে এবং সমগ্র তন্ত্রটি একটি গ্যাস তড়িৎদ্বার হিসাবে কাজ করে।



চিত্র 3.2 : প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার

তড়িৎদ্বার	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া
$Pt(H_2) \mid H^+$	$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$
$Cl^- \mid Cl(Pt - I_r)$	$Cl + e \rightleftharpoons Cl^-$

$(Pt)H_2 \mid H^+$ তড়িৎদ্বারের বিজারণ বিভব (নার্নস্ট সমীকরণ অনুসারে)

$$E = E^0 - \frac{RT}{1 \times F} ln \frac{a_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}} \quad [E^0 = \text{প্রমাণ বিজারণ বিভব}]$$

$$= E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}} \quad [\because a_{H_2} = P_{H_2} = H_2 \text{ গ্যাসের চাপ}]$$

$$= E^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

(ii) **দ্বিতীয় শ্রেণির তড়িৎদ্বার (Electrode of second kind, Type-II) :**

ধাতু—স্বল্প দ্রবণীয় লবণ অ্যানায়ণ তড়িৎদ্বার (Metal-sparingly soluble salt anion eletrode) : এই ধরনের তড়িৎদ্বারে একটি ধাতুকে তার স্বল্প দ্রবণীয় লবণের সহিত মিশ্রিত করে সেই মিশ্রণটিকে লবণের অ্যানায়ণ সমন্বিত কোনো দ্রবণের সংস্পর্শে রাখা হয়।

তড়িৎদ্বার	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া
$Ag \mid AgCl\ (s), KCl$ দ্রবণ	$AgCl\ (s) + e \rightarrow Ag\ (s) + Cl^-$
$Hg \mid Hg_2Cl_2\ (s), KCl$ দ্রবণ	$\frac{1}{2} Hg_2Cl_2\ (s) + e \rightarrow Hg\ (s) + Cl^-$

দ্বিতীয় ইলেকট্রোডটিকে বলা হয় ক্যালোমেল (Calomel electrode)। এই ইলেকট্রোডের বিজারণ বিভব

$$E = E^0 - \frac{RT}{1 \times F} ln \frac{a_{Hg} \times a_{Cl^-}}{a_{Hg_2Cl_2}^{\frac{1}{2}}} \qquad [\ a_{Hg} = 1,\ a_{Hg_2Cl_2} = 1 \ \because \text{ কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভর এক একক ধরা হয়}]$$

$$= E^0 - \frac{RT}{F} ln\ a_{Cl^-}$$

E^0 = প্রমাণ ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের বিজারণ (প্রমাণ) বিভব।

(iii) **তৃতীয় শ্রেণির তড়িৎদ্বার (Electrode of third kind, Type-III) :** এই শ্রেণির তড়িৎদ্বারগুলিতে ধাতু, এবং তার একটি অদ্রবণীয় লবণ, সম অ্যানায়ণ সম্পন্ন অন্য একটি অদ্রবণীয় লবণ ওই শেষোক্ত অদ্রবণীয় লবণের সঙ্গো সম ক্যাটায়ণ সম্পন্ন দ্রবণীয় লবণে রক্ষিত থাকে। উদাহরণ হিসাবে বলা যায়

$$Pb \mid PbC_2O_4\ (s), CaC_2O_4\ (s), CaCl_2\ (aq)$$

এক্ষেত্রে তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া বা অর্ধকোষ বিক্রিয়া হল

$$Pb \rightleftharpoons Pb^{+2} + 2e^-$$

$$Pb^{+2} + C_2O_4^{-2} \rightleftharpoons PbC_2O_4\ (s)$$

দ্রবণ থেকে অক্সালেট আয়ণ অপসৃত হলে ক্যালসিয়াম অক্সালেট আয়ণ নিম্নোক্ত বিক্রিয়া অনুসারে আরো ভেঙে দ্রবণে চলে যায়।

$$CaC_2O_4\ (s) \rightleftharpoons Ca^{+2} + C_2O_4^{-2}$$

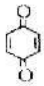
সুতরাং, মোট অর্ধকোষ বিক্রিয়াটি হল

$$Pb\ (s) + CaC_2O_4\ (s) \rightleftharpoons PbC_2O_4\ (s) + Ca^{+2} + 2e^-$$

উপরোক্ত তড়িৎদ্বারটি ক্যালসিয়াম আয়ণের সাপেক্ষে প্রত্যাবর্ত। অতি সক্রিয় ধাতু দিয়ে প্রত্যাবর্ত তড়িৎদ্বার যেখানে বানানো সম্ভব হয় না, সেখানে এই ধরনের তড়িৎদ্বার ব্যবহার করা হয়।

(iv) **চতুর্থ শ্রেণির তড়িৎদ্বার (Electrode of fourth type) জারণ-বিজারণ তড়িৎদ্বার (Oxidation reduction electrode, Type-IV)** : এই ধরনের তড়িৎদ্বারে একটি নিষ্ক্রিয় ধাতব দন্ডকে (যেমন—প্লাটিনাম) কোনো পদার্থের দুটি জারণস্তর সমন্বিত দ্রবণের সংস্পর্শে রাখা হয়।

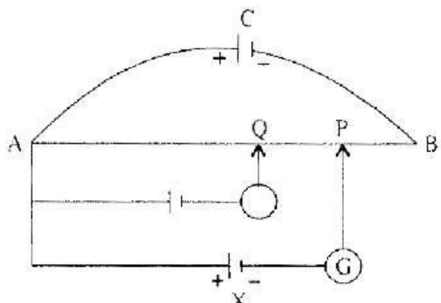
তড়িৎদ্বার	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া
$Pt \mid Fe^{+2}, Fe^{+3}$	$Fe^{+3} + e \rightleftharpoons Fe^{+2}$
$Pt \mid Sn^{+2}, Sn^{+4}$	$Sn^{+4} + 2e \rightleftharpoons Sn^{+2}$
$Pt \mid MnO_4^-, Mn^{+2}$ (অ্যাসিড দ্রবণ)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{+2} + 4H_2O$
$Pt \mid QH_2, Q, H^+$	$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons QH_2$

যেখানে Q = কুইনোন 

H_2Q = হাইড্রোকুইনোন

3.3 তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বল নির্ণয় পদ্ধতি (Method of measurement of e.m.f. of galvanic cells)

পোটেনশিওমিটার (Potentiometer) বা বিভব মাপনীর সাহায্যে তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের e.m.f. মাপা হয়। চিত্র 3.3 অনুসারে AB সর্বত্র সমান প্রস্থচ্ছেদ বিশিষ্ট একটি উচ্চ রোধযুক্ত তার। AB তারের দুই প্রান্তের সঙ্গে একটি সঞ্চয়ক কোষ (Storage cell) C সংযুক্ত করা আছে। A প্রান্তটি সঞ্চয়ক কোষের ধনাত্মক প্রান্তের সঙ্গে যুক্ত করা আছে। কোষের বিভব A থেকে B এর দিকে



চিত্র 3.3 : তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের e.m.f. নির্ণয়

নামতে থাকে। এখন যে কোষটির e.m.f. মাপা হবে ধরা হল তা X। এখন এই X কোষেরও ধনাত্মক প্রান্ত A প্রান্তের সঙ্গে যুক্ত করা হল। তার অপর প্রান্তটিকে গ্যালভানোমিটারের (G) মাধ্যমে একটি ধাতব স্পর্শক (Sliding contact) এর সঙ্গে যুক্ত করা থাকে। এখন স্পর্শকটি পোটেনশিওমিটারের তারের ওপর চলাচল করিয়ে এমন একটি বিন্দুর (P) সন্ধান করা হয়, যেখানে সেটি রাখলে গ্যালভানোমিটারের (G)-এর কোনো বিক্ষেপ (deflection) হবে না। এরূপ অবস্থায় গ্যালভানোমিটারের মধ্য দিয়ে কোনো প্রকার তড়িৎ প্রবাহিত হবে না এবং X কোষের e.m.f. অবশ্যই C কোষ জনিত A এবং P-এর মধ্যবর্তী বিভব পতনের সমান হবে।

এখন X কোষের পরিবর্তে একটি প্রমাণ কোষ (Standarded cell), S নিয়ে অনুরূপ পরীক্ষা করা হয়। ধরা যাক, স্পর্শটিকে Q বিন্দুতে স্থাপিত করলে গ্যালভানোমিটারে কোনো বিক্ষেপ ঘটে না। ফলে ধরা যাক, S কোষের e.m.f., C কোষের বিভব পতন AQ.-এর সমান।

যদি E_X এবং E_S এই দুটি কোষের e.m.f. হয়,. তবে

$$\frac{E_X}{E_S} = \frac{\text{A থেকে P পর্যন্ত বিভব পতন}}{\text{A থেকে Q পর্যন্ত বিভব পতন}} = \frac{\text{AP-এর রোধ}}{\text{AQ-এর রোধ}} = \frac{\text{AP-এর দৈর্ঘ}}{\text{AQ-এর দৈর্ঘ}}$$

অথবা, $E_X = E_S \times \frac{AP}{AQ}$ (যেহেতু তারের প্রস্থচ্ছেদ সর্বত্র সমান)

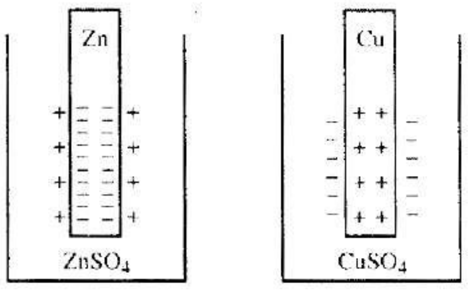
সুতরাং, প্রমাণ কোষের (S)-এর e.m.f. জানা থাকলে AP এবং AQ-এর দৈর্ঘ মেপে পরীক্ষাধীন কোষ (X)-এর e.m.f. নির্ণয় করা সম্ভব।

সুতরাং আমরা জানলাম, পোটেনশিওমিটার যন্ত্রের সাহায্যে পোগেনডর্ফের পদ্ধতিতে (Pogendroff's compensation method) কোষের তড়িচ্চালক বলের মান নির্ণয় করা হয়।

বর্তমানে অবশ্য স্বয়ংক্রিয় যন্ত্রের উদ্ভাবন হয়েছে এবং তড়িচ্চালক বলের মান সরাসরি দেখা যায়।

নার্নস্টের দ্রবণ চাপ তত্ত্ব (Nernst solution pressure theory) : বিজ্ঞানী নার্নস্টের মতে, একটি ধাতব মৌল যদি তার আয়ণ আছে এমন দ্রবণের সংস্পর্শে থাকে, তা হলে দ্রবণে ধাতুটির আয়ণ প্রেরণ করার প্রবণতা দেখা যায়। নার্নস্টের মতে ধাতুর মধ্যে একটি 'দ্রবণ চাপ' থাকার জন্য এরূপ ঘটে। এই ধরনের আয়ণ প্রেরণের ফলে ধাতু দন্ডটিতে ইলেকট্রন সঞ্চিত হয় এবং স্বভাবতই সেটি ঋণাত্মক হয়। যেমন—$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e$। অপরপক্ষে দ্রবণের অভিসারক চাপের জন্য দ্রবণও ধাতুদন্ডে (Electrode) ধনাত্মক আয়ণ (যেমন—Zn^{++}) পাঠাবার চেষ্টা করে। সুতরাং, বলা যেতে পারে দ্রবণ চাপ এবং অভিসারক চাপ পরস্পর বিপরীতধর্মী। এই দুটি চাপ কখনো সমান হলে কোনো তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া ঘটবে না। কিন্তু এই ধরনের ঘটনা অতি ক্বচিৎ হয়। প্রায়শই দেখা যায় দুটি চাপের মধ্যে, একটি অপেক্ষাকৃত বেশি হয়। উদাহরণ স্বরূপ বলা যেতে পারে, $Zn | Zn^{+2}$-এর ক্ষেত্রে দ্রবণ চাপ, অভিসারক চাপ অপেক্ষা অধিক।

আবার $Cu \mid Cu^{+2}$ -এর ক্ষেত্রে ঠিক বিপরীত। জিঙ্ক (Zn) দন্ড থেকে Zn^{+2} আয়ণ অল্প পরিমাণ দ্রবণে এলেই, ধাতুটি ঋণাত্মক হবে। তখন ওই ঋণাত্মক ধাতুটি দ্রবণের ধনাত্মক আয়ণকে কাছে আকৃষ্ট করবে। ফলে আরো বেশি পরিমাণ আয়ণ দ্রবণে যাবে না। ধাতুদন্ডের পৃষ্ঠতলে ঋণাত্মক আধান এবং তার একান্ত সন্নিকটের দ্রবণে ধনাত্মক আধান জনিত একটি দ্বিস্তর গড়ে ওঠবে। অর্থাৎ চিত্র নং 3.4 অনুসারে তড়িৎদ্বার (Electrode) এবং দ্রবণের মধ্যে একটি তড়িৎ বিভবের সৃষ্টি হবে। এই ধরনের বিভবকে 'তড়িৎদ্বার বিভব' বা 'ইলেকট্রোড বিভব' বলা হয়। প্রত্যেক তড়িৎদ্বারেই এই ধরনের বিভব সৃষ্টি হয়।



চিত্র 3.4 : ইলেকট্রোড বিভব দ্বিস্তর

একক তড়িৎদ্বার বিভব (Single Electrode potential) : প্রতিটি তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষে দুটি তড়িৎদ্বার অবশ্যই থাকবে। এই দুটি তড়িৎদ্বারকে আলাদা আলাদাভাবে বিবেচনা করার জন্য প্রত্যেকটিকে বলা হয় 'একক তড়িৎদ্বার' (Single Electrode)। আমরা জানি, প্রতিটি তড়িৎদ্বারে দ্বিস্তর আছে (চিত্র নং 3.4)। সুতরাং, প্রতিটি তড়িৎদ্বারের আলাদা আলাদাভাবে নিজস্ব বিভব বর্তমান এবং এই ধরনের বিভবকে বলা হয় "একক তড়িৎদ্বার বিভব"। আগের আলোচনায় আপনারা দেখেছেন, তড়িৎদ্বারের অবিয়োজিত পরমাণু এবং পরিবাহীর আয়ণের মধে ইলেকট্রন (e) আদান-প্রদানের ফলে বিভব সৃষ্টি হয়, এবং একটি সাম্যাবস্থা গড়ে ওঠে। যেমন— $Zn = Zn^{+2} + 2e$, $Cu = Cu^{+2} + 2e$, $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ ইত্যাদি। ধাতব ইলেকট্রোডের মতো অধাতুর ইলেকট্রোড বা তড়িৎদ্বার গঠন সম্ভব। একটি রিডক্স তন্ত্রের মধ্যে প্লাটিনাম (Pt) বা কোনো নিষ্ক্রিয় ধাতুর একটি তার নিমজ্জিত রাখলে তাতেও বিভব সৃষ্টি হবে। যেমন— $Ce^{+3}(Pt) = Ce^{+4}(Pt) + e$। কোনো তড়িৎদ্বারেরই নিজস্ব বিভব বা পরম বিভব কোনোভাবেই নির্ণয় করা যায় না। তাই প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের বিভবকে শূন্য ধরে সেই তড়িৎদ্বারের সাপেক্ষে অন্যান্য তড়িৎদ্বারের বিভব নির্ণয় করা হয়।

তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষে বিভিন্ন ধরনের তড়িৎদ্বার ব্যবহার করা হয়। এইগুলির শ্রেণি বিন্যাস এই এককের প্রথমের দিকে আপনারা জেনেছেন।

তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বল এবং কোষ বিক্রিয়ার মুক্ত শক্তির সম্পর্ক (Relation between e.m.f. and free energy) : বিজ্ঞানী গিব্স (Gibbs) এবং হেলমজ (Helmholtz) কোনো পরাবর্ত তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের জন্য পৃথক, পৃথকভাবে প্রস্তাব করেন যে "কোনো পরাবর্ত কোষের তড়িৎশক্তির মান, ওই কোষের মধ্যে বিক্রিয়ার মুক্তশক্তির হ্রাস ($-\Delta G$) দ্বারা পরিমাপ করা যায়"।

যদি কোনো তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের মধ্যে n তুল্যাঙ্ক পরিমাণ বিক্রিয়ক, উৎপন্ন পদার্থে রূপান্তরিত হয় (বিক্রিয়ায় n সংখ্যক ইলেকট্রন উপস্থিত থাকে), তখন ওই কোষের মধ্যে প্রবাহিত তড়িতের পরিমাণ $= n \times F$ (যেখানে $F =$ ফ্যারাডে $= 96500$ কুলম্ব)। যদি ওই তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বল

e.m.f. = E ভোল্ট হয়, তবে তড়িৎশক্তির জন্য কৃতকার্যের পরিমাণ $= n \times F \times E$।

$\therefore$ তন্ত্রের মুক্ত শক্তির হ্রাস $-\Delta G = nFE$ ...... (1)

[G = তন্ত্রের মুক্ত শক্তি (Free energy)]

স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার (spontaneous process)-এর জন্য $\Delta G < 0$ এবং $E > 0$।

অস্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার (non-spontaneous process)-এর জন্য $\Delta G > 0$ এবং $E < 0$।

সাম্যাবস্থা প্রক্রিয়ার (equilibrium process)-এর জন্য $\Delta G = 0$ এবং $E = 0$

তাপগতিবিদ্যার Gibbs-Helmholtz এর সমীকরণ থেকে আপনারা জানেন

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\delta(\Delta G)}{\delta T}\right]_P \qquad \text{...... (2)}$$

[H = হেলমজ মুক্ত শক্তি, T = উষ্ণতা, P = তন্ত্রীয় স্থির চাপ]

এখন ΔG -কে স্থির চাপে, উষ্ণতার সাপেক্ষে অবকলন করা (differentiate) হলে আমরা পাই

$$\left[\frac{\delta(\Delta G)}{\delta T}\right]_P = -nF\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P$$

সুতরাং, (2) নং সমীকরণটিকে এখন লেখা যেতে পারে,

$$\Delta G = \Delta H - nF.T.\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P \qquad \text{...... (3)}$$

আবার, তাপগতিবিদ্যার গিবস্ মুক্ত শক্তি সমীকরণ থেকে আপনারা জানেন

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\Delta S = \text{তন্ত্রের এনট্রপির পরিবর্তন}] \qquad \text{...... (4)}$$

$$\therefore \Delta S = nF\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P \qquad \text{...... (5)}$$

সমীকরণ (3) এবং সমীকরণ (5) থেকে লিখতে পারি,

$$\Delta H = nF\left[T.\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P - E\right] \qquad \text{...... (6)}$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তড়িচ্চালক বলের মান (e.m.f.) এবং $\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P$ -এর মান জানা থাকলে ওপরের সমীকরণগুলি থেকে $\Delta G, \Delta S, \Delta H$ -এর মান নির্ণয় করা যায়।

উষ্ণতার সঙ্গে e.m.f.-এর পরিবর্তনের অনুপাতকে $\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P$ কোষের উষ্ণতা গুণাঙ্ক (Temperature coefficient) বলা হয়।

3.4 নার্নস্ট সমীকরণ (Nernst equation)

বিজ্ঞানী নার্নস্টের মতে কোনো ধাতবদন্ডকে যদি ওই ধাতু ঘটিত একটি লবণের দ্রবণে নিমজ্জিত করা হয়, তবে ওই ধাতুর দ্রবণ চাপ (P) ও দ্রবণে উপস্থিত ধাতব আয়নের অভিসারক চাপের (p) প্রভাবে একটি সাম্যাবস্থায় সৃষ্টি হয়। এই সাম্যাবস্থার ধাতবদন্ডের পৃষ্ঠতল ও দ্রবণের সংযোগস্থলে দুই বিপরীত আধানজনিত একটি দ্বিস্তর গড়ে ওঠে। ফলে ধাতবদন্ড ও দ্রবণের মধ্যে একটি তড়িৎ বিভবের সৃষ্টি হয়। একেই বলে তড়িৎদ্বার বিভব (Electrode potential)।

মনে করা যাক, 'M' ধাতুর একটি দন্ড M^+ আয়নের সংস্পর্শে দ্রবণের মধ্যে সাম্যাবস্থায় আছে।

$$M^+ + e \rightleftharpoons M$$

ওই ধাতুর ক্ষেত্রে তড়িৎদ্বার বিভবের মান E হলে, নার্নস্ট তত্ত্বের সাহায্যে তাপগতিবিদ্যার সাহায্যে বলা যায়

$$E = \frac{RT}{nF} ln \frac{p}{P} \qquad \text{...... (1)}$$

যেখানে [P = দ্রবণ চাপ ; p = অভিসারক চাপ ; R = মোলার গ্যাস ধ্রুবক

T = কেলভিন তাপমাত্রা ; n = আয়নের যোজ্যতা ; F = ফ্যারাডে = 96500 কুলম্ব]

আবার অভিসারক চাপের সমীকরণ থেকে আমরা বলতে পারি

p (অভিসারক চাপ) = CRT [যেখানে C = দ্রবণের M^{n+} আয়নের গাঢ়ত্ব]

$$\therefore E = \frac{RT}{nF} ln \frac{CRT}{P}$$

$$E = \frac{RT}{nF} ln \frac{RT}{P} + \frac{RT}{nF} lnC \qquad \text{...... (2)}$$

স্থির উষ্ণতায় নির্দিষ্ট ধাতুর ক্ষেত্রে দ্রবণ চাপ = P (ধ্রুবক)

সুতরাং, $\frac{RT}{nF} ln \frac{RT}{P}$ = ধ্রুবক (E^0)

এখন (2) নং সমীকরণে E^0-এর মান বসিয়ে পাই

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} lnC \qquad \text{...... (3)}$$

(3) নং সমীকরণটিই হল তড়িৎদ্বার বিভব সম্পর্কিত নার্নস্ট-এর সমীকরণ। এখান থেকে বলা যায়, স্থির উষ্ণতায় কোনো একটি ধাতুর তড়িৎদ্বার বিভবের মান দ্রবণে উপস্থিত ধাতব আয়ণটির গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভরশীল। [এখানে E^0 = প্রমাণ বিজারণ বিভব]

তড়িৎ-কোষের e.m.f. সংক্রান্ত নার্নস্ট সমীকরণ : মনে করা যাক, কোনো একটি গ্যালভানীয় কোষে সংঘটিত বিক্রিয়াটি নিম্নরূপ

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad ......(4)$$

বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী প্রতিটি পদার্থের প্রতি মোলে গিব্স মুক্ত শক্তি হবে

$$aG_A = aG^0{}_A + RT\,ln(a_A)^a$$

$$bG_B = bG^0{}_B + RT\,ln(a_B)^b$$

$$cG_C = cG^0{}_C + RT\,ln(a_C)^c$$

$$dG_D = dG^0{}_D + RT\,ln(a_D)^d$$

সমগ্র বিক্রিয়ার জন্য মুক্ত শক্তি (গিব্স)-এর পরিবর্তন ΔG-কে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায়

$$\Delta G = \sum G_{\text{বিক্রিয়ক}} - \sum G_{\text{উৎপন্ন পদার্থ}}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + Rt\,ln\frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \qquad ......(5)$$

(5) নং সমীকরণে, ΔG = প্রমাণ মুক্ত শক্তির পরিবর্তন, a_A, a_B, a_C, a_D = বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের সক্রিয় ভর।

যদি তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের e.m.f. = E ভোল্ট হয় এবং সমীকরণ (4) অনুযায়ী কোনো কোষ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে 'n' ফ্যারাডে তড়িৎশক্তির পরিবর্তন হয়, তবে ওই তন্ত্রের মুক্ত শক্তির হ্রাস

$$-\Delta G = nFE \qquad ......(6)$$

এখন (5) এবং (6) সমীকরণ হতে আমরা লিখতে পারি

$$nFE = -\Delta G^0 - RT\,ln\frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

$$= nFE^0 - RT\,ln\frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \quad \left[\because \Delta G^0 = -nFE^0\right]$$

বা, $$E = E^0 - \frac{RT}{nF}\,ln\frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b} \qquad ......(7)$$

এই (7) নং সমীকরণটিই তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের e.m.f. সংক্রান্ত নার্নস্ট সমীকরণ.নামে পরিচিত। এখানে E^0 = কোষের প্রমাণ তড়িচ্চালক বল। যদি (4) নং সমীকরণে বিভিন্ন পদার্থের সক্রিয় ভরকে গাঢ়ত্বের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়, তবে (7) নং সমীকরণ থেকে লিখতে পারা যায়

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \quad \text{........ (8)}$$

25°C উষ্ণতায় (8) নং সমীকরণটিকে লেখা যায়

$$E = E^0 - \frac{2{\cdot}303 \times 8{\cdot}31 \times 298}{n \times 96500} \log \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b}$$

$$E = E^0 - \frac{0{\cdot}0591}{n} \log \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \quad \text{...... (9)}$$

আবার, কোষ বিক্রিয়ায় সাম্যাবস্থায় তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষটি কোনো প্রকৃত কার্য করে না। সুতরাং এই অবস্থায় এর তড়িচ্চালক বল-এর মান শূন্য হয়। অর্থাৎ (8) নং সমীকরণে $E = 0$ বসিয়ে পাওয়া যায়,

$$0 = E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \quad \text{...... (10)}$$

বা, $$-E^0 = -\frac{RT}{nF} ln \left(\frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \right)_{\text{সাম্যাবস্থা}} \quad \text{...... (11)}$$

সাম্যাবস্থায় অ্যাকটিভিটিগুলির অনুপাত দ্বারা সাম্য ধ্রুবক K_{eq} সূচিত হয়। সুতরাং (11) নং সমীকরণটিকে লেখা যায়

$$-E^0 = -\frac{RT}{nF} ln K_{eq} \qquad \left[\text{এখানে } K_{eq} = ln \frac{C_C^c \times C_D^d}{C_A^a \times C_B^b} \right]$$

$$\therefore \frac{nFE^0}{RT} = ln K_{eq}$$

$$\therefore K_{eq} = ln\, p(nFE^0 / RT)$$

25°C উষ্ণতায় $K_{eq} = 10^{(nE^0/0{\cdot}0591)}$

যদি E^0-এর মান ধনাত্মক হয় তবে $K_{eq} > 1$ হবে। এক্ষেত্রে তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের কোষ বিক্রিয়াটি সেই দিকে যাবার চেষ্টা করে এবং সেক্ষেত্রে কোষের e.m.f. ধনাত্মক হবে।

তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণি ও ব্যবহার (Electrochemical series and its application) : ধাতুগুলিকে তাদের ক্রমবর্ধমান প্রমাণ বিজারণ বিভব বা ক্রমহ্রাসমান প্রমাণ জারণ বিভবের ওপর ভিত্তিতে ওপর থেকে নীচে সাজালে যে শ্রেণি পাওয়া যায়, তাকে ধাতুর তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণি বা তড়িৎবিভব শ্রেণি (Electrochemical series or electropotential series) বলে।

হাইড্রোজেনের প্রমাণ বিভব (E^0_{Red}) ও প্রমাণ জারণ বিভবের মান শূন্য ধরা যায়। হাইড্রোজেনের ওপরে অবস্থিত ধাতুগুলির E^0_{Red}-এর মান ঋণাত্মক এবং নিচে অবস্থিত ধাতুগুলির ক্ষেত্রে এই মান ধনাত্মক হয়। আপনারা জানেন $E^0_{ox} = -E^0_{Red}$। সুতরাং, হাইড্রোজেনের ওপরে অবস্থিত ধাতুগুলির জারণ বিভবের মান $\left(E^0_{ox}\right)$ ধনাত্মক (+Ve) ও নিচে অবস্থিত ধাতুগুলির ক্ষেত্রে এই মান ঋণাত্মক হয়।

তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণি

25° উষ্ণতায় প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ)-এর মান

তড়িৎদ্বার	তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া (বিজারণ)	E^0_{Red} (ভোল্ট)
$Li^+ \mid Li$	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li\,(s)$	−3·04
$K^+ \mid K$	$K^+ + e \rightleftharpoons K\,(s)$	−2·92
$Na^+ \mid Na$	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na\,(s)$	−2·71
$Zn^{+2} \mid Zn$	$Zn^{+2} + 2e \rightleftharpoons Zn\,(s)$	−0·71
$Fe^{+2} \mid Fe$	$Fe^{+2} + 2e \rightleftharpoons Fe\,(s)$	−0·44
$Ni^{+2} \mid Ni$	$Ni^{+2} + 2e \rightleftharpoons Ni\,(s)$	−0·25
$Pb^{+2} \mid Pb$	$Pb^{+2} + 2e \rightleftharpoons Pb\,(s)$	−0·12
$H^+ \mid \frac{1}{2}H_2, pt$	$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2\,(g)$	0·000
$Cl^-, AgCl \mid Ag$	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0·222
$Cu^{+2} \mid Cu$	$Cu^{+2} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0·337
$I^- \mid I_2, pt$	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0·535
$Ag^+ \mid Ag$	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0·709
$Cl^- \mid Cl_2, pt$	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1·359
$F^- \mid F_2$	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	+2·87

জারণ ক্ষমতা বৃদ্ধি

বিজারণ ক্ষমতা বৃদ্ধি

কোনো ধাতুর প্রমাণ বিজারণ বিভবের E^0_{Red} মান যত বেশি ঋণাত্মক হবে, ধাতুটি বিজারক রূপে তত বেশি শক্তিশালী হবে। কোনো ধাতুর প্রমাণ জারণ বিভবের মান যত বেশি ধনাত্মক হয়, তখন বলা হয় ধাতুটি বিজারক হিসাবে তত বেশি শক্তিশালী।

অন্যভাবে বলা যায় যে, তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণিতে কোনো ধাতু যত ওপরে থাকে, ধাতুটি তখন বিজারক হিসাবে তত শক্তিশালী হবে। সুতরাং, দেখা যায় তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণিতে ওপরে অবস্থিত একটি ধাতু তার নীচে অবস্থিত কোনো ধাতব আয়ণের দ্রবণ থেকে ধাতুটিকে প্রতিস্থাপিত করতে পারে। যেমন— $Ni + Cu^{+2} = Ni^{+2} + Cu$ । মৌলের বিভিন্ন জারণস্তরের আপেক্ষিক স্থায়িত্ব সম্পর্কে প্রমাণ বিভব মান নির্দেশ করে।

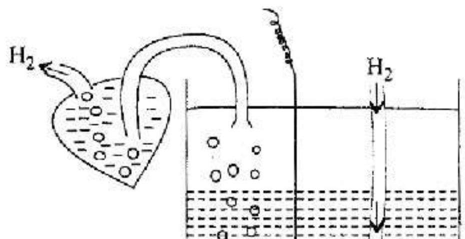
$$Cu^{+2} \xrightarrow{+0.153V} Cu^{+} \xrightarrow{0.521V} Cu$$

ওপরের সমীকরণে প্রমাণ বিজারণ বিভব বাম দিক থেকে ডান দিকে বৃদ্ধি পায়। সুতরাং, মাঝখানের পদার্থটি (Cu^+) অস্থায়ী হলে এর স্বতঃজারণ বিজারণ (disproportionation) বিক্রিয়া ঘটে। সাধারণত মধ্যবর্তী জারণস্তরের আয়ণগুলি অস্থায়ী ও disproportionation বিক্রিয়া ঘটায়।

তড়িৎ বিভব মান থেকে কোনো রিডক্স (redox) বিক্রিয়ায় সাম্য ধ্রুবকের মান নির্ণয় করা যায়।

3.5 প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার ও তুলনামূলক তড়িৎদ্বার

হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার ও প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার : প্লাটিনাম ব্ল্যাকের আস্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনাম পাতকে (H^+) আয়ণ সমন্বিত দ্রবণের (যেমন—HCl) এর মধ্যে নিমজ্জিত রেখে যদি ওই দ্রবণে বিশুদ্ধ H_2 গ্যাস পরিচালিত করা হয়, তবে যে ধরনের ইলেকট্রোড পাওয়া যায় তাকে হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড বলা হয়। প্লাটিনাম ব্ল্যাকের পৃষ্ঠতলে প্রচুর H_2 গ্যাস অধিশোষিত অবস্থায় থাকে। এই অধিশোষিত হাইড্রোজেন অণুর সঙ্গে দ্রবণে উপস্থিত H^+ আয়ণগুলি সাম্যাবস্থায় আসে এবং তড়িৎদ্বার বিভবের সৃষ্টি হয়। এক্ষেত্রে তড়িৎদ্বারটি H^+ আয়ণের সাপেক্ষে পরাবর্তভাবে কাজ করে।



চিত্র 3.5 : হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার

তড়িৎদ্বার বিক্রিয়াটিকে নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়

$$H^+ + e \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2(P\ atm)$$

সুতরাং, তড়িৎদ্বার বিভব $E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}$

$$= E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{P^{1/2}}{a_{H^+}} \quad \left[\because a_{H_2} \simeq P_{H_2} = P\right]$$

$$= E^0 + \frac{RT}{F} ln \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}} \qquad ...... (1)$$

[E^0 = হাইড্রোজেনের প্রমাণ বিজারণ বিভব]

প্ল্যাটিনাম ব্ল্যাকের আস্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনাম পাতকে একক সক্রিয় ভর সম্পন্ন অ্যাসিড দ্রবণের মধ্যে নিমজ্জিত রেখে যদি ওই দ্রবণের এক বায়ুমণ্ডলীয় চাপে বিশুদ্ধ H_2 গ্যাস চালনা করা হয়, তবে যে ধরনের ইলেকট্রোড পাওয়া যায়, তাকে বলে প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার (Standard hydrogen electrode)। এই তড়িৎদ্বারের বিভবকে শূন্য ধরা হয়, অর্থাৎ $E^0_{H_2/H^+} = 0$ ।

এক্ষেত্রে তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া $H^+(a_{H^+} = 1) + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$ (1 atm.)

$\therefore$ (1) নং সমীকরণে P_{H_2} = হাইড্রোজেন চাপ = 1 বায়ুমণ্ডল ; a_{H^+} = হাইড্রোজেন আয়ণের অ্যাক্টিভিটি = 1

মান বসিয়ে পাই

$$E = E^0_{H_2/H^+} = 0 \text{ ।}$$

প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার ব্যবহার করে অন্য কোনো তড়িৎদ্বারের বিভব পরিমাপ করা যায়। এই পরিমাপের জন্য কোনো পরিমাপযোগ্য ইলেকট্রোডকে একটি প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের সঙ্গে সংযুক্ত করে একটি তড়িৎ কোষ গঠন করা হয়। তারপর ওই কোষের তড়িচ্চালক বল পরিমাপ করলে যে মান পাওয়া যায়, সেটিই পরিমাপযোগ্য ইলেকট্রোডের তড়িৎদ্বার বিভব।

প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার (Standard hydrogen electrode) ব্যবহার করে কোনো দ্রবণের pH নির্ণয় : যে দ্রবণের pH নির্ণয় করা হবে সেই দ্রবণকে একটি উপযুক্ত কাচের পাত্রে নিয়ে তার মধ্যে প্লাটিনাম ব্ল্যাকের আস্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনাম পাত আংশিক নিমজ্জিত করা হয় এবং দ্রবণের মধ্য দিয়ে এক বায়ুমণ্ডল চাপে বিশুদ্ধ হাইড্রোজেন গ্যাস চালনা করা হয়। এর ফলে H^+ আয়ণ ও H_2 অণুর মধ্যে সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয় এবং সমগ্র তন্ত্রটি একটি হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড হিসাবে কাজ করে।

$$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 \quad (1 \text{ atm})$$

যদি দ্রবণে H^+ আয়ণের গাঢ়ত্ব = C_{H^+} এবং ওই হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের বিজারণ বিভব = E_H হয়, তবে

$$E_H = E^0_H - \frac{RT}{F} ln \frac{a^{1/2}_{H_2}}{a_{H^+}}$$

$$= E_H^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{P_{H_2}^{1/2}}{C_{H^+}}$$

$$\therefore \quad E_H = E_H^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{1}{C_{H^+}}$$

$$= \frac{RT}{F} lnC_{H^+} \quad [\because \text{হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব } E_H^0 = 0]$$

$$\therefore \quad E_H = \frac{2{\cdot}303RT}{F} \log C_{H^+} \left[\because -\log C_{H^+} = pH\right]$$

$$= -\left(\frac{2{\cdot}303 \times RT}{F}\right) pH \quad (25°C \text{ উষ্ণতায়})$$

$$= -0{\cdot}0591 \text{ pH}$$

এরপর উপরি উক্ত পরীক্ষাধীন দ্রবণ ঘটিত হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডটিকে KCl লবণ-সেতুর মাধ্যমে অপর একটি প্রমাণ হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের সঙ্গো যুক্ত করে একটি তড়িৎকোষ গঠন করা হয়।

$$Pt, H_2 \text{ (1 atm)} \left| \underset{(C_{H^+})}{\text{পরীক্ষণীয় দ্রবণ}} \right\| \underset{(C_{H^+}=1)}{\text{HCl দ্রবণ}} \left| H_2\text{(1 atm)}, Pt \right.$$

যদি ওই কোষের তড়িচ্চালক বলের মান E হয় তবে

$$E = E_H^0 - E_H = E_H^0 - (-0{\cdot}0591 \text{ pH}) \; [25°C \text{ উষ্ণতায় } E_H\text{-এর মান বসিয়ে পাই}]$$

$$= 0 + 0{\cdot}0591 \text{ pH} \qquad \left[\because E_H^0 = 0\right]$$

$$= 0 + 0{\cdot}0591 \text{ pH}$$

$$\therefore pH = \frac{E}{0{\cdot}0591} \quad (25°C \text{ উষ্ণতায়})$$

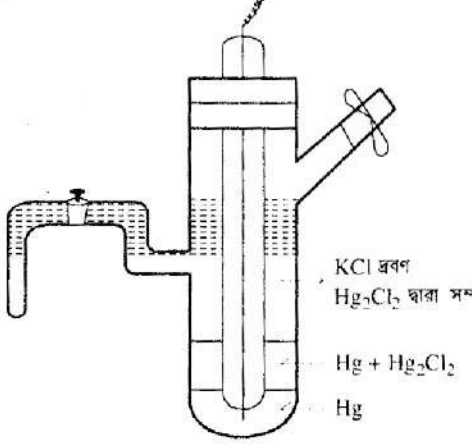
পোটেনশিওমিটারের সাহায্যে কোষের তড়িচ্চালক বল (E) পরিমাপ করলেই পরীক্ষাধীন দ্রবণের pH নির্ণয় করা যায়।

নির্দেশক তড়িৎদ্বার (Reference electrode) : জ্ঞাত মানের বিভবসম্পন্ন যে সমস্ত বিশেষ ইলেকট্রোডকে কোনো পরীক্ষাধীন ইলেকট্রোডের সঙ্গো সংযুক্ত করে উৎপন্ন কোষের e.m.f. পরিমাপের মাধ্যমে পরীক্ষাধীন ইলেকট্রোডের বিভব নির্ণয় করা হয়, সেইসব বিশেষ ইলেকট্রোডকে বলা হয় নির্দেশ ইলেকট্রোড।

সব তড়িৎদ্বারের নিজস্ব বিভব আলাদাভাবে তো জানা সম্ভব নয়। নির্ণয় পরীক্ষা করা এখনো সম্ভব হয়নি। তাই প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের বিভবকে সকল উষ্ণতায় শূন্য ধরে নেওয়া হয়। এটি হল মুখ্য নির্দেশক তড়িৎদ্বার। কিন্তু প্রমাণ হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডকে নির্দেশক ইলেকট্রোড হিসাবে পরীক্ষাগারে ব্যবহারের অনেক অসুবিধা রয়েছে। তাই পরীক্ষাগারে ব্যবহারের জন্য কয়েকটি সম্পূরক নির্দেশক ইলেকট্রোড (subsidiary or secondary reference electrode) উদ্ভাবিত হয়েছে। এইসব ইলেকট্রোডের প্রমাণ বিভবের মান প্রমাণ হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের সাপেক্ষে পরিমাপ করে স্থির করা হয়েছে। এইরকম একটি ইলেকট্রোড হল ক্যালোমেল ইলেকট্রোড $Hg|Hg_2Cl_2(s)|Cl^-$, অপর একটি ইলেকট্রোড হল সিলভার—সিলভার ক্লোরাইড ইলেকট্রোড $Ag|AgCl\,(s)|Cl^-$।

ক্যালোমেল ইলেকট্রোড : সাধারণত ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার চিত্র (3.6) অনুসারে গঠিত হয়। এখানে দুটি পার্শ্বনল বিশিষ্ট একটি কাচ পাত্রের তলদেশে বিশুদ্ধ পারদ নেওয়া হয়। এর ওপরে পারদ মিশ্রিত Hg_2Cl_2 (ক্যালোমেল)-এর একটি স্তর থাকে। পাত্রের বাকি অংশে থাকে Hg_2Cl_2 দ্বারা সম্পৃক্ত KCl দ্রবণ। বাম দিকের পার্শ্বনলটিও KCl দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ থাকে।

তড়িৎ-সংযোগ স্থাপনের জন্য একটি কাচদন্ডের ভিতর দিয়ে একটি প্লাটিনাম তারকে পাত্রের তলদেশে রাখা পারদস্তর পর্যন্ত প্রবেশ করানো থাকে।



চিত্র 3.6 : ক্যালোমেল ইলেকট্রোড

KCl দ্রবণের গাঢ়ত্ব অনুসারে তিন রকম বিভববিশিষ্ট ক্যালোমেল ইলেকট্রোড পাওয়া যায়

ক্যালোমেল ইলেকট্রোড	তড়িৎদ্বারের বিজারণ বিভব (25°C উষ্ণতায়) (ভোল্ট)
$Hg \mid Hg_2Cl_2\,(s)$, 0·1 (N) KCl দ্রবণ	0·334
$Hg \mid Hg_2Cl_2\,(s)$, 1·0 (N) KCl দ্রবণ	0·280
$Hg \mid Hg_2Cl_2\,(s)$, সম্পৃক্ত KCl দ্রবণ	0·242

প্রমাণ হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের সঙ্গে সংযোগ স্থাপন করে ওপরের ইলেকট্রোড বিভবগুলি নির্ণয় করা হয়।

ক্যালোমেল ইলেকট্রোড যখন ক্যাথোড হিসাবে কাজ করে তখন ওই তড়িৎদ্বারে নিম্নলিখিত বিজারণ ক্রিয়া সংঘটিত হয়

$$\tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2\,(s) \rightleftharpoons Hg^+ + Cl^-$$

$$Hg^+ + e \rightleftharpoons Hg\,(s)$$

$$\tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e \rightleftharpoons Hg\,(s) + Cl^-$$

কিন্তু এই তড়িৎদ্বারটি অ্যানোড হিসাবে কাজ করলে নিম্নলিখিত জারণ ক্রিয়া সম্পন্ন করে

$$Hg\,(s) + Cl^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2\,(s) + e$$

ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারে সংঘটিত বিজারণ বিক্রিয়াটি হল

$$\tfrac{1}{2}Hg_2Cl_2\,(s) + e \rightleftharpoons Hg\,(s) + Cl^-$$

সুতরাং, ওই ইলেকট্রোডের বিজারণ বিভব

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Hg} \times a_{Cl^-}}{a^{1/2}_{Hg_2Cl_2}}$$ [নার্নস্টি সমীকরণ প্রয়োগ করে পাই]

$$= E^0 - \frac{RT}{F} ln a_{Cl^-}$$ [∵ কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভরকে (I) একক ধরা হয়]

এখানে E^0 ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব। ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারকে নির্দেশক তড়িৎদ্বার হিসাবে সহজেই ব্যবহার করা হয় কারণ, এই তড়িৎদ্বার গঠন করা সহজ এবং ব্যবহার করাও। এই তড়িৎদ্বারের বিভবকে পুনরুৎপাদন করা যায়, এই তড়িৎদ্বারের তাপমাত্রা গুণাঙ্কের মান খুব কম হওয়ায় তাপমাত্রার পরিবর্তনে তড়িৎদ্বার বিভবের খুব সামান্যই পরিবর্তন হয়।

ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারের বিভব পরিমাপের পদ্ধতি :

ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারের বিভব পরিমাপের জন্য এই তড়িৎদ্বারটিকে একটি প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের সঙ্গে যুক্ত করে নিম্নলিখিত তড়িৎকোষ গঠন করা হয়

$$(Pt)H_2\ (1\ atm)\,|\,H^+(a_{H^+} = 1)\,||\,KCl\ \text{দ্রবণ}, Hg_2Cl_2\ (s)\,|\,Hg$$

এই কোষে ক্যালোমেল ইলেকট্রোডটি ধনাত্মক তড়িৎদ্বার (ক্যাথোড) হিসাবে কাজ করে।

এখন কোষের তড়িচ্চালক বল $E = E_{cathode} - E_{anode}$

$$= E_{cal} - E^0_{H_2|H^+} \qquad \ldots\ldots (1)$$

বা $E = E_{cal}$ [∵ প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার বিভব = 0]

$E_{cathode}$, E_{anode} এবং E_{cal} যথাক্রমে ক্যাথোড, অ্যানোড ও ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের বিভব নির্দেশ করে।

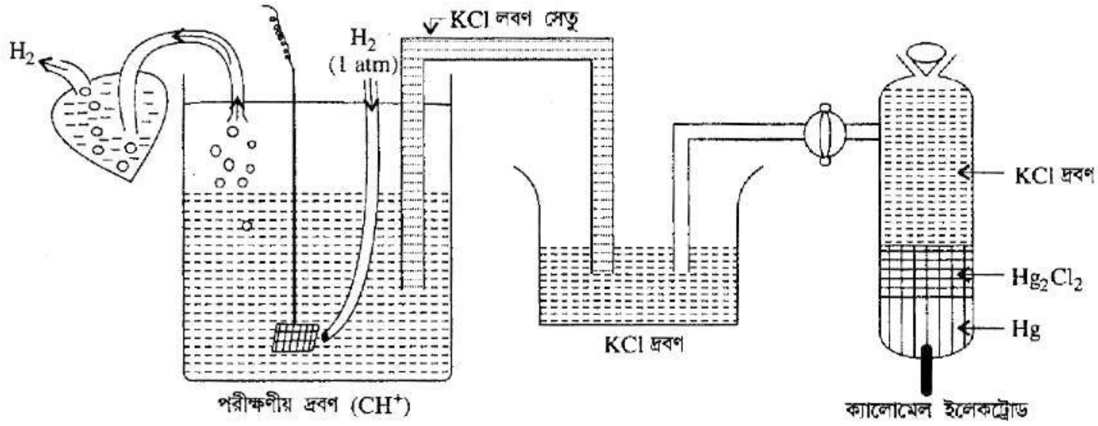
(1) নং সমীকরণ থেকে দেখা যায় যে, উপরি উক্ত তড়িৎকোষের তড়িচ্চালক বলের সঙ্গে ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের বিভব সমান।

কাজেই তড়িৎকোষটির তড়িচ্চালক বল একটি পোটেনশিওমিটারের সাহায্যে পরিমাপ করলেই ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের বিভব নির্ণয় করা যায়।

ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার-এর সাহায্যে কোনো দ্রবণের pH নির্ণয় :

যে দ্রবণের pH নির্ণয় করা হবে, সেই দ্রবণকে একটি উপযুক্ত কাচের পাত্রে নিয়ে তার মধ্যে প্লাটিনাম ব্ল্যাকের আস্তরণযুক্ত একটি প্লাটিনাম পাত আংশিক নিমজ্জিত করা হয় এবং দ্রবণের মধ্য দিয়ে এক বায়ুমন্ডল চাপে বিশুদ্ধ হাইড্রোজেন গ্যাস চালনা করা হয়। এর ফলে H^+ আয়ণ ও H_2 অণুর মধ্যে সাম্যাবস্থা সৃষ্টি হয় এবং সমগ্র তন্ত্রটি একটি হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড হিসাবে কাজ করে

$$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2\ (1\ atm)$$



চিত্র 3.7 : ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের সাহায্যে pH নির্ণয়

যদি দ্রবণে H^+ আয়ণের গাঢ়ত্ব C_{H^+} এবং হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের বিজারণ বিভব $= E_H$ হয়, তবে

$$E_H = E_H^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}$$

$$\simeq E_H^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{P_{H_2}^{1/2}}{C_{H^+}}$$

$$= E_H^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{1}{C_{H^+}}$$ [∵ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব $E_H^0 = 0$]

$$\therefore\ E_H = \frac{RT}{F} ln\, C_{H^+}$$

25°C উষ্ণতায়

$$E_H = 0{\cdot}0591 \log C_{H^+} \quad \left[-\log C_{H^+} = pH\right]$$

$$\therefore\ E_H = -0{\cdot}0591\ pH$$

এইবারে ওপরের পরীক্ষাধীন দ্রবণ ঘটিত হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডটিকে KCl লবণ-সেতুর (salt-bridge) মাধ্যমে একটি ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের সঙ্গো যুক্ত করে একটি তড়িৎকোষ গঠন করা হয়।

$$\text{Pt, H}_2\text{ (1 atm)}\left|\underset{(C_{H^+})}{\text{পরীক্ষণীয় দ্রবণ}}\right\|\text{KCl দ্রবণ}\left|\text{Hg}_2\text{Cl}_2\right|\text{Hg}$$

যদি চিত্র নং (3.7) অনুসারে গঠিত কোষের তড়িচ্চালক বলের মান E হয় তবে,

$$E = E_{cal} - E_H = E_{cal} - (-0{\cdot}0591\text{ pH}) \quad [25°\text{C উষ্ণতায় } E_H \text{ এর মান বসিয়ে পাই}]$$

$$= E_{cal} + 0{\cdot}0591\text{ pH} \qquad .....(1)$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{E - E_{cal}}{0{\cdot}0591} \qquad ......(2)$$

কাজেই পোটেনশিওমিটারের সাহায্যে কোষের তড়িচ্চালক বল (E) পরিমাপ করে এবং ক্যালোমেল ইলেকট্রোডের জ্ঞাত তড়িচ্চালক বলের মান ব্যবহার করে (2) নং সমীকরণের সাহায্যে পরীক্ষাধীন দ্রবণে pH নির্ণয় করা যায়।

কাচ-তড়িৎদ্বার ব্যবহার করে একটি দ্রবণের pH নির্ণয় :

pH পরিমাপের জন্য হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার অপেক্ষা কাচ তড়িৎদ্বার অনেক বেশি উপযোগী, হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রে 1 atm চাপে অবিরাম H_2 গ্যাস চালনা করা যথেষ্ট অসুবিধাজনক। তাছাড়া, বিভিন্ন পদার্থের বিষক্রিয়ায় প্লাটিনাম ব্ল্যাকের ক্রিয়াশীলতা দ্রুত হ্রাস পায়। কাচ তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রে এধরনের কোনো অসুবিধা নেই। পরীক্ষাধীন দ্রবণে কোনো জারক বা বিজারক পদার্থ থাকলেও কোনো অসুবিধা হয় না। শূন্য থেকে দশ পর্যন্ত pH-র মান এই পদ্ধতিতে নির্ভুলভাবে পরিমাপ করা যায়।

একটি খুব পাতলা কাচের বালবে স্থির গাঢ়ত্বের লঘু HCl দ্রবণ নিয়ে এর মধ্যে একটি সিলভার—সিলভার ক্লোরাইড তড়িৎদ্বার নিমজ্জিত করলেই কাচ তড়িৎদ্বারের সৃষ্টি হয়। এই কাচ তড়িৎদ্বারকে কোনো H^+ আয়ণবিশিষ্ট দ্রবণের সংস্পর্শে রাখলে যে বিভবের সৃষ্টি হয় তার মান E_G দ্রবণে উপস্থিত H^+ আয়ণের গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভর করে। 25°C উষ্ণতায় ওই বিভবের মান

$$E_G = E_G^0 + 0{\cdot}0591 \log C_{H^+}$$

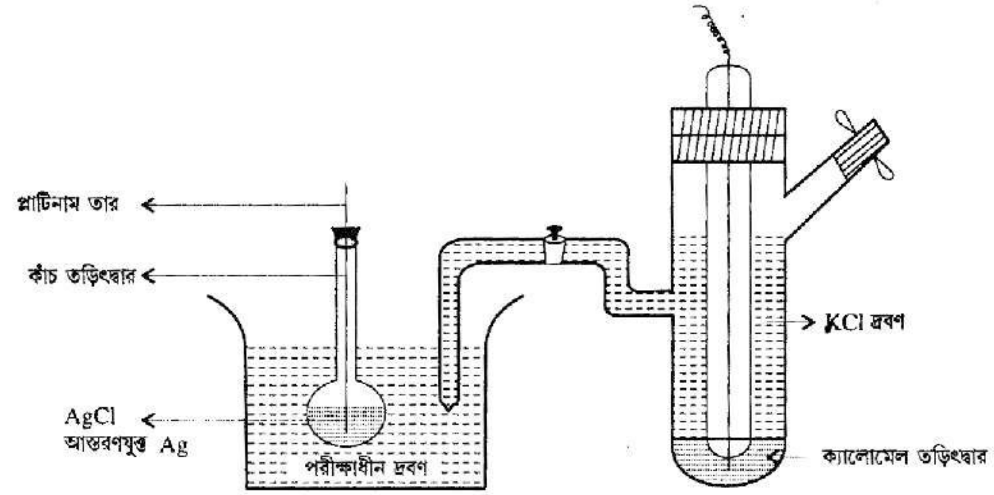
$$= E_G^0 - 0{\cdot}0591\text{ pH} \qquad ......(1)$$

[যেখানে E_G = কাচ তড়িৎদ্বারের বিজারণ বিভব

E_G^0 = কাচ তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব]

এখন এই কাচ তড়িৎদ্বারকে পরীক্ষাধীন দ্রবণে নিমজ্জিত করার পর KCl লবণ-সেতুর (Salt-bridge) মাধ্যমে একটি ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারের সঙ্গে যুক্ত করে একটি তড়িৎকোষ গঠন করা হয়।

$$\text{Ag}|\text{AgCl, HCl দ্রবণ}|\text{পরীক্ষাধীন দ্রবণ}\|\text{KCl (সম্পৃক্ত)}, Hg_2Cl_2|\text{Hg}$$



চিত্র 3.8 : কাচ তড়িৎদ্বারের সাহায্যে pH নির্ণয়

এখন চিত্র নং (3.8) অনুসারে গঠিত কোষের তড়িচ্চালক বলের মান E হয়, তবে

$$E = E_{cal} - E_G$$

$$= E_{cal} - (E_G^0 - 0{\cdot}0591\, pH)$$

$$= E_{cal} - E_G^0 + 0{\cdot}0591\, pH$$

$$\therefore pH = \frac{E - E_{cal} + E^0G}{0{\cdot}0591} \qquad [25°C \text{ উষ্ণতায়}] \qquad \ldots\ldots (2)$$

এখন কাচ তড়িৎদ্বার ও ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারকে একটি জ্ঞাত মাত্রার pH বিশিষ্ট দ্রবণে রেখে উৎপন্ন তড়িৎ-কোষের তড়িচ্চালক বল পরিমাপ করে E_G^0 -এর মান নির্ণয় করা যায়।

E_G^0 -এর মান জানতে পারলে (2) নং সমীকরণ ব্যবহার করে পরীক্ষাধীন দ্রবণের pH সহজেই নির্ণয় করা যায়।

3.6 গাঢ়ত্ব কোষ

যে তড়িৎ-কোষে উচ্চতর গাঢ়ত্বের দ্রবণ থেকে নিম্নতর গাঢ়ত্বের দ্রবণে দ্রাবের স্থানান্তরের ফলে তড়িৎপ্রবাহ সৃষ্টি হয়, তাকে গাঢ়ত্ব কোষ বলা হয়। এই ধরনের কোষ প্রধানত দু-প্রকার। নিচে

প্রকারভেদগুলি নিয়ে আলোচনা করা হল :

(i) **তড়িৎদ্বার গাঢ়ত্ব কোষ** : এই ধরনের কোষ দুটি বিভিন্ন গাঢ়ত্বের একই ধরনের ইলেকট্রোড তড়িৎদ্বারের আয়নের সঙ্গে সম্পর্কযুক্ত সাধারণ তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণে নিমজ্জিত থাকে। সাধারণ তড়িৎদ্বার গাঢ়ত্ব কোষ-এর নির্মাণে দুটি ভিন্ন ভিন্ন চাপে রক্ষিত হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারকে একটি সাধারণ (common) হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের দ্রবণে ডুবিয়ে প্রস্তুত করা হয়। বেশি চাপে রাখা গ্যাস ইলেকট্রোডটি অ্যানোড হিসাবে কাজ করে। কোষটিকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায়

$$Pt\,|\,H_2(P_1)\,|\,HCl\,(a)\,|\,H_2(P_2)\,|\,Pt \;;\; \because \; P_1 > P_2$$

বাম তড়িৎদ্বারের জারণ বিক্রিয়াটি হল : $\frac{1}{2}H_2(P_1) \rightarrow H^+(a) + e^-$

বাম তড়িৎদ্বার বিভব $E_L = -\frac{RT}{F}\,ln\,\frac{P_1^{1/2}}{a_{H^+}}\;[\because n = 1]$

ডান তড়িৎদ্বার বিজারণ বিক্রিয়া হল $H^+(a) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(P_2)$

ডান তড়িৎদ্বার বিভব $E_R = -\frac{RT}{F}\,ln\,\frac{P_2^{1/2}}{a_{H^-}}$

$\therefore$ সমগ্র কোষ বিক্রিয়া হল $\frac{1}{2}H_2(P_1) \rightarrow \frac{1}{2}H_2(P_1)$ ..... (1)

$\therefore$ কোষের মোট তড়িচ্চালক বল $E = E_R - E_L$

$$= -\frac{RT}{F}\,ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1/2} = \frac{RT}{2F}\,ln\,\frac{P_1}{P_2} \qquad ..... (2)$$

(2) নং সমীকরণ থেকে দেখা যায় কোষ বিক্রিয়ার ফলে হাইড্রোজেন গ্যাস উচ্চচাপ থেকে নিম্নচাপে বাহিত (transfer) হয় (P_1 থেকে P_2)। কোষের মোট তড়িচ্চালক বল (E)-এর মান প্রতিটি ইলেকট্রোডে রক্ষিত চাপের ওপর নির্ভরশীল, কিন্তু নিমজ্জিত অ্যাসিড দ্রবণের H^+ আয়ণের ওপর নির্ভরশীল নয়। যেহেতু $P_1 > P_2$ কোষের মোট তড়িচ্চালক বল (E)-এর মান ধনাত্মক হয় এবং $P_1 = P_2$ হওয়া পর্যন্ত কোষ বিক্রিয়া চলতে থাকে। যদি দুটি ইলেকট্রোডের চাপ সমান হয় অর্থাৎ $P_1 = P_2$ হয়, তবে $E_{cell} = 0$। অর্থাৎ এই অবস্থায় কোনো কোষ বিক্রিয়া ঘটে না। পূর্বেই সমীকরণ (2) থেকে আমরা দেখেছি E^0_{cell} পাওয়া যায় না। সুতরাং বলা যায়, তড়িৎদ্বার ঘনত্ব কোষের প্রমাণ তড়িচ্চালক বলের মান শূন্য।

(ii) **তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষ (Electrolyte concentration cells)** : সাধারণত তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষ দু-রকমের। নীচে এদের আলোচনা করা হল—

(A) স্থানান্তরণ ছাড়া তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষ (Electrolyte concentration cell without transference) : দুটি পৃথক পৃথক তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব যুক্ত তরল সংযোগ বিভব ছাড়া রাসায়নিক কোষ যুক্ত করে এই ধরনের কোষ প্রস্তুত করা হয়। নিম্নলিখিত কোষটি এই ধরনের কোষের উদাহরণ।

$Ag \mid AgCl \mid HCl\,(a_2) \mid H_2(1\,atm) \mid Pt \mid HCl\,(a_1) \mid AgCl \mid Ag;\ a_2 > a_1$

এই ধরনের কোষের অ্যানোডটি উচ্চ অ্যাক্টিভিটির হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড দ্রবণে ডোবানো থাকে (a_2)।

বামদিকের কোষের মোট কোষ বিক্রিয়া হল :

$$Ag + H^+Cl^-\,(a_2) \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}H_2 + AgCl$$

এবং বামদিকের কোষের মোট তড়িচ্চালক বল (E_L)-এর মান হল

$$E_L = E_L^0 - \frac{RT}{F} ln(a_2) \qquad [\text{যেখানে } n = 1]$$

অনুরূপে, ডান দিকের কোষের কোষ বিক্রিয়া

$$\tfrac{1}{2}H_2 + AgCl \rightarrow Ag + HCl\,(a_1)$$

এবং ডান দিকের কোষের তড়িচ্চালক বল (E_R) হল :

$$E_R = E_R^0 - \frac{RT}{F} ln\, a_1 \qquad [\text{যেখানে } n = 1]$$

এখন বাম এবং ডান দিকের কোষ দুটিকে এমনভাবে যুক্ত করা হয়, যাতে একে অপরকে বাধা দেয় (oppose each other)। সেক্ষেত্রে সমগ্র কোষ বিক্রিয়াটি হবে :

$$HCl\,(a_2) \rightarrow HCl\,(a_1) \qquad \ldots\ldots (1)$$

এবং সমগ্র কোষের তড়িচ্চালক বল (E) আসলে ডান এবং বাম তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ বিভবের অন্তর

$$\therefore E = E_R - E_L$$

$$= \left(E_R^0 - \frac{RT}{F} ln\, a_1\right) - \left(E_L^0 - \frac{RT}{F} ln\, a_2\right) \qquad \ldots\ldots (2)$$

$$= \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1}$$

[ডান কোষের প্রমাণ তড়িচ্চালক বল $E_R^0 = -E_L^0$ বাম কোষের তড়িচ্চালক বল]

সুতরাং, ওপরের সমীকরণ থেকে আপনারা দেখতে পাচ্ছেন যে, কোষ বিক্রিয়ার ফলে হাইড্রোক্লোরিক

অ্যাসিড a_2 অ্যাক্টিভিটি থেকে a_1 অ্যাক্টিভিটিতে স্থানান্তরিত হয়। কিন্তু কোষে বাম থেকে ডাম দিকে কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্যের সরাসরি স্থানান্তরণ হয় না। বাম দিক থেকে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড নিম্নলিখিত বিক্রিয়া দ্বারা অপসারিত হয় :

$$HCl + Ag \rightarrow AgCl + \frac{1}{2}H_2$$

আবার ডান দিকে যোগ হয় বিপরীত বিক্রিয়ায়। যখন $a_2 = a_1$ অবস্থা আসে, তখন কোষের মোট তড়িচ্চালক বলের মান শূন্য হয়। অর্থাৎ এই অবস্থায় কোষের মধ্যে কোনো বিক্রিয়া ঘটে না।

(B) **তরল সংযোগ বিভব যুক্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষ (Electrolyte concentration cells with transference) :** যখন দুটি বিভিন্ন গাঢ়ত্বে একই ধরনের তড়িৎবিশ্লেষ্যের দ্রবণকে পাশাপাশি রাখা যায় এবং একই ধরনের তড়িৎদ্বার যেটি ওই তড়িৎবিশ্লেষ্যের যে কোনো একটি আয়ণের সাপেক্ষে প্রত্যাবর্ত হয়, তখনই তরল সংযোগ বিভব যুক্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষের সৃষ্টি হয়। দুটি বিভিন্ন গাঢ়ত্বের একই ধরনের তড়িৎবিশ্লেষ্যের দ্রবণের মধ্যে সাম্যাবস্থা না থাকায় কোষে দুটি তড়িৎদ্বার বিভবের সাথে সাথে দুটি বিভিন্ন গাঢ়ত্বে রক্ষিত সংযোগস্থল বিভবও (তড়িৎবিশ্লেষ্যর) গণনা করা হয়। নিম্নলিখিত কোষটি হল এই ধরনের কোষ।

$$Pt, H_2(1\ atm)|HCl\ (a_1) \vdots HCl\ (a_2)|H_2\ (1\ atm), Pt, \quad a_2 > a_1$$

$$H^+ \rightarrow t_+$$

$$t_- \leftarrow Cl^-$$

[মোট পরিবর্তন $t_- \leftarrow HCl$]

প্রতি ফ্যারাডে তড়িৎ কোষ থেকে নেওয়ার ফলে তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া হল :

বাম তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া $\frac{1}{2}H_2\ (g) \rightleftharpoons H^+(a_1) + e^-$

ডান তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া $H^+(a_2) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2\ (g)$

মোট বিক্রিয়া $H^+(a_2) \rightleftharpoons H^+\ (a_1)$

ফলে দেখা যাচ্ছে, কোষ থেকে এক ফ্যারাডে তড়িৎশক্তি প্রবাহিত হবার ফলে, এক তুল্যাঙ্ক পরিমাণ H^+ আয়ণ a_2 অ্যাক্টিভিটি দ্রবণ থেকে a_1 অ্যাক্টিভিটির দ্রবণে স্থানান্তরিত হবে যদি এই সময় কোষে অন্য কোনো প্রক্রিয়া না ঘটে। যেহেতু ক্যাটায়ণ এবং অ্যানায়ণের পরিবহনাঙ্ক (transference number) সমান নয়। সুতরাং, দুটি তরলের সংযোগস্থলে রক্ষিত দ্রবণের আয়ণগুলির স্থানান্তরণও ইলেকট্রোড বিক্রিয়ার সাথে গণ্য করতে হবে। এখন t_+ এবং t_- যথাক্রমে ক্যাটায়ণ এবং অ্যানায়ণের পরিবহনাঙ্ক (transference number) হয়।

ফলে কোষ থেকে প্রতি ফ্যারাডে তড়িৎ প্রবাহিত হলে t_- তুল্যাঙ্ক পরিমাণ Cl^- আয়ণ ডান দিক থেকে বাম দিকে এবং t_- তুল্যাঙ্ক পরিমাণ H^+ আয়ণ বাম দিক থেকে ডান দিকে প্রবাহিত হবে। সুতরাং, প্রতি ফ্যারাডে পরিমাণ তড়িৎ-কোষ থেকে প্রবাহিত হবার জন্য নিম্নলিখিতভাবে আয়ণের পরিবর্তন ঘটে

$$H^+(a_2) \rightarrow H^+(a_1) \qquad \text{কোষ বিক্রিয়া}$$

$$\left.\begin{array}{l} t_-Cl^-(a_2) \rightarrow t_-Cl^-(a_1) \\ t_+H^+(a_1) \rightarrow t_+H^+(a_2) \end{array}\right\} \quad \text{স্থানান্তর}$$

$$(1-t_-)H^+(a_1) \rightarrow (1-t_-)H^+(a_2) \qquad [\text{যেহেতু } t_+ + t_- = 1]$$

মোট পরিবর্তন :

$$H^+(a_2) + t_-Cl^-(a_2) + H^+(a_1) - t_-H^+(a_1) \rightarrow H^+(a_1) + t_-Cl^-(a_1) + H^+(a_2) - t_-H^+(a_2)$$

বা, $t_-H^+(a_2) + t_-Cl^-(a_2) \rightarrow t_-Cl^-(a_1) + t_-H^+(a_1)$

$$t_-HCl(a_2) \rightarrow t_-HCl(a_1)$$

এই সমীকরণ থেকে বলা যায়, তরল সংযোগ বিভবযুক্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষ হতে প্রতি ফ্যারাডে তড়িৎপ্রবাহের জন্য t_- তুল্যাঙ্ক পরিমাণ HCl অ্যাক্টিভিটি a_2 হতে অ্যাক্টিভিটি a_1-এ স্থানান্তরিত (transferred) হবে।

$$\therefore \text{ কোষের তড়িচ্চালক বল } E_{cell} = -\frac{RT}{F} ln\left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{t_-}$$

$$\therefore E_{cell} = \frac{RTt_-}{F} ln\frac{a_2}{a_1} \qquad .....(1)$$

সুতরাং সমীকরণ (1) থেকে দেখা গেল কোষের তড়িচ্চালক বলের মান তড়িৎবিশ্লেষ্য আয়ণের বহনাঙ্কের ওপর নির্ভরশীল। এখানে তড়িৎদ্বারটি তড়িৎবিশ্লেষ্যের আয়ণের সাথে প্রত্যাবর্তী কিনা সেটি মুখ্য বিষয় নয়।

3.7 তরল সংযোগ বিভব (Liquid junction potential)

দুটি তড়িৎদ্বার (বা অর্ধকোষ) সংযুক্ত করে যখন একটি তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ গঠন করা হয় তখন দুটি ভিন্ন তরলের মধ্যে সংযোগ ঘটে। যেমন—ড্যানিয়েল কোষে $ZnSO_4$ দ্রবণ ও $CuSO_4$ দ্রবণের মধ্যে সংযোগ ঘটে।

$$Zn|ZnSO_4 \text{ দ্রবণ}||CuSO_4 \text{ দ্রবণ}|Cu$$

সন্ধিস্থলের যে কোনো দিকে অবস্থিত আয়নগুলি বিপরীত দিকে যাওয়ার জন্য সচেষ্ট হয়। কিন্তু সন্ধিস্থলের দুদিকে অবস্থিত তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের আয়নগুলির গতিবেগ ভিন্ন হওয়ায় একদিকে ধনাত্মক আধান ও অপরদিকে ঋণাত্মক আধানের সৃষ্টি হয়। অর্থাৎ, সন্ধিস্থলে একটি বৈদ্যুতিক দ্বিস্তর তথা তড়িৎবিভবের সৃষ্টি হয়। একেই বলা হয় তরল সন্ধিস্থল বিভব।

তরল সন্ধিস্থল বিভব দূরীকরণ (Elimination of liquid junctions potential) : দুটি ইলেকট্রোডকে (বা অর্ধকোষকে) সংযুক্ত করে যখন একটি তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষ গঠন করা হয়, তখন ইলেকট্রোডীয় দ্রবণ দুটির মধ্যে সরাসরি সংযোগ না ঘটিয়ে যদি একটি লবণ-সেতুর (salt-bridge) সাহায্যে ওই দ্রবণ দুটিকে সংযুক্ত করা হয়, তবে সন্ধিবিভবের সৃষ্টি হয় না।

দুটি সমবেগসম্পন্ন আয়ণের সমন্বয়ে গঠিত কোনো লবণের (যেমন—KCl বা NH_4NO_3) গাঢ় দ্রবণে সামান্য পরিমাণ অ্যাগার-অ্যাগার (Agar-agar) মিশিয়ে প্রাপ্ত দ্রবণটিকে উত্তপ্ত অবস্থায় একটি V নলের মধ্যে ভরে নিয়ে ঠান্ডা হতে দিলে দ্রবণটি জেলির মতো জমে যায়। এইভাবে প্রাপ্ত তন্ত্রকে বলে লবণ-সেতু (salt-bridge)। লবণ-সেতুর দুই বাহুকে দুটি ইলেকট্রোডীয় দ্রবণে আংশিক নিমজ্জিত করলেই ইলেকট্রোড দুটির মধ্যে সংযোগ ঘটে এবং সন্ধিস্থলে বিভবহীন একটি তড়িৎকোষ সৃষ্টি হয়। এইভাবে প্রাপ্ত তড়িৎকোষকে নিম্নরূপে প্রকাশ করা হয়

$$Zn|ZnSO_4 \text{ দ্রবণ}||CuSO_4 \text{ দ্রবণ}|Cu$$

মনে রাখা দরকার, KCl বা NH_4NO_3-এর ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণের গতিবেগ সমান হওয়ায় কোনো সন্ধিস্থল বিভবের সৃষ্টি হয় না।

তরল সন্ধিস্থল বিভবের রাশিমালা নির্ণয় (Determination of liquid-junction potential)

1 : 1 তড়িৎবিশ্লেষ্য (যেমন—HCl)-এর ক্ষেত্রে আমরা পাই

$a_{HCl} = m^2\gamma^2$ [m = মোলারিটি ; γ = গড় অ্যাক্টিভিটি গুণাঙ্ক

বা সহজভাবে $a_{HCl} = m^2\gamma^2$ (Mean activity coefficient)]

এখন আমরা তরল সংযোগ বিভব যুক্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষের বিভব (E_{cell}) নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করতে পারি

$$E_{cell} = \frac{2RTt_-}{F} ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1}$$

E_{cell} এর মধ্যে দুটি তড়িৎদ্বার বিভব ও একটি তরল সংযোগ বিভব E_J থাকে। সুতরাং,

$$E_{cell} = E_L + E_R + E_J = \frac{2RTt_-}{F} ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} \qquad \text{......(1)}$$

যদি কোনো সংযোগ বিভব না থাকত তখন কোষ বিভব কেবলমাত্র দুটি তড়িৎদ্বার বিভবের যোগফল হিসাবে প্রকাশিত হতো এবং কোষ বিক্রিয়া হতো

$$H^+(a_2) \rightarrow H^+(a_1) \qquad [a_2 > a_1]$$

$\therefore$ E_L (বাম তড়িৎদ্বার বিভব) $+ E_R$ (ডান তড়িৎদ্বার বিভব) $= \frac{RT}{F} ln \frac{(a_{H^+})_2}{(a_{H^+})_1}$

$$\text{বা, } E_L + E_R = \frac{RT}{F} ln \frac{(m_{H^+}\gamma_{H^+})_2}{(m_{H^+}\gamma_{H^+})_1} \qquad \text{......(2)}$$

(2) নং সমীকরণকে সমীকরণ (1) হতে বিয়োগ করে পাই

$$E_J = \frac{2RTt_-}{F} ln\left(\frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1}\right) - \frac{RT}{F} ln \frac{(m_{H^+}\gamma_{H^+})_2}{(m_{H^+}\gamma_{H^+})_1} \qquad \text{......(3)}$$

যেহেতু $m_2 = (m_{H^+})_2$ এবং $m_1 = (m_{H^+})_1$ এবং মনে করা হয়, আয়ণ অ্যাক্টিভিটি গুণাঙ্ক, আয়নের মিন অ্যাক্টিভিটি গুণাঙ্কের সঙ্গো সমান, সুতরাং, (3) নং সমীকরণকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায়

$$E_J = \frac{2RTt_-}{F} ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1} - \frac{RT}{F} ln \frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1}$$

$$\therefore E_J = (2t_- - 1)\frac{RT}{F} ln\left(\frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1}\right) \qquad [\because t_+ + t_- = 1]$$

$$\therefore E_J = (t_- - t_+)\frac{RT}{F} ln\left(\frac{m_2\gamma_2}{m_1\gamma_1}\right)$$

খুব সহজেই তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণের ক্যাটায়ণ ও অ্যানায়ণের বহনাঙ্ক t_+ এবং t_- এবং দুটি অর্ধকোষে ব্যবহৃত তড়িৎবিশ্লেষ্যের অ্যাক্টিভিটির মান থেকে E_J (তরল সংযোগ বিভব) এর মান নির্ণয় করা যায়।

যদি $t_+ = t_-$ হয়, তবে $E_J = 0$ হয়,

লবণ-সেতুর ক্ষেত্রে ব্যবহৃত KCl দ্রবণের

$$t_{K^+} \simeq t_{Cl^-}$$

সঞ্চিত কোষ বা সঞ্চয়ক কোষ (Storage cell or accumulator)

তড়িৎপ্রবাহ পাবার জন্য কিছু কিছু গ্যালভানীয় কোষকে বাণিজ্যিকভাবে ব্যবহার করা হয়। এই সমস্ত কোষে রাসায়নিক শক্তির পরিবর্তে তড়িৎশক্তি পাওয়া যায়। এই কোষগুলি প্রধানত দুরকম—প্রাইমারি

(প্রাথমিক) কোষ এবং সেকেন্ডারী কোষ। সঞ্চয়ক কোষ হল এক ধরনের সেকেন্ডারী কোষ। এই ধরনের কোষগুলি তড়িৎশক্তি প্রদান করে নিঃশেষিত হওয়ার পর বাইরে থেকে তড়িৎশক্তি কোষে পাঠিয়ে পুনরায় নিঃশেষিত কোষগুলিকে পূর্বাবস্থায় ফিরিয়ে নিয়ে যাওয়া হয়। কোষের মধ্যস্থ রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফলে তড়িৎশক্তি উৎপন্ন হওয়ার ঘটনাকে বলে অবাহিতভবন (discharging)। কোষটি নিঃশেষিত হওয়ার পর বহিঃস্থ তড়িৎশক্তির প্রভাবে একে পূর্বের অবস্থায় ফিরিয়ে নিয়ে যাওয়ার ঘটনাকে বলে আহিতভবন (charging)। প্রাইমারি কোষের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র ডিসচার্জিং হয়, চার্জিং ঘটনা ঘটে না।

সীসা নির্মিত সঞ্চয়ক কোষ (Lead accumulator)-এর মধ্যে সীসা নির্মিত প্লেট ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারের কাজ করে এবং PbO_2-এর আস্তরণযুক্ত সীসার প্লেট ধনাত্মক তড়িৎদ্বার হিসাবে ব্যবহৃত হয়। কাজেই লেড সঞ্চয়ক কোষকে নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায়

$$\overset{-}{Pb} \mid H_2SO_4, PbSO_4 \mid \overset{+}{PbO_2}(Pb)$$

কোষের ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারে (অ্যানোডে) নিম্নলিখিত বিক্রিয়া ঘটে

$$Pb + SO_4^{-2} \rightarrow PbSO_4 + 2e$$

অ্যানোডে ধাতব লেড জারিত হয়ে Pb^{+2} উৎপাদন করে এবং ওই ক্যাটায়ণ SO_4^{-2}-এর সঙ্গে বিক্রিয়া ঘটিয়ে $PbSO_4$ রূপে অধঃক্ষিপ্ত হয়।

অপরদিকে ধনাত্মক তড়িৎদ্বারে (ক্যাথোডে) নিম্নলিখিত বিক্রিয়া ঘটে

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{-2} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

অর্থাৎ PbO_2-এর মধ্যস্থিত প্লাম্বিক আয়ণ (Pb^{+4}) বিজারিত হয়ে Pb^{2+}-এ পরিণত হয় এবং শেষে SO_4^{2-}-এর সঙ্গে যুক্ত হয়ে $PbSO_4$ রূপে অধঃক্ষিপ্ত হয়। ক্যাথোড ও অ্যানোড বিক্রিয়া যোগ করে সঞ্চয়ক কোষের যে সামগ্রিক কোষ বিক্রিয়া পাওয়া যায় তা হল

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

ডিসচার্জিং প্রক্রিয়ায় কোষটি যখন নিঃশেষিত হয়ে আসে তখন উভয় তড়িৎদ্বারেই যথেষ্ট পরিমাণ $PbSO_4$ অধঃক্ষিপ্ত হয়। এই অবস্থায় কোষটিকে চার্জিং করার জন্য বাইরে থেকে কোষের মধ্যে তড়িৎপ্রবাহ পাঠানো হয়, যা কোষ বিক্রিয়াকে বিপরীতমুখী করে দেয়।

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{চার্জিং}}{\overset{\text{ডিসচার্জিং}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

চার্জিং প্রক্রিয়ার সময় ধনাত্মক ও ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারে যথাক্রমে PbO_2 এবং Pb জমা হয় এবং সেই সঙ্গে তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ রূপে H_2SO_4 পুনরুৎপাদিত হয়।

3.8 অনুশীলনী

1. নিম্নলিখিত তড়িৎদ্বারগুলির তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া এবং তড়িৎদ্বার বিভবের সমীকরণ লিখুন :

(i) $Zn^{+2} | Zn$, (ii) $Pt | Fe^{+3}(a_1), Fe^{+2}(a_2)$, (iii) $Ag | AgCl(s), KCl$ দ্রবণ।

উত্তর ঃ (i) প্রদত্ত ইলেকট্রোডের তড়িৎদ্বার বিক্রিয়াটি হল

$$Zn^{+2} + 2e \rightleftharpoons Zn$$

ঐ ইলেকট্রোডের তড়িৎদ্বার বিভবের (বিজারণ) সমীকরণটি হল

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Zn}}{a_{Zn^{+2}}}$$ [যেখানে E^0 = তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব]

$$= E^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{1}{a_{Zn^{+2}}}$$ [∵ কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভর $a_{Zn} = 1$]

$$= E^0 + \frac{RT}{2F} ln\, a_{Zn^{+2}}$$

(ii) প্রদত্ত ইলেকট্রোডের তড়িৎদ্বার বিক্রিয়াটি হল

$$Fe^{+3} + e \rightleftharpoons Fe^{+2}$$

সুতরাং, ওই ইলেকট্রোডের বিজারণ বিভব

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Fe^{+2}}}{a_{Fe^{+3}}}$$ [E^0 = তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব]

$$= E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1}$$

(iii) প্রদত্ত ইলেকট্রোডের তড়িৎদ্বার বিক্রিয়াটি হল

$$AgCl(s) + e \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

সুতরাং, ওই ইলেকট্রোডের তড়িৎদ্বার বিভব (বিজারণ)

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Ag} \times a_{Cl^-}}{a_{AgCl}}$$

$$= E^0 - \frac{RT}{F} ln\, a_{Cl^-}$$ [∵ কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভর $a_{Ag} = 1$ এবং $a_{AgCl} = 1$]

2. নিম্নলিখিত কোষগুলির e.m.f. সংক্রান্ত সমীকরণ লিখুন :

(i) $Mg \mid Mg^{+2}$ | ক্যালোমেল ইলেকট্রোড ;

(ii) $Pt, H_2 \mid H^+ \parallel Ag^+ \mid Ag$

উত্তর ঃ (i) $Mg \mid Mg^{+2}$ তড়িৎকোষের জারণ বিক্রিয়াটি হল

$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e$$

আবার, $Hg \mid Hg_2Cl_2\ (s), KCl$ দ্রবণ এই ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারের বিজারণ বিক্রিয়াটি হল

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg\ (s) + 2Cl^-$$

ওপরের তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া দুটি যোগ করলে যে সামগ্রিক কোষ বিক্রিয়া পাওয়া যায়, তা হল

$$Mg + Hg_2Cl_2\ (s) \rightarrow Mg^{+2} + 2Hg\ (s) + 2Cl^-$$

সুতরাং, প্রদত্ত কোষের তড়িচ্চালক বল

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Mg^{+2}} \times a_{Hg}^2 \times a_{Cl^-}^2}{a_{Mg} \times a_{Hg_2Cl_2}} \quad [\because E^0 = \text{প্রদত্ত প্রমাণ কোষের তড়িচ্চালক বল}]$$

$$= E^0 - \frac{RT}{2F} ln\, a_{Mg^{+2}} \times a_{Cl^-}^2 \qquad \left[\because a_{Mg} = 1, a_{Hg_2Cl_2} = 1, a_{Hg}^2 = 1\right]$$

উত্তর ঃ **(ii)** $Pt, H_2|H^+$ তড়িৎদ্বারের জারণ বিক্রিয়াটি হল

$$\tfrac{1}{2} H_2 \rightarrow H^+ + e$$

আবার, $Ag \mid Ag^+$ তড়িৎদ্বারে বিজারণ বিক্রিয়াটি হল

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag\ (s)$$

ওপরের তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া দুটি যোগ করলে যে সামগ্রিক কোষ বিক্রিয়া পাওয়া যায়,

$$\tfrac{1}{2} H_2 + Ag^+ \rightarrow H^+ + Ag\ (s)$$

সুতরাং, প্রদত্ত কোষের তড়িচ্চালক বল

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{H^+} \times a_{Ag}}{a_{H_2}^{1/2} \times a_{Ag^+}} \qquad [E^0 = \text{প্রদত্ত কোষের প্রমাণ তড়িচ্চালক বল}]$$

$$= E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2} \times a_{Ag^+}} \qquad \left[\because a_{H_2} = P_{H_2}\right]$$

3. $Cd \mid Cd^{+2} \mid KCl, Hg_2Cl_2\ (s) \mid Hg$ —এই তড়িৎকোষের কোষ বিক্রিয়া লিখুন এবং প্রমাণ গিব্‌স মুক্ত শক্তি পরিবর্তনের মান নির্ণয় করুন। [$E^0_{Cd} = 0{\cdot}402V$ এবং $E^0_{Cal} = -0{\cdot}268V$]

উত্তর : $Cd \mid Cd^{+2}$ ইলেকট্রোডের জারণ বিক্রিয়াটি হল

$$Cd \rightarrow Cd^{+2} + 2e$$

আবার, $Hg \mid Hg_2Cl_2\ (s), KCl$ —এই তড়িৎদ্বারের বিজারণ বিক্রিয়াটি হল

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e \rightarrow 2Hg\ (s) + 2Cl^-$$

ওপরের তড়িৎদ্বার বিক্রিয়া দুটি যোগ করলে যে সামগ্রিক কোষ বিক্রিয়া পাওয়া যায় তা হল

$$Cd + Hg_2Cl_2\ (s) \rightarrow Cd^{+2} + 2Hg(s) + 2Cl^-$$

প্রদত্ত প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভবগুলির চিহ্ন থেকে বোঝা যায় যে, এগুলি প্রমাণ জারণ বিভবের মান নির্ণয় করে

$\therefore$ এখন কোষটির প্রমাণ জারণ বিভব $(E^0) = E^0_{\text{অ্যানোড}} - E^0_{\text{ক্যাথোড}}$

$$= 0{\cdot}402 - (-0{\cdot}268)$$

$$= 0{\cdot}670 \text{ ভোল্ট}$$

সুতরাং কোষটির কোষ বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ গিব্‌স মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$= -2 \times 96500 \times 0{\cdot}670$$

[যেহেতু প্রতিটি তড়িৎদ্বার বিক্রিয়ার সঙ্গে দুটি করে ইলেকট্রন জড়িত আছে, সুতরাং $n = 2$]

$\therefore \Delta G^0 = -129310$ জুল [কারণ যেহেতু কুলম্ব × ভোল্ট = জুল]

$= -129{\cdot}31$ কিলো জুল।

4. নিম্নলিখিত তড়িৎদ্বার দুটির সমন্বয়ে গঠিত কোষের প্রমাণ তড়িচ্চালক বলের মান নির্ণয় করুন :

$Cd \mid Cd^{+2}$ $(E^0_{Cd/Cd^{+2}} = 0{\cdot}403V)$ এবং

$Cu \mid Cu^{+2}$ $(E^0_{Cu/Cu^{+2}} = -0{\cdot}34V)$

কোন্ তড়িৎদ্বারটি এক্ষেত্রে অ্যানোড হিসাবে কাজ করবে ?

উত্তর : $Cu \mid Cu^{+2}$ ইলেকট্রোডের E^0-এর ঋণাত্মক মান থেকে বোঝা যায় যে, প্রশ্নে উল্লেখিত বিভিন্ন E^0 মানগুলি জারণ বিভব নির্দেশ করে।

এখন $Cd \mid Cd^{+2}$ এবং $Cu \mid Cu^{+2}$ ইলেকট্রোড দুটির যথাক্রমে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক প্রমাণ জারণ বিভবের মান থেকে বোঝা যায় যে তড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণিতে Cu অপেক্ষা Cd উচ্চ স্থানাধিকারী এবং আমরা জানি যে, তড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণিতে কোনো উচ্চ স্থানাধিকারী ধাতু নিম্নস্থানাধিকারী ধাতু অপেক্ষা শক্তিশালী বিজারক। সুতরাং, Cu অপেক্ষা Cd অধিক শক্তিশালী বিজারক।

সুতরাং, $Cd \mid Cd^{+2}$ ইলেকট্রোডে জারণ ঘটে অর্থাৎ এটি অ্যানোড হিসাবে কাজ করে এবং $Cu \mid Cu^{+2}$ ইলেকট্রোডে বিজারণ ঘটে অর্থাৎ এটি ক্যাথোড হিসাবে কাজ করে।

এখন প্রদত্ত তড়িৎদ্বার দুটির সমবায়ে গঠিত তড়িৎকোষকে সঠিকভাবে প্রকাশের জন্য অ্যানোডকে বামদিকে এবং ক্যাথোডকে ডানদিকে লেখা হয়। অর্থাৎ তড়িৎকোষটি হল

$$\overset{-}{Cd} \mid Cd^{+2} \parallel Cu^{+2} \mid \overset{+}{Cu}$$

সুতরাং ওই তড়িৎকোষের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব

$$E = E^0_{\text{অ্যানোড}} - E^0_{\text{ক্যাথোড}}$$

[$E^0_{\text{অ্যানোড}}$ = অ্যানোডের প্রমাণ জারণ বিভব

$E^0_{\text{ক্যাথোড}}$ = ক্যাথোডের প্রমাণ জারণ বিভব]

$$E = E^0_{Cd/Cd^{+2}} - E^0_{Cu/Cu^{+2}}$$

$$= 0{\cdot}403 - (-0{\cdot}34)$$

$$= 0{\cdot}743 \text{ V}$$

5. $Cu^{+2} \mid Cu$ এবং $Zn^{+2} \mid Zn$ তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব যথাক্রমে 0·337 এবং –0·761 ভোল্ট

(i) এই তড়িৎদ্বারগুলির দ্বারা একটি গ্যালভানীয় কোষ গঠন করুন।

(ii) প্রতি তড়িৎদ্বারের ক্ষেত্রে নার্নস্টের সমীকরণ লিখুন।

(iii) যখন Zn^{+2} এবং Cu^{+2} আয়ণের গাঢ়ত্ব সমান হয়, তখন কোষের তড়িচ্চালক বলের মান (e.m.f.) কত হয় ?

উত্তর : (i) $Zn^{+2} \mid Zn$ এবং $Cu^{+2} \mid Cu$ তড়িৎদ্বার দুটির প্রমাণ বিজারণ বিভবের মান যথাক্রমে ঋণাত্মক ও ধনাত্মক হওয়ায়, বলা যায় Cu অপেক্ষা Zn অনেক শক্তিশালী বিজারক। সুতরাং, $Zn^{+2} \mid Zn$ তড়িৎদ্বারে জারণ $Cu^{+2} \mid Cu$ তড়িৎদ্বারে বিজারণ ঘটবে। কাজেই $Zn^{+2} \mid Zn$ তড়িৎদ্বারটি অ্যানোড এবং $Cu^{+2} \mid Cu$ তড়িৎদ্বারটি ক্যাথোড হিসাবে কাজ করবে। সুতরাং প্রদত্ত তড়িৎদ্বার দুটির সমবায়ে গঠিত তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের সঠিক গঠন হবে নিম্নরূপ (বামদিকে অ্যানোড ও ডানদিকে ক্যাথোড)

$$\overset{-}{Zn} \mid Zn^{+2} \parallel Cu^{+2} \mid \overset{+}{Cu}$$

উত্তর। (ii) $Zn^{+2}|Zn$ তড়িৎদ্বারটি অ্যানোড হিসেবে কাজ করে। এই তড়িৎদ্বারে যে জারণ বিক্রিয়া ঘটে তা হল

$$Zn\,(s) \rightarrow Z^{+2} + 2e$$

সুতরাং, নার্নস্ট সমীকরণ অনুসারে অ্যানোডের জারণ বিভবের (E_L) সমীকরণটি হবে

$$E_L = E_L^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Zn^{+2}}}{a_{Zn}} \quad [\,E_L^0 = \text{তড়িৎদ্বারের প্রমাণ জারণ বিভব}]$$

$$= E_L^0 - \frac{RT}{2F} ln\, a_{Zn^{+2}} \quad [\because a_{Zn} \text{ (কঠিন-এর সক্রিয় ভর)} = 1]$$

আবার $Cu^{+2}|Cu$ তড়িৎদ্বার ক্যাথোড হিসাবে কাজ করে। এই তড়িৎদ্বারে যে বিজারণ বিক্রিয়া ঘটে তা হল

$$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu\,(s)$$

সুতরাং, নার্নস্টের সমীকরণ অনুসারে ক্যাথোডের বিজারণ বিভবের (E_R) সমীকরণটি হবে নিম্নরূপ

$$E_R = E_R^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{+2}}} \quad [\,E_R^0 = Cu^{+2}|Cu = \text{তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব}]$$

$$= E_R^0 - \frac{RT}{2F} ln\, a_{Cu^{+2}} \quad [\because a_{Cu} \text{ (কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভর)} = 1]$$

উত্তর। (iii) কোনো তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের

তড়িচ্চালক বল (E) = অ্যানোডের জারণ বিভব + ক্যাথোডের বিজারণ বিভব

বা E = ক্যাথোডের বিজারণ বিভব – অ্যানোডের বিজারণ বিভব

এক্ষেত্রে $E_{\text{কোষ}} = E_{L(\text{জারণ})} + E_{R(\text{বিজারণ})}$

$$= \left(E_L^0 - \frac{RT}{2F} ln\, a_{Zn^{+2}} \right) + \left(E_R^0 + \frac{RT}{2F} ln\, a_{Cu^{+2}} \right)$$

$$= E_L^0 + E_R^0 + \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Zn^{+2}}}$$

$$= E_L^0 + E_R^0 + \frac{RT}{2F} ln \quad [\because \text{প্রশ্নানুযায়ী } Zn^{+2} \text{ ও } Cu^{+2} \text{ আয়ণদ্বয়ের গাঢ়ত্ব সমান}]$$

$= E_L^0$ (অ্যানোডের প্রমাণ জারণ বিভব) + E_R^0 (ক্যাথোডের প্রমাণ বিজারণ বিভব)

$= -(-0{\cdot}761) + 0{\cdot}337$ [∵ জারণ বিভব = – বিজারণ বিভব]

$= 1{\cdot}098$ ভোল্ট।

6. নিম্নলিখিত গাঢ়ত্ব কোষের তড়িচ্চালক বলের মান (e.m.f.)

$Pb \mid PbSO_4 \mid CuSO_4(a_{\pm} = 0{\cdot}022) \vdots CuSO_4(a_{\pm} = 0{\cdot}0064) \mid PbSO_4 \mid Pb$ হয়, 0·0118 ভোল্ট, 298K তাপমাত্রায়। কপার আয়ণের পরিবহনাঙ্কের (transference number) এর মান নির্ণয় করুন।

উত্তর : ওপরের তড়িৎ-রাসায়নিক কোষটি আসলে তরল সংযোগ বিভব যুক্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষের উদাহরণ। এটি আসলে অ্যানায়ণ প্রত্যাবর্তী তড়িৎদ্বারযুক্ত গাঢ়ত্ব কোষ। সুতরাং, এর তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ হবে

$$E = 2t_+ \frac{RT}{2F} ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$$

$$= 2t_+ \frac{RT}{2F} ln \frac{0{\cdot}022}{0{\cdot}0064}$$

$$\therefore t_+(Cu^{++}) = \frac{0{\cdot}0118}{0{\cdot}0591} \log \frac{0{\cdot}022}{0{\cdot}0064}$$

$$= 0{\cdot}37$$

7. $Zn(x_1) - Hg \mid ZnSO_4 \mid Zn(x_2) - Hg$ তড়িৎদ্বার গাঢ়ত্ব-কোষের তড়িচ্চালক বল (E)-এর মান 298K তাপমাত্রায় 0·0594 ভোল্ট।

এখানে x_1 এবং x_2 যথাক্রমে Zn এবং Hg ধাতুর অণু ভগ্নাংশ (mole fractions) এবং এদের মান যথাক্রমে 3×10^{-2} এবং 3×10^{-4}।

এখন Zn ধাতুর অণু ভগ্নাংশ সাপেক্ষে দুটি পারদ সঙ্কর-এর ক্ষেত্রে সক্রিয় ভর সহগাঙ্কের (activity coefficient) অনুপাত বের করুন।

উত্তর : উপরোক্ত কোষের তড়িচ্চালক বলের মান নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়।

$$E_{\text{কোষ}} = \frac{RT}{2F}\left[ln \frac{x_1}{x_2} + ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right]$$ [γ = সক্রিয় ভর গুণাঙ্ক (activity coefficient)]

$$0{\cdot}0594 = \frac{0{\cdot}0591}{2}\left[\log \frac{3 \times 10^{-2}}{3 \times 10^{-4}} + \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right]$$ [25°C উষ্ণতায়]

বা, $\log\frac{\gamma_1}{\gamma_2}=\frac{2\times(0\cdot0594-0\cdot0591)}{0\cdot0591}=0\cdot01015$

বা, $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}=1\cdot023$

3.9 সারাংশ

● এই এককটি পাঠ করে আপনারা জানতে পারলেন, তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ আসলে এক ধরনের তন্ত্র যেখানে রাসায়নিক পরিবর্তনের মুক্ত শক্তি বা ভৌত পরিবর্তনের মুক্ত শক্তির তড়িৎশক্তিতে রূপান্তরিত করা সম্ভব। কোষের গঠন তখনই সম্ভব যখন দুটি পরিবাহী, তড়িৎবিশ্লেষ্যে ডোবানো থাকে এবং তারা বহিঃস্থ (externally) এবং অন্তঃস্থ (internally) ভাবে পরস্পর সংযুক্ত থাকে। এটি অবশ্যই অন্যান্য কিছু শর্ত মেনে চলে। কোষে সংগঠিত কোষ বিক্রিয়া ইলেকট্রোডে সংগঠিত বিক্রিয়া থেকে লেখা যায়। প্রতিটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার জন্য আমরা একটি কোষ গঠন করিতে পারি। যখন কোষ থেকে কোনো তড়িৎপ্রবাহ হয় না, তখন কোষের তড়িচ্চালক বল তড়িৎদ্বার বিভবের অন্তরফল স্বরূপ প্রকাশিত হয়।

● এই এককে তড়িচ্চালক বলের পরিমাপ সম্বন্ধে আমরা জানতে পারি। বিভিন্ন ইলেকট্রোডে সংগঠিত রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্বন্ধেও এই এককে আলোচনা করা হয়েছে।

3.10 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

1. প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব ও প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার বলতে কী বোঝেন ?
2. $Cu^{+2}|Cu$ এবং $Ag^{+}|Ag$ তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব যথাক্রমে 0·337 এবং 0·799 ভোল্ট
   (i) এই তড়িৎদ্বার দিয়ে কোষ গঠন করুন।
   (ii) কোষের e.m.f. বের করুন।
   (iii) প্রতি তড়িৎদ্বারের Nernst সমীকরণ কী হবে ?
3. $Zn^{+2}|Zn$ এবং $Cu^{+2}|Cu$ এর প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব E^0 যথাক্রমে 0·763 এবং 0·337 ভোল্ট। তড়িৎ-রাসায়নিক কোষটি গঠন করুন। কোষ বিক্রিয়াটি লিখুন এবং ওই কোষের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব E^0 বের করুন।
4. তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণি কী এবং এর ব্যবহার উল্লেখ করুন।
5. নিম্নলিখিত কোষগুলির প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব মানের সাহায্যে অর্ধকোষ বিক্রিয়া, কোষ বিক্রিয়া, মোট তড়িচ্চালক বল (e.m.f.) 25°C উষ্ণতায় বের করুন।
   (i) $Zn\,|\,Zn^{+2}\,\|\,H^{+}\,|\,H_2(Pt)$

(ii) $Cu \mid Cu^{+2} \parallel Pb^{+2} \mid Pb$

(iii) $Cu \mid Cu^{+2}(0{\cdot}01) \parallel Zn^{+2}(0{\cdot}1) \mid Zn$

6. (a) পরাবর্ত তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ বলতে কী বোঝেন ?

(b) ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারের গঠন বর্ণনা করুন।

(c) হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের স্থানে ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার কেন ব্যবহৃত হয় ? ক্যালোমেল তড়িৎদ্বারের e.m.f. কীভাবে নির্ণয় করা হয়।

7. (a) কোষের e.m.f. নির্ণয় করার জন্য Potentiometer পদ্ধতির বর্ণনা দিন।

(b) Weston ক্যাডমিয়াম কোষের ছবি সহ বর্ণনা দিন।

8. কোনো কোষের মুক্ত শক্তি পরিবর্তন, এনট্রপি পরিবর্তন ও এনথ্যালপি পরিবর্তনের সঙ্গে e.m.f. কীভাবে পরিবর্তন হয় ?

9. নির্দেশক ইলেকট্রোড কাকে বলে ? এরূপ একটি ইলেকট্রোডের বর্ণনা দিন।

10. প্রমাণ কোষ বলতে কী বোঝেন ? এরূপ কোষের গঠন বর্ণনা করুন।

11. টীকা লিখুন :

(a) পরাবর্তী এবং অপরাবর্তী কোষ, (b) একক ইলেকট্রোড বিভব, (c) ক্যালোমেল ইলেকট্রোড, (d) নার্ন্স্ট দ্রবণ চাপ, (e) জারণ বিভব শ্রেণি, (f) গ্লাস তড়িৎদ্বার, (g) গাঢ়ত্ব কোষ, (h) তরল সংযোগ বিভব, (i) তরল সংযোগ বিভব-এর রাশিমালা, (j) সঞ্চয়ক কোষ।

12. গাঢ়ত্ব কোষ কী ? একটি তরল সংযোগ বিভবযুক্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য গাঢ়ত্ব কোষের তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ বের করুন। এক্ষেত্রে কোষের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব E^0 কোষের মান বের করুন।

13. তরল সংযোগ বিভব কী ? কীভাবে এটি দূরীভূত করা যায় ? তরল সংযোগ বিভব (E_J)-এর মান কখন শূন্য হয় ?

14. গ্যালভানীয় কোষ কী ? কখন এটি স্বতস্ফূর্তভাবে ক্রিয়া করে ? তড়িৎবিশ্লেষ্য কোষের সঙ্গে এর তফাৎ কী ? গ্যালভানীয় কোষে শক্তির উৎস কী ? একটি ড্যানিয়েল কোষ থেকে উদ্ভূত তড়িৎশক্তির গণনা করুন (কোষের তড়িচ্চালক বলের মান 1·1 ভোল্ট)।

15. তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণির সাহায্যে ব্যাখ্যা করুন : কেন জিঙ্ক ধাতু অ্যাসিড দ্রবণ থেকে H_2 মুক্ত করতে পারে কিন্তু Cu পারে না।

16. 25°C উষ্ণতায় $Cd \mid CdCl_2, 2{\cdot}5\,H_2O$, সম্পৃক্ত দ্রবণ $AgCl \mid Ag$ কোষের তড়িচ্চালক বলের মান 0·6753 ভোল্ট এবং এর উষ্ণতা গুণাঙ্ক $\frac{dE}{dt} = -6{\cdot}5 \times 10^{-4}$। এই কোষের কোষ বিক্রিয়ায় ΔH-এর মান বের করুন।

17. Ag | AgCl(s) | KCl | Hg_2Cl_2(s) | Hg (25°C) এই কোষের তড়িচ্চালক বল E = 0·0455 ভোল্ট এবং $\frac{dE}{dT} = 3{\cdot}38 \times 10^{-4}$ ভোল্ট/ডিগ্রী হলে কোষ বিক্রিয়াটি লিখুন এবং 25°C উষ্ণতায় এর পূর্ণতাপ বের করুন।

18. 18°C উষ্ণতায় কোনো দ্রবণে সম্পৃক্ত ক্যালোমেলের সঙ্গে যুক্ত করে হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড বসালে তড়িচ্চালক বল-এর মান পাওয়া যায় 0·5622 ভোল্ট। দ্রবণটির pH নির্ণয় করুন।

19. 25°C উষ্ণতায় হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার এবং নর্ম্যাল ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার সমন্বয়ে গঠিত কোষের তড়িচ্চালক বলের মান 0·664 ভোল্ট হলে এর (a) দ্রবণের pH বের করুন এবং (b) হাইড্রোজেন আয়ণ-এর অ্যাক্‌টিভিটি গণনা করুন।

3.11 উত্তরমালা

(3) 1·00 ভোল্ট,

(16) $-\Delta H = 40030$ ক্যালোরি

(17) $\Delta H = 1273$ ক্যালোরি

(18) pH = 5·4.

(19) (a) pH = 6.50;

(b) $3{\cdot}16 \times 10^{-7}$।

একক 4 ❐ তড়িচ্চালক বল পরিমাপনের ব্যবহার (Application of E.M.F. measurement)

গঠন

4.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

4.2 স্বল্প দ্রাব্যতাবিশিষ্ট লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয়

4.3 রাসায়নিক আসক্তি নির্ণয়

4.4 আয়নের যোজ্যতা নির্ণয়

4.5 ইলেকট্রোমেট্রিক টাইট্রেশন বা তড়িৎমিতিক অনুমাপন

4.6 দ্রবণের pH নির্ণয়

4.7 বিক্রিয়া তাপ নির্ণয়

4.8 রাসায়নিক সাম্য ধ্রুবক নির্ণয়

4.9 মুক্ত শক্তির পরিমাপন

4.10 তড়িচ্চালক বল পরিমাপনের দ্বারা আয়নের পরিবহনাঙ্ক নির্ণয়

4.11 লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা নির্ণয়

4.12 জলের আয়নীয় গুণফল (K_w) নির্ণয়

4.13 মৃদু অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয়

4.14 অ্যাক্টিভিটি নির্ণয় (Determination of Activities)

4.15 জটিল যৌগের গঠন নির্ণয়

4.16 অনুশীলনী

4.17 সারাংশ

4.18 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

4.19 উত্তরমালা

4.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা

পূর্ববর্তী এককে আপনারা গ্যাসচালীয় বা তড়িৎকোষ, তড়িচ্চালক বল এবং তৎসম্বন্ধীয় জ্ঞান আহরণ করেছেন। স্বাভাবিকভাবেই মনে হতে পারে যে, কোষের সাধারণ ব্যবহার তো আপনারা জানেন, কিন্তু এই

তড়িচ্চালক বল পরিমাপন বা পরীক্ষালব্ধ উপাত্ত কী কাজে লাগতে পারে, বর্তমান এককে আমরা সে বিষয়টিই আলোচন করব। শীর্ষক থেকে বোঝা যাচ্ছে যে আমরা তড়িচ্চালক বলের উপাত্তকে বিভিন্ন ভৌত রাসায়নিক প্রয়োজনে ব্যবহার করতে পারি। হাতে-কলমে উক্ত উপাত্তসমূহ প্রয়োগের বিভিন্ন দিক এই অধ্যায়ে উন্মোচিত হবে।

উদ্দেশ্য

এই অধ্যায়টি পাঠ, আলোচনা ও পুনরালোচনার মধ্যে দিয়ে আপনাদের কাছে স্পষ্ট হবে তড়িচ্চালক বল উপাত্ত প্রয়োগ করে কীভাবে :

- স্বল্প দ্রাব্যতাবিশিষ্ট লবণের দ্রাব্যতা (এবং স্বভাবতই দ্রাব্যতা-গুণফল) নির্ণয় করা সম্ভব।
- দ্রবণের কোনো বিশেষ আয়ণের রাসায়নিক আসক্তি নির্ণয় করা যায়।
- আয়ণের যোজ্যতা নির্ণীত হয়।
- তড়িৎমিতিক অনুমাপন ঘটানো হয়।
- দ্রবণের pH নির্ণয় করা যায়।
- বিক্রিয়া তাপ নির্ণয় করতে হয়।
- রাসায়নিক সাম্য ধ্রুবক নির্ণয় করা সম্ভব।
- মুক্ত শক্তির পরিমাপ করা যায়।
- লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণের মাত্রা কীভাবে নির্ণয় করা যায়।
- জলের আয়ণীয় গুণফল নির্ণীত হয়।
- মৃদু অম্লের বিয়োজন ধ্রুবক কীভাবে নির্ণীত হতে পারে।
- অ্যাক্টিভিটি কীভাবে নির্ণীত হয়।
- জটিল যৌগের গঠন নির্ণয় করা সম্ভব।

4.2 স্বল্প দ্রাব্যতাবিশিষ্ট লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয় (Determination of solubility of sparingly soluble salts)

সিলভার ক্লোরাইডের ন্যায় স্বল্প দ্রাব্যতাযুক্ত লবণের দ্রাব্যতা নিম্নলিখিতভাবে তড়িচ্চালক বল (e.m.f.) পরিমাপনের দ্বারা নির্ণয় করা যায়।

এই ধরনের কাজের জন্য ব্যবহৃত কোষটি হল

$$Ag \mid AgCl,\ 0{\cdot}01(N)KCl \parallel 0{\cdot}01(N)AgNO_3 \mid Ag$$

দুটি উলম্ব রেখা দ্বারা লবণ-সেতুটি নির্দেশিত হয়, এবং এটি অ্যামোনিয়াম নাইট্রেট (NH_4NO_3) এর সম্পৃক্ত দ্রবণ দ্বারা পূর্ণ করা থাকে। ওপরে বর্ণিত কোষটি আসলে একটি গাঢ়ত্ব কোষ এবং সিলভার ধাতুর সাপেক্ষে প্রত্যাবর্ত। এখানে ব্যবহৃত দুটি সিলভার তড়িৎদ্বারের একটি 0·01(N) KCl দ্রবণে এবং অপরটি 0·01 (N) $AgNO_3$ দ্রবণে ডোবানো থাকে। KCl-এর দ্রবণে একবিন্দু $AgNO_3$ যোগ করলে যে পরিমাণ AgCl উৎপন্ন হয় তাই দ্রবণটিকে সম্পৃক্ত করতে সাহায্য করে। KCl দ্রবণের পরিবাহিতা বাড়াতে সহায়তা করে।

একটি সিলভার তড়িৎদ্বার, 0·01 (N) Ag^+ আয়ণের দ্রবণে ডোবানো থাকে (Ag^+ আয়ণ $AgNO_3$ সম্পূর্ণ আয়নিত অবস্থায় উৎপন্ন হয়)। অপর সিলভার তড়িৎদ্বারটি অপেক্ষাকৃত কম ঘনত্বের অজানা Ag^+ আয়ণের দ্রবণে ডোবানো থাকে।

সুতরাং, কোষটির তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ হবে

$$E = \frac{0{\cdot}0591}{1}\log\frac{0{\cdot}01}{C}$$

[যেখানে C = AgCl থেকে উৎপন্ন Ag^+ আয়ণের গ্রাম- মোল/লিটার গাঢ়ত্ব]

এখন পোটেনশিওমিটার যন্ত্রের সাহায্যে পর্যবেক্ষণের দ্বারা সহজেই কোষের তড়িচ্চালক বলের মান (E) নির্ণয় করে ওপরের সমীকরণ থেকে 'C' গাঢ়ত্বের মান নির্ণয় করা যায়। যেহেতু Cl^- আয়ণের গাঢ়ত্ব 0·01 (N) এবং মনে করা যায় KCl দ্রবণ সম্পূর্ণ আয়নিত অবস্থায় থাকে, সেক্ষেত্রে AgCl-এর দ্রাব্যতা গুণফল (K_S) নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায়,

$$K_s = C \times 0{\cdot}01$$

সুতরাং, AgCl-এর দ্রাব্যতা (গ্রাম-মোল/লিটার) $= \sqrt{K_S}$

4.3 রাসায়নিক আসক্তি নির্ণয় (Determination of Chemical affinity)

সাধারণত রাসায়নিক আসক্তিকে বলা হয়, "একটি রাসায়নিক বিক্রিয়া থেকে সর্বোচ্চ পরিমাণ কার্য তখনই পাওয়া সম্ভব যখন বিক্রিয়াটি প্রত্যাবর্তী ও সমোষ্ণভাবে সংগঠিত হয়"। এটিকে কখনো কখনো মুক্ত শক্তি হিসাবেও বলা হয়। তাপগতীয়ভাবে প্রত্যাবর্ত কোষ তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্বারা সংগঠিত রাসায়নিক বিক্রিয়ার ফলে উদ্ভুত মুক্ত শক্তি বা রাসায়নিক আসক্তি নির্ণয়ের জন্য তড়িচ্চালক বলের পরিমাপন একটি নির্ভুল সুনির্দিষ্ট পদ্ধতি।

যদি একটি তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বলের মান E ভোল্ট হয়, তবে n ফ্যারাডে বিদ্যুৎ প্রবাহের জন্য কোষ দ্বারা কৃতকার্য nFE ভোল্ট কুলম্ব। একটি প্রত্যাবর্তী কোষে এই ধরনের কার্যকে সর্বোচ্চ কার্য (maximum work) হিসাবে চিহ্নিত করা হয়। যদিও তড়িৎকার্যের মধ্যে আয়তনের পরিবর্তনের দ্বারা

উদ্ভূত কোনো যান্ত্রিক কার্য থাকে না। বরঞ্চ এটিকে কোষ বিক্রিয়ার মুক্ত শক্তি পরিবর্তনের সমান ধরা হয়। সুতরাং, মুক্তশক্তির বৃদ্ধি কোনো প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে প্রত্যাবর্ত মোট কার্যের সঙ্গে সমান দেখানো যায়। সুতরাং, বলা যায়

$$-\Delta G = nFE$$

এখানে ঋণাত্মক চিহ্নের অর্থ যখন স্বতঃস্ফূর্ত বিক্রিয়া ঘটে তখন মুক্ত শক্তি হ্রাস ঘটে এবং তড়িচ্চালক বলের মান ধনাত্মক হয়।

সুতরাং, কেবলমাত্র একটি তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বল (e.m.f.)-এর মান পরিমাপন করে, আমরা সহজেই একটি কোষে সংগঠিত রাসায়নিক বিক্রিয়ার আসক্তি (chemical affinity) বা মুক্ত শক্তির পরিবর্তন পরিমাপ করতে পারি।

Knupffer এবং Bredig $TlCl + KCNS = TlCNS + KCl$ বিক্রিয়ায় রাসায়নিক আসক্তি নির্ণয় করেছিলেন।

এক্ষেত্রে ব্যবহৃত কোষটি নিম্নরূপ

Tl – Hg (পারদ সংকর)	KCN (aq) TlCNS দ্বারা সংপৃক্ত	KCl (aq) TlCl দ্বারা সংপৃক্ত	Tl – Hg (পারদ সংকর)

ওপরের বর্ণিত কোষের তড়িচ্চালক বলের মান বিভিন্ন তাপমাত্রায় নির্ণয় করা হয় এবং সেখান থেকে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন নির্ণয় করা হয়।

4.4 আয়ণের যোজ্যতা নির্ণয়

মাঝারি ধাতুর যোজ্যতা নিয়ে প্রথমে বিতর্ক ছিল। পরে 1898 খ্রিস্টাব্দে বিজ্ঞানী ওগ্ (Ogg) নিম্নলিখিত গাঢ়ত্ব কোষের তড়িচ্চালক বল পরিমাপনের দ্বারা সন্দেহ দূরীভূত করেন।

Hg | মারকিউরাস নাইট্রেট দ্রবণ (C_1) | মারকিউরাস নাইট্রেট দ্রবণ (C_2) | Hg

এই কোষের তড়িচ্চালক বল নিম্নলিখিতভাবে প্রকাশ করা যায় (25°C উষ্ণতায়)

$$E = \frac{0{\cdot}0591}{n} \log \frac{C_2}{C_1} \qquad \text{......(1)}$$

[যেখানে $n =$ মার্কারি আয়ণের যোজ্যতা।]

এখন সহজেই কোষের তড়িচ্চালক বলের মান পরিমাপন করে n-এর মান নির্ণয় করা যায়। এখন মারকিউরাস নাইট্রেট-এর দুই দ্রবণের গাঢ়ত্বের অনুপাত করে পাই 1 : 10। অর্থাৎ $\frac{C_2}{C_1} = 10$, তখন কোষের তড়িচ্চালক বলের মান হয় 0·0295 ভোল্ট। সুতরাং (1) নং সমীকরণে মান বসিয়ে আমরা

$n = 2$ পাই। সুতরাং, মারকিউরাস আয়ণকে প্রকাশ করা যায় Hg_2^{++}। এই পদ্ধতিতে টেলুরিয়াম ধাতুর যোজ্যতা পটাসিয়াম টেলুরাইড বা সোডিয়াম টেলুরাইড থেকে বের করা যায়।

4.5 ইলেকট্রোমেট্রিক টাইট্রেশন (Electrometric titration, তড়িৎমিতিক অনুমাপন)

দ্রবণের মধ্যে আয়ণের গাঢ়ত্বের ওপর তড়িৎদ্বারের তড়িচ্চালক বল (e.m.f.) নির্ভর করে। আয়ণীয় গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের জন্য তড়িৎদ্বারের বিভব পরিবর্তন হয়, যা পোটেনশিওমেট্রিক টাইট্রেশন-এর সাহায্যে নির্ণয় করা যায়। অ্যাসিড-ক্ষার অনুমাপন, রেডক্স অনুমাপন, অধঃক্ষেপন অনুমাপন ইত্যাদি বিক্রিয়ার গতি প্রকৃতি e.m.f. পদ্ধতির সাহায্যে নির্ণয় করা যায়।

(i) **অ্যাসিড-ক্ষার প্রশম অনুমাপন** : H^+ আয়ণের পরাবর্তী তড়িৎদ্বার এবং অন্য একটি নির্দেশ তড়িৎদ্বারের (reference electrode) সাহায্যে অ্যাসিড-ক্ষার অনুমাপন বিক্রিয়ার গতি লক্ষ্য করা যায়। ধরা যাক NaOH-এর সঙ্গে HCl-এর প্রশম বিক্রিয়া। নির্দিষ্ট আয়তনের অ্যাসিডের মধ্যে অল্প অল্প পরিমাণে ক্ষার যোগ করা হলে, দ্রবণের pH হবে

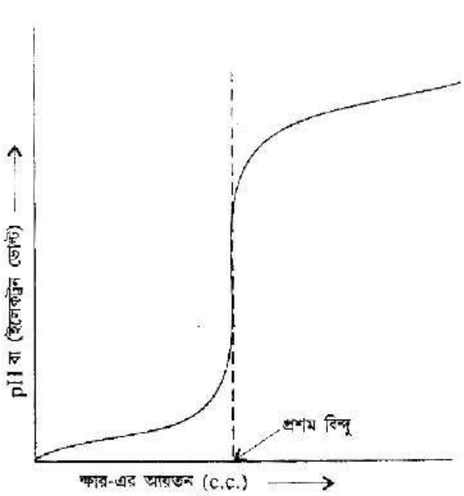
$$E = E^0 + 0{\cdot}0591\, pH$$

এই সমীকরণ অনুসারে পরিবর্তিত হয়।

প্রকৃতপক্ষে নির্দিষ্ট পরিমাণ অ্যাসিডের দ্রবণের মধ্যে প্রমাণ হাইড্রোজেন ইলেকট্রোড (অ্যানোড হিসাবে) এবং লবণ-সেতু-এর সাহায্যে ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার (ক্যাথোড হিসাবে) যুক্ত করা হয় এবং এই ব্যবস্থাটি পোটেনশিওমিটার যন্ত্রের সঙ্গে যুক্ত করা থাকে। এরপর অল্প অল্প পরিমাণে NaOH ব্যুরেট থেকে দ্রবণে যুক্ত করার পর দ্রবণের তড়িচ্চালক বল বা pH-এর মান নির্ণয় করা হয়। এরপর pH বা e.m.f. (তড়িচ্চালক বল)-এর সঙ্গে ক্ষারের লেখচিত্র অঙ্কন করা হয়।

প্রথমে দ্রবণের pH ধীর গতিতে বৃদ্ধি পায় এবং তুল্যাঙ্ক বিন্দুতে হঠাৎ বৃদ্ধি পায় চিত্র নং (4.1) অনুসারে। এরপর প্রশম বিন্দুর পর, ক্ষার যোগ করলে pH-এর মান আবার ধীরে ধীরে বৃদ্ধি পায়। লেখচিত্র থেকে প্রশম বিন্দুতে ক্ষারের আয়তন বের করা হয় এবং পরে তা থেকে $V_1S_1 = V_2S_2$ সমীকরণের সাহায্যে মাত্রা নির্ণয় করা হয়।

রঙিন দ্রবণের ক্ষেত্রে, সূচক পদ্ধতিতে অনুমাপন করা যায় না। কিন্তু পোটেনশিওমেট্রিক পদ্ধতিতে নির্ভুলভাবে করা যায়। মৃদু অ্যাসিড—মৃদু অ্যাসিড প্রশমের ক্ষেত্রেও তড়িৎমিতিক অনুমাপন নির্ভুলভাবে করা যায়।



চিত্র 4.1

(ii) **রেডক্স অনুমাপন** : তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িৎদ্বার বিক্রিয়াগুলি যেহেতু জারণ বা বিজারণ বিক্রিয়া, তাই তড়িৎদ্বার বিভবকে অনেক সময় রেডক্স বিভব (redox potential) বলা হয়। মনে করা যাক একটি তড়িৎদ্বারে নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটি সংঘটিত হয়

$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$$

সুতরাং, নার্নস্ট সমীকরণ অনুসারে বিজারণ তড়িৎদ্বার বিভব বা রেডক্স বিভব-এর মান হবে

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln \frac{a_M}{a_{M^{+n}}}$$

$$= E^0 + \frac{RT}{nF} ln \frac{a_{M^{+n}}}{a_M}$$

$$= E^0 + \frac{RT}{nF} ln\, a_{M^{n+}} \quad [\because \text{ কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভর } = 1]$$

ওপরের সমীকরণে 'a' পদগুলি নির্দেশিত পদার্থের সক্রিয় ভর প্রকাশ করে এবং E^0 = প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব।

রেডক্স বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে আয়নের গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের সঙ্গো দ্রবণের বিভবও পরিবর্তিত হয়। যেমন—মোর লবণের সঙ্গো $KMnO_4$ দ্রবণের বিক্রিয়াটি নিম্নরূপ

$$MnO_4^- + 5Fe^{+2} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$$

এখানে দ্রবণের মধ্যে দুটি রেডক্স তন্ত্র বর্তমান Fe^{+3}/Fe^{+2} এবং MnO_4^-/Mn^{+2} এদের মধ্যে যে কোনো একটি ব্যবহার করে অনুমাপনের কোনো এক স্তরে দ্রবণের তড়িচ্চালক বল (e.m.f.)-এর মান নির্ণয় করা যায়।

$$E = 0{\cdot}77 + \frac{0{\cdot}0591}{1} \log \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$$

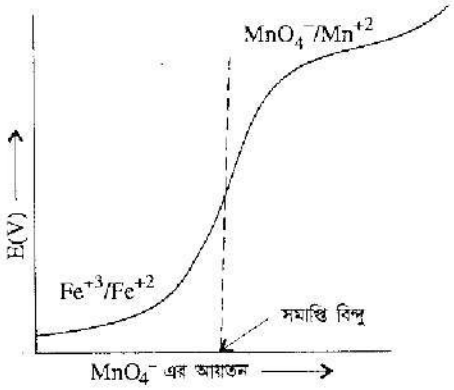
বা, $$E = 1{\cdot}52 + \frac{0{\cdot}0591}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{+2}]}$$

সাধারণভাবে, $a\,OX_1 + b\,Red \rightleftharpoons b\,OX_2 + a\,Red$

এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $E = \frac{bE^{0'} + aE^{0''}}{a + b}$

যেখানে $E^{0'}$ এবং $E^{0'}$ হলো যথাক্রমে জারক ও বিজারক (প্রমাণ) বিভব এবং 'a' ও 'b' হলো তাদের রাসায়নিক (Stoichiometric) অনুপাত।

নির্দিষ্ট আয়তন মোর দ্রবণের মধ্যে $KMnO_4$ দ্রবণ যোগ করে e.m.f. নির্ণয় করা হয়। পরে $KMnO_4$-মোর দ্রবণের অনুমাপন লেখচিত্র অঙ্কন করা হয় এবং ওই লেখচিত্র থেকে ব্যবহৃত ও প্রয়োজনীয় $KMnO_4$-এর আয়তন বের করা হয়। ফলে মোর লবণের দ্রবণ গাঢ়ত্ব স্বাভাবিক নিয়মে নির্ণয় করা যায় [চিত্র নং (4.2) অনুসারে]।



চিত্র 4.2 : পোটেনশিওমেট্রিক ট্রাইট্রেশন

অ্যাসিডযুক্ত $K_2Cr_2O_7$ দ্রবণের সঙ্গে মোর দ্রবণের অনুমাপনও একই পদ্ধতিতে করা যায়।

বিক্রিয়াটি হলো

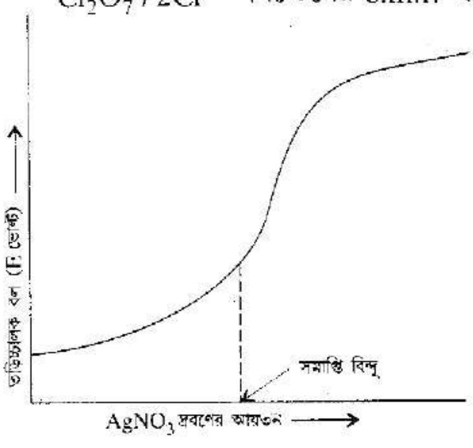
$$Cr_2O_7^{=} + 6Fe^{+2} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{+3} + 6Fe^{+3} + 7H_2O$$

$Cr_2O_7^{=}/2Cr^{+3}$ সিস্টেমের e.m.f. হলো

$$E = 1.33 + \frac{3.058}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{=}][H^+]^{14}}{[Cr^{+3}]^2}$$

এই বিক্রিয়ার e.m.f. দ্রবণের লঘুতাও pH-এর ওপর নির্ভরশীল। প্রকৃতপক্ষে দ্রবণের pH-কে নির্দিষ্টমানে রাখা হয়।

(iii) **অধঃক্ষেপন অনুমাপন :** উপযুক্ত তড়িৎদ্বার ব্যবহার করে পোটেনশিওমেট্রিক পদ্ধতিতে অধঃক্ষেপন বিক্রিয়ার, যেমন—NaCl বনাম $AgNO_3$ বিক্রিয়ার সমাপ্তি-ক্ষণ চিত্র নং (4.3) অনুসারে নির্ণয় করা যায়।



চিত্র 4.3

4.6 তড়িচ্চালক বল পরিমাপনের দ্বারা দ্রবণের pH নির্ণয়

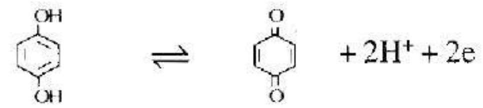
কোনো দ্রবণের pH বলতে বোঝায় H^+ আয়নের গাঢ়ত্বের ঋণাত্মক লগারিদম্ $\left(-\log C_{H^+}\right)$।

দ্রবণের pH নির্ণয় করার জন্য e.m.f. পদ্ধতিতে একটি উপযুক্ত ইলেকট্রোড নেওয়া হয় যা ওই দ্রবণে উপস্থিত H^+ গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভর করে। সাধারণত তিন ধরনের ইলেকট্রোড (তড়িৎদ্বার) ব্যবহার করা হয়—(1) হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার, (2) গ্লাস ইলেকট্রোড, (3) কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোড। প্রথমোক্ত দুই

ইলেকট্রোড ব্যবহার করে দ্রবণের pH নির্ণয় পদ্ধতি একক 3-এ আলোচনা করা হয়েছে। এখন কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোড ব্যবহার করে দ্রবণের pH নির্ণয় (e.m.f. পদ্ধতিতে) নিয়ে আলোচনা করা হবে।

বিজ্ঞানী বিলম্যান 1921 খ্রিস্টাব্দে এই ইলেকট্রোডটি ব্যবহার করেন। এই ইলেকট্রোডে নিম্নবর্ণিত তত্ত্ব ব্যবহৃত হয়।

এখন অ্যাসিড দ্রবণে কুইনোন (Q) থেকে হাইড্রোকুইনোনের রেডক্স হলো। প্রত্যাবর্তী বিক্রিয়াটি হলো :



(H_2Q) (Q)

হাইড্রোকুইনোন কুইনোন

এখন এই ধরনের প্রত্যাবর্তী রেডক্স তন্ত্রে (হাইড্রোকুইনোন/কুইনোন), একটি নিষ্ক্রিয় তড়িৎদ্বার (Inert electrode), Pt ডোবানো হলে তন্ত্রের তড়িৎদ্বার বিভব নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_Q \times a_{H^+}^2}{a_{H_2Q}}$$

$$= E^0 - \frac{RT}{2F} ln \frac{a_Q}{a_{H_2Q}} - \frac{RT}{F} ln a_{H^+}$$

যেখানে a_Q, a_{H_2Q} এবং a_{H^+} যথাক্রমে কুইনোন, হাইড্রোকুইনোন এবং হাইড্রোজেন-এর সক্রিয় ভর (activity) নির্দেশ করে। E^0 প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব নির্দেশ করে।

যদি কুইনোন এবং হাইড্রোকুইনোন একই আণব পরিমাণে (equimolecular amount) তন্ত্রে উপস্থিত থাকে তবে তাদের সক্রিয় ভর-এর অনুপাত $\left(a_Q / a_{H_2Q}\right)$ এক একক হিসাবে ধরা হয়। তখন তড়িৎদ্বার বিভব-এর মান

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln a_{H^+}$$

25°C উষ্ণতায়,

$$E = E^0 - 0{\cdot}059 \log a_{H^+} \quad ......(1) \quad [\because a = c \times \gamma \text{ লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে } a = c, \gamma = 1]$$

কুইনহাইড্রোন (HQ) থেকে সমপরিমাণ কুইনোন (Q) এবং হাইড্রোকুইনোন (H_2Q) উৎপন্ন হয়। এটি অল্প পরিমাণ জলে দ্রাব্য নিম্নলিখিত বিক্রিয়া ঘটায়

$$C_6H_4O_2 . C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$$

কুইনহাইড্রোন　　　　　কুইনোন　　হাইড্রোকুইনোন

(Q)

যে সমস্ত দ্রবণের pH-এর মাত্রা (range)-তে কুইনহাইড্রোন সুস্থিত হয় সমীকরণ (1) অনুসারে দ্রবণের pH নির্ণয় করা হয়।

একটি আণব হাইড্রোজেন ইলেকট্রোডের সাপেক্ষে কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোডের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব (E^0) নির্ণয় করা হয়। (জারণ) এবং এর মান 18°C উষ্ণতায় (–0·704 ভোল্ট) এবং 25°C উষ্ণতায় – 0·6994 ভোল্ট (জারণ)।

কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোড গঠন করা খুবই সহজ। সাধারণ যে দ্রবণের pH নির্ণয় করা হয়, সেখানে এক চিমটে কুইনহাইড্রোন (1 গ্রাম/100 মিলি দ্রবণে) যোগ করে একটি Pt তড়িৎদ্বার ডোবানো হয়। প্লাটিনাম তার তড়িৎ সংযোগের কাজ করে।

কোনো দ্রবণের pH নির্ণয়ের জন্য একটি কুইনহাইড্রোন তড়িৎদ্বারকে সংম্পৃক্ত ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার-এর সঙ্গে যুক্ত করে নিম্নলিখিত রাসায়নিক তড়িৎ কোষ নির্মাণ করা হয়

$$Hg|Hg_2Cl_2\,(s), KCl\,(\text{প্রমাণ দ্রবণ})\|H^+(a = \text{অজানা}), QH|Pt$$

মনে করলাম, ওপরের কোষের তড়িচ্চালক বল E_{obs} এবং এটি পর্যবেক্ষণ দ্বারা পরিমাপ করা যায়।

$$E_{obs} = E_{cal(\text{প্রমাণ})} - E_{QH}$$

$$= E_{cal(\text{প্রমাণ})} - (E^0 + 0{\cdot}0591pH)$$ [সমীকরণ (1) হতে E_{QH}-এর মান বসিয়ে]

∴ 25°C উষ্ণতায়

$$pH = \frac{0{\cdot}6994 - 0{\cdot}2415 - E_{obs}}{0{\cdot}0591}$$

[যেখানে 25°C উষ্ণতায় প্রমাণ ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার বিভব

$$E_{cal\,(\text{প্রমাণ})/\text{বিজারণ}} = 0{\cdot}2415$$

$$E^0_{H^+}, Q/Q_{H_2\ \text{বিজারণ}} = 0{\cdot}6994]$$

কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোডের বিশেষ কতকগুলি অসুবিধা আছে। যেমন—ক্ষারীয় মাধ্যমে $a_Q / a_{H_2Q} \neq 1$ হওয়ায় এটি ব্যবহার করা যায় না। আবার প্রোটিন-এর উপস্থিতিতে এই ইলেকট্রোড ব্যবহার করা যায় না।

4.7 বিক্রিয়া-তাপ নির্ণয়

তড়িচ্চালক বল-এর বৃদ্ধিতে মুক্ত শক্তির হ্রাসে এবং বিক্রিয়াজাত তাপ পরিবর্তনের সম্পর্ক থেকে বলা যায়

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

যেখানে E = তড়িচ্চালক বল ;

ΔH = কোষ বিক্রিয়ার তাপ-পরিবর্তন

$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ = উষ্ণতা গুণাঙ্ক ;

F = ফ্যারাডে ;

n = কোষ বিক্রিয়ার সঙ্গে জড়িত ইলেকট্রন সংখ্যা

এখন যদি এমন একটি প্রত্যাবর্ত কোষ গঠন করা যায়, যে তবে কোষটি ক্রিয়াশীল হলে কোষ বিক্রিয়ার জন্য তাপের পরিবর্তন ΔH দ্বারা সূচিত হবে। সেক্ষেত্রে ওই কোষ মধ্যস্থ বিক্রিয়ার জন্য তাপের পরিবর্তন ΔH, সহজেই কোষের তড়িচ্চালক বল (E) এবং উষ্ণতা গুণাঙ্ক $\left(\frac{dE}{dT}\right)_p$ পরিমাপের দ্বারা পরিমাপ করা যায়। বিভিন্ন তাপমাত্রায় কোষটির তড়িচ্চালক বল (E) পৃথক পৃথকভাবে পরিমাপ করা হয় এবং সেখান থেকে একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় $\frac{dE}{dT}$-এর মান নির্ণয় করা হয়।

এক্ষেত্রে ΔH পরিমাপের সুবেদিতা নির্ভর করে গৃহীত কোষটি কতটা সার্থকভাবে প্রত্যাবর্তী রূপে কাজ করে বা কতটা নির্ভুলভাবে E এবং $\frac{dE}{dT}$ পরিমাপ করা হয়েছে তার ওপর। অনেকক্ষেত্রে দেখা গেছে, ক্যালোরিমিতিক পদ্ধতির চেয়ে এই পদ্ধতিতে পরিমেয় কোষ বিক্রিয়ার তাপের পরিবর্তন (ΔH) অনেক নির্ভুল।

AgBr-এর অধঃক্ষেপন তাপ ওপরের পদ্ধতিতে, নীচের কোষের E (তড়িচ্চালক বল) এবং $\frac{dE}{dT}$ (উষ্ণতা গুণাঙ্ক) পরিমাপ করে নির্ভুলভাবে গণনা করা যায়। ব্যবহৃত কোষটি হল :

$$Ag \mid AgBr(s), KBr\ (0{\cdot}1\ N) \parallel AgNO_2(0{\cdot}1\ N) \mid Ag$$

4.8 রাসায়নিক সাম্যধ্রুবক নির্ণয়

আগের এককে আপনারা দেখেছেন, তড়িৎকোষ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক এবং মুক্তশক্তির পরিবর্তন প্রমাণ অবস্থায়

$nFE^0 = RT\,ln K_{eq}$ যেখানে E_{eq} = কোষ বিক্রিয়ার সাম্য ধ্রুবক

E^0 = কোষের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব

F = ফ্যারাডে = 96500 কুলম্ব

R = গ্যাস ধ্রুবক

T = উষ্ণতা

n = কোষ বিক্রিয়ায় জড়িত ইলেকট্রন সংখ্যা।

বা, $$E^0 = \frac{RT}{nF} ln K_{eq}$$

এখন সাম্যধ্রুবক নির্ণয়ের জন্য নিম্নলিখিত রাসায়নিক কোষটি ধরা হল :

$$Zn \mid ZnSO_4(aq) \parallel CuSO_4(aq) \mid Cu$$

এখন কোষটি থেকে দুই ফ্যারাডে তড়িৎশক্তি প্রবাহিত হতে নিম্নলিখিত কোষ বিক্রিয়া সংঘটিত হয়

$$Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$$

যদি কোষের প্রমাণ তড়িচ্চালক বল E^0 দ্বারা সূচিত হয়, তবে বলা যায়

$$E^0_{Zn,Cu} = \frac{RT}{2F} ln \frac{a_{Zn^{+2}} \times a_{Cu}}{a_{Zn} \times a_{Cu^{+2}}}$$

যদি প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার-এর সাপেক্ষে জিঙ্ক এবং কপার ধাতুর প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব $E^0_{Zn,Zn^{+2}}$ এবং $E^0_{Cu,Cu^{+2}}$ হয়, তখন কোষটির প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব $E^0_{Zn,Cu}$ আসলে জিঙ্ক এবং কপার ধাতুর প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভবের অন্তরফল হিসাবে প্রকাশ করা যায়।

$$E^0_{Zn,Cu} = E^0_{Zn,Zn^{+2}} - E^0_{Cu,Cu^{+2}}$$

$$= \frac{RT}{2F} ln \left(\frac{a_{Zn^{+2}} \times a_{Cu}}{a_{Cu^{+2}} \times a_{Zn}} \right)$$

তাড়িৎ-রাসায়নিক শ্রেণি থেকে আমরা জানি

$E^0_{Zn,Zn^{+2}} = 0{\cdot}761$ ভোল্ট এবং $E^0_{Cu,Cu^{+2}} = -0{\cdot}340$

$\therefore 0{\cdot}761 - (-0{\cdot}340) = \frac{RT}{2F} ln \left(\frac{a_{Zn^{+2}} \times a_{Cu}}{a_{Cu^{+2}} \times a_{Zn}} \right)$ 25°C উষ্ণতায়

বা, $1{\cdot}101 = \frac{0{\cdot}0591}{2}\log\left(\frac{a_{Zn^{+2}} \times a_{Cu}}{a_{Cu^{+2}} \times a_{Zn}}\right)$

বা, $\left(\frac{a_{Zn^{+2}} \times a_{Cu}}{a_{Cu^{+2}} \times a_{Zn}}\right) = 1{\cdot}71 \times 10^{37}$

বা, $K_{eq} = 1{\cdot}71 \times 10^{37}$

সুতরাং, এক্ষেত্রে K_{eq} কোষ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক এবং এটি e.m.f. পরিমাপনের দ্বারা সহজেই নির্ণয় করা যায়।

4.9 মুক্তশক্তির পরিমাপন

তাড়িৎ-রাসায়নিক কোষের তড়িচ্চালক বল (e.m.f.) পরিমাপনের দ্বারা কোষে সংঘটিত বিক্রিয়ার মুক্তশক্তির পরিমাপ নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে করা যায়

$$-\Delta G^0 = nFE^0$$

যেখানে $-\Delta G^0$ = প্রমাণ মুক্তশক্তির হ্রাস, E^0 = প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব, F = ফ্যারাডে, n = কোষ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী ইলেকট্রন সংখ্যা।

আবার আমরা জানি, কার্যরত অবস্থায় কোনো গ্যালভানীয় কোষের মুক্তশক্তির হ্রাস ভ্যান্টহফ সমোষ্ণ সমীকরণ দিয়ে প্রকাশ করা যায়।

$$-\Delta G^0 = RTlnK_{eq} - RTln\left(\frac{Product}{Reactant}\right)$$

এখন যদি বিক্রিয়ক এবং উৎপাদিত পদার্থগুলি প্রমাণ অবস্থায় থাকে, অর্থাৎ একক অ্যাক্টিভিটিতে থাকে তখন ওপরের সমীকরণটিকে লেখা যায়

$$-\Delta G^0 = RTlnK_{eq}$$

সুতরাং, তড়িচ্চালক বল পরিমাপনের দ্বারা সহজেই কোষ বিক্রিয়ার মুক্তশক্তির পরিবর্তন পরিমাপ করা যায়।

4.10 তড়িচ্চালক বল পরিমাপনের দ্বারা আয়ণের পরিবহনাঙ্ক নির্ণয়

বিজ্ঞানী হেলমোজ আয়ণের পরিবহনাঙ্ক নির্ণয়ের জন্য তড়িচ্চালক বল পরিমাপনের সাহায্য নিয়েছিলেন। আপনারা জেনে গেছেন তরল সংযোগ বিভবহীন গাঢ়ত্ব কোষের তড়িচ্চালক বলের মান নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়।

$$E = \pm \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{Z \pm F} ln \frac{a_2}{a_1} \quad ...... (1)$$

যেখানে ν = মোট আয়ণের সংখ্যা, ν_+ = ধনাত্মক আয়ণের সংখ্যা, ν_- = ঋণাত্মক আয়ণের সংখ্যা এবং Z_+ ও Z_- যথাক্রমে ধনাত্মক এবং ঋণাত্মক আয়ণের যোজ্যতা (তড়িৎদ্বার প্রত্যাবর্তী হিসাবে)।

আবার সংযোগ বিভবযুক্ত গাঢ়ত্ব কোষের তড়িৎদ্বার বিভব নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে প্রকাশ করা যায়।

অ্যানায়ণ প্রত্যাবর্তী গাঢ়ত্ব কোষের তড়িৎদ্বার বিভব

$$E_{ta} = t_a \frac{\nu}{\nu_{\pm} Z_{\pm}} \cdot \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1} \quad ...... (2)$$

ক্যাটায়ণ প্রত্যাবর্তী গাঢ়ত্ব কোষের তড়িৎদ্বার বিভব

$$E_{tc} = t_c \frac{\nu}{\nu_{\pm} Z_{\pm}} \cdot \frac{RT}{F} ln \frac{a_2}{a_1} \quad ...... (3)$$

এখন (2) নং সমীকরণকে (1) নং সমীকরণ দ্বারা ভাগ করে পাই

$$\frac{E_{ta}}{E} = t_a$$

অনুরূপে (3) নং সমীকরণকে (1) নং সমীকরণ দ্বারা ভাগ করে পাই

$$\frac{E_{tc}}{E} = t_c$$

যেখানে t_a, t_c যথাক্রমে অ্যানায়ণ ও ক্যাটায়ণের পরিবহনাঙ্ক নির্দেশ করে।

ওপরের বর্ণিত পদ্ধতির প্রয়োগ এখন নিচের বর্ণিত কোষ দুটি দিয়ে করা যাবে।

(i) **তরল সংযোগ বিভব ছাড়া কোষটি হল**

$$Ag \mid AgCl\ (s), LiCl(c_1) \vdots LiHgx\ LiCl(c_2)\ AgCl(s) \mid Ag$$

(ii) **তরল সংযোগ বিভবযুক্ত কোষটি হল**

$$Ag \mid AgCl\ (s), LiCl(c_1) \vdots LiCl(c_2)\ HgCl(s) \mid Ag$$

এখন দুটি কোষের তড়িচ্চালক বলের অনুপাত থেকে লিথিয়াম আয়ণের (Li^+) পরিবহনাঙ্ক $\left(t_{Li^+}\right)$ নির্ণয় করা হয়।

$$\frac{E_t}{E} = t_{Li^+} \quad ...... (4)$$

প্রান্তদেশীয় তড়িৎদ্বারগুলি $Ag \mid AgCl\,(s)\,LiCl$, ক্লোরাইড আয়নের সঙ্গে প্রত্যাবর্তী। E_l = তরল সংযোগ বিভবযুক্ত কোষের তড়িচ্চালক বল, E = তরল সংযোগ বিভব ছাড়া কোষের তড়িচ্চালক বল।

সুতরাং, আমরা দেখলাম সমীকরণ (4) ব্যবহার করে সহজেই Li^+ আয়নের পরিবহনাঙ্ক নির্ণয় করা যায়।

4.11 লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা নির্ণয়

লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা নির্ণয়ের জন্য তড়িচ্চালক বলের পরিমাপন একটি উল্লেখযোগ্য উত্তম পদ্ধতি। এটি নির্ণয়ের জন্য নিম্নলিখিতভাবে কোষটি গঠন করা হয়।

$$Pt : H_2\,(1\,atm) \;\Big|\; \begin{matrix}\text{লবণের দ্রবণ} \\ (\text{ধরলাম } NH_4Cl)\end{matrix} \;\Big\|\; KCl\,(\text{সংপৃক্ত দ্রবণ}),\; Hg_2Cl_2\,(s) \;\Big|\, Hg$$

এই ধরনের কোষের তড়িচ্চালক বলের সমীকরণটি হল

$$E = E_{\text{ক্যালোমেল (সংপৃক্ত)}} - 0{\cdot}0591 \log [H^+] \qquad \ldots\ldots (1)$$

ওপরের সমীকরণ থেকে বলা যায়, কোষের তড়িচ্চালক বল (E) পরিমাপ করলে দ্রবণের H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব পরিমাপ করা সম্ভব। আবার H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব জানা গেলে লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা নির্ণয় করা সম্ভব। কারণ দ্রবণের H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব, লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা সূচিত করে।

মনে করলাম, 1 গ্রাম-মোল NH_4Cl লবণ 'v' লিটার জলে দ্রবীভূত রাখা আছে। যদি 'x' লবণটির আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা হয়, তখন যদি K আর্দ্রবিশ্লেষণ ধ্রুবক হয়, তবে বিক্রিয়াটি হবে

$$NH_4Cl + H_2O \rightarrow NH_4OH + H^+ + Cl^-$$

$$\therefore \text{ আর্দ্রবিশ্লেষণ ধ্রুবক } K = \frac{x^2}{(1-x)v} \qquad \ldots\ldots (2)$$

এখন ধরা গেল, হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত, সুতরাং দ্রবণে H^+ আয়নের গাঢ়ত্ব হবে $\frac{x}{v}$

$$\therefore [H^+] = \frac{x}{v} \qquad \ldots\ldots (3)$$

এখন (3) নং সমীকরণের মান (1) নং সমীকরণে বসিয়ে পাই

$$E = E_{\text{ক্যালোমেল সম্পৃক্ত}} - 0{\cdot}0591 \log \frac{x}{v}$$

$$= -0{\cdot}2415 - 0{\cdot}0591 \log \frac{x}{v} \qquad \ldots\ldots (4)$$

এখন সমীকরণ (4) নং থেকে বলা যায়, যদি পরীক্ষা দ্বারা কোষের তড়িচ্চালক বল (E) পরিমাপ করা যায়, তখন $\frac{x}{v}$-এর মান নির্ণয় করা যাবে। সেখান থেকে যে কোনো লঘুতায় (ধরা যাক v) লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা নির্ণয় করা যাবে।

4.12 জলের আয়ণীয় গুণফল (K_w) নির্ণয়

জলের আয়ণীয় গুণফল নির্ণয়ের জন্য নিম্নোক্ত কোষ ব্যবহার করা হয়

$$Pt, H_2\,(1\text{ atm})\,|\,NaOH\,(m_1);\,NaCl\,(m_2);\,AgCl\,(s)\,|\,Ag$$

এই কোষের তড়িচ্চালক বলের সমীকরণটি হল

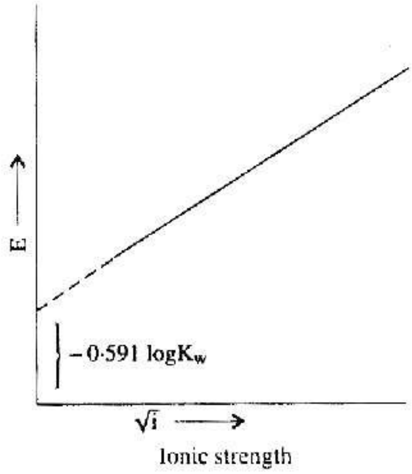
$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln a_{H^+} \times a_{Cl^-}$$

আবার আমরা জানি, $a_{H^+} \times a_{OH^-} = K_w$ (জলের আয়ণীয় গুণফল)

$$\text{বা, } a_{H^+} = \frac{K_w}{a_{OH^-}}$$

$$\therefore E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{Cl^-} \times K_w}{a_{OH^-}} \quad ......(1)$$

এখন অ্যাক্টিভিটিকে, মোলালিটি এবং অ্যাক্টিভিটি সহগাঙ্কের গুণফল হিসাবে প্রকাশ করে এবং 25°C উষ্ণতায় কোষের প্রমাণ তড়িচ্চালক বলের মান 0·222 ভোল্ট হিসাবে (1) নং সমীকরণে বসিয়ে পাই,



চিত্র 4.4

$$E = 0{\cdot}2222 - 0{\cdot}0591 \log \frac{m_{Cl^-}.f_{Cl^-}}{m_{OH^-}.f_{OH^-}}.K_w$$

$$= 0{\cdot}2222 - 0{\cdot}0591 \log \frac{m_{Cl^-}}{m_{OH^-}} - 0{\cdot}0591 \log \frac{f_{Cl^-}}{f_{OH^-}} - 0{\cdot}0591 K_w$$

$$= 0{\cdot}2222 - 0{\cdot}0591 \log \frac{m_2}{m_1} - 0{\cdot}0591 \log \frac{f_{Cl^-}}{f_{OH^-}} - 0{\cdot}0591 K_w$$

অসীম লঘুতায় অ্যাক্টিভিটি সহগ (f)-এর মান এক একক হয়।

এখন ওপরের সমীকরণের বাম দিক অর্থাৎ E-এর সঙ্গে আয়নীয় শক্তির (Ionic strength)-এর লেখচিত্র, চিত্র নং (4.4) অনুসারে গঠন করলে একটি সরল রেখার সমীকরণ পাওয়া যায় এবং ছেদিতাংশ (Intercept) $- 0{\cdot}0591 \log K_w$-এর সঙ্গে সমান হয় এবং 25°C উষ্ণতায় K_w-এর মান $1{\cdot}004 \times 10^{-14}$ -এর সমান হয়।

4.13 মৃদু অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয়

1928 খ্রিস্টাব্দে বিজ্ঞানী হারনেড (Harned) এবং তাঁর সহযোগীরা মৃদু অ্যাসিড এবং ক্ষারের বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয়ের জন্য একটি পদ্ধতি উদ্ভাবন করেন। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, অ্যাসিটিক অ্যাসিড (CH_3COOH বা HAC)-এর বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয়ের জন্য নিম্নোক্ত কোষ গঠন করা হয়।

$$H_2\ (1\ atm)\,|\,HAC\ (c_1),\ NaAC\ (c_2),\ NaCl\ (c_3), AgCl\ (s)\,|\,Ag$$

এই কোষের কোষ বিক্রিয়াটি হল

$$\tfrac{1}{2}H_2 + AgCl(s) \rightarrow Ag + HCl$$

এই কোষের তড়িচ্চালক বলের সমীকরণটি হল

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl}$$

$$\text{বা}\quad E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \times a_{Cl^-} \qquad \ldots\ldots (1)$$

যেখানে একই ধরনের ব্যবহৃত তড়িৎদ্বারের প্রমাণ তড়িচ্চালক বল E^0 এবং এই তড়িৎদ্বার দুটি একটি একক অ্যাক্টিভিটির HCl দ্রবণে ডোবানো থাকে এবং এই প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব নিম্নোক্ত কোষ ব্যবহার করে পরিমাপ করা যায়।

$$H_2(1\ atm)\,|\,HCl\,|\,(C), AgCl\ (s)\,|\,Ag$$

এই কোষের E^0-এর মান 25°C উষ্ণতায় হয় 0·22239 ভোল্ট।

এখন অ্যাসিটিক অ্যাসিড ($CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$) -এর বিয়োজন ধ্রুবক Ka নিম্নোক্তভাবে প্রকাশ করা যায়

$$Ka = \frac{a_{CH_3COO^-} \times a_{H^+}}{a_{CH_3COOH}}$$

$$\text{বা,}\quad Ka = \frac{a_{AC^-} \times a_{H^+}}{a_{HAC}} \qquad \ldots\ldots (2)$$

$$\therefore \quad a_{H^+} = \frac{Ka \times a_{HAC}}{a_{AC^-}} \qquad ......(3)$$

এখন (3) নং সমীকরণকে (1) নং সমীকরণে বসিয়ে পাই

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{Ka \times a_{HAC}}{a_{AC^-}} \times a_{Cl^-}$$

$$\text{বা,} \quad E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{a_{HAC} \times a_{Cl^-}}{a_{AC^-}} - \frac{RT}{F} ln Ka \qquad ......(4)$$

কিন্তু আমরা জানি,

a = অ্যাক্টিভিটি = অ্যাক্টিভিটি গুণাঙ্ক × গাঢ়ত্ব

বা, $a = \gamma \times c$

সুতরাং বলা যায়, $a_{HAC} = \gamma_{HAC} \times C_{HAC}$ ......(5)

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} \times C_{Cl^-} \qquad ......(6)$$

$$a_{AC^-} = \gamma_{AC^-} \times C_{AC^-} \qquad ......(7)$$

এখন সমীকরণ (5), (6), এবং (7)-এর মান সমীকরণ (4)-এ বসিয়ে আমরা পাই,

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{(\gamma_{HAC} \times C_{HAC})(\gamma_{Cl^-} \times C_{Cl^-})}{(\gamma_{AC^-} \times C_{AC^-})} - \frac{RT}{F} ln Ka$$

$$\text{বা,} \quad E = E^0 - \frac{RT}{F} ln \frac{(C_{HAC} \times C_{Cl^-})}{C_{AC^-}} - \frac{RT}{F} ln \frac{\gamma_{HAC} \times \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{AC^-}} - \frac{RT}{F} ln Ka \qquad ......(8)$$

এখন 25°C উষ্ণতায় সমীকরণ (8) থেকে লেখা যায়

$$\frac{E - E^0}{0.0591} + \log \frac{C_{HAC} \times C_{Cl^-}}{C_{AC^-}} = -\log \frac{\gamma_{HAC} \times \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{AC^-}} - \log Ka \qquad ......(9)$$

এখন দ্রবণের অতি লঘুতায়, অ্যাক্টিভিটি সহগের মান প্রায় একক হয়ে যায়। সুতরাং, বলা যায়

$\frac{\gamma_{HAC} \times \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{AC^-}} = 1$ এবং $\log \frac{\gamma_{HAC} \times \gamma_{Cl^-}}{\gamma_{AC^-}} = 0$

সুতরাং, এক্ষেত্রে (9) নং সমীকরণটিকে লেখা যায়

$$\frac{E-E^0}{0.0591}+\log\frac{C_{HAC}\times\gamma_{Cl^-}}{C_{AC}}=-\log Ka \qquad \text{...... (10)}$$

এখন আমরা E^0-এর মান জানি এবং অ্যাসিটিক অ্যাসিডের বিভিন্ন গাঢ়ত্বে এবং সোডিয়াম লবণ ও ক্লোরাইডের বিভিন্ন গাঢ়ত্বে E-এর মান পরিমাপের দ্বারা (10) নং সমীকরণের বাম দিকে রাশিমালায় মান নির্ধারণ করে Ka এর মান সহজেই বের করা যায়।

4.14 অ্যাক্টিভিটি নির্ণয় (Determination of Activities)

অ্যাক্টিভিটি নির্ণয়ের জন্য নিম্নোক্ত ধরনের কোষ গঠন করা হয়

$$H_2(1\text{ atm})\,|\,HCl(m), AgCl(S)\,|\,Ag$$

এখন কোষ থেকে এক ফ্যারাডে তড়িৎশক্তি প্রবাহিত হলে, নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়া সংগঠিত হয়।

$$\tfrac{1}{2}H_2(1\text{ atm})+AgCl\ (s)\rightarrow HCl(m)+Ag$$

এখন যদি ওপরের মতো দুটি কোষ যথাক্রমে HCl-এর গাঢ়ত্ব C_1 এবং C_2 রক্ষিত থাকে এবং তাদের তড়িচ্চালক বল যথাক্রমে E_1 এবং E_2 হয়, আর তাদের যদি পরস্পর বিপরীতমুখীভাবে যুক্ত করা হয়, তখন নব গঠিত কোষটির তড়িচ্চালক বলের মান (E) হবে E_1-E_2।

অতএব দুটি কোষের বিপরীতমুখী সমবায়ে গঠিত কোষটি হবে

$$H_2(1\text{ atm})\,|\,HCl(m)HgCl\ (s)\,|\,Ag\,|\,AgCl(s).\ HCl(m_2)\,|\,H_2(1\text{ atm})$$

এবং গাঢ়ত্ব কোষের তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ অনুসারে আমরা লিখতে পারি

$$E=E_1-E_2=\frac{2RT}{F}\log\frac{a_2}{a_1}\ \text{(যেহেতু}\ \ \nu=2,\ \nu_+=1\ \text{এবং}\ \ Z=1) \qquad \text{...... (1)}$$

এখন যদি প্রথম কোষটির HCl-এর অ্যাক্টিভিটি একক ধরা হয়, তখন অর্ধকোষের তড়িচ্চালক বলের মান E^0 হবে।

সুতরাং, ওপরের কোষের প্রকৃত তড়িচ্চালক বলের মান হবে

$$E_2=E^0-\frac{2RT}{F}\log a_2 \qquad \text{...... (2)}$$

কিন্তু 25°C উষ্ণতায় আমরা জানি, $\frac{2RT}{F}=0.1183$

সুতরাং (2) নং সমীকরণ থেকে দেখা যায়

$$E^0 - E_2 = 0.1183 \log a_2 \qquad \text{...... (3)}$$

এখন যদি আমরা $0{\cdot}1183 \log m$ পদটি সমীকরণ (3)-এর উভয় দিক থেকে বিয়োগ করি, তবে নতুন সমীকরণটি হবে

$$E^0 - (E_2 + 0{\cdot}1183 \log m) = 0{\cdot}1183 \log a_2 - 0{\cdot}1183 \log m$$

$$= 0{\cdot}1183 \log {}^{a_2}\!/_m$$

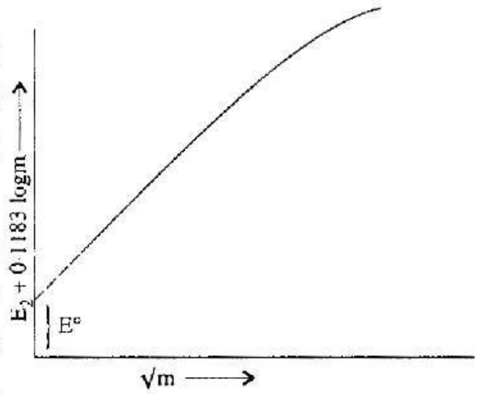
$$= 0{\cdot}1183 \log f$$

বা, $E_2 + 0{\cdot}1183 \log m - E^0 = -0{\cdot}1183 \log f \qquad \text{...... (4)}$

এখন অসীম লঘুতায় $f = 1$ এবং $\log f = 0$। সুতরাং (4) নং সমীকরণকে লেখা যায়

$$E^0 = E_2 + 0{\cdot}1183 \log m \qquad \text{...... (5)}$$

এখন যদি $(E_2 + 0{\cdot}1183 \log m)$-কে ভুজ $\sqrt{m}$ (গাঢ়ত্বের অপেক্ষক)-কে কোটি ধরে লেখচিত্র অঙ্কন করা যায়, তবে তা চিত্র নং (4.5)-এর মতো হবে এবং লেখচিত্রকে $m = 0$-কে আলাদা বর্ধিত (extra plot) করে x- অক্ষের ছেদ বিন্দু থেকে E^0 এর মান বের করা হয়।



চিত্র 4.5 : অ্যাক্টিভিটি সহগাঙ্ক নির্ণয়

ওপরের পদ্ধতিতে বের করা E^0-এর মান খুব সঠিক হয় না। এক্ষেত্রে E^0-এর মান Hitchcock- এর উদ্ভাবিত পদ্ধতিতে বের করা হয়। একটি ইউনি-ইউনিভ্যালেন্ট তড়িৎবিশ্লেষ্যের অ্যাক্টিভিটি সহগ (activity coefficient) নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে প্রকাশ করা হয়

$$-\log f = 0.5\sqrt{(m)} - \beta m \qquad \text{...... (6)}$$

যেখানে β একটি ধ্রুবক। এখন (6) নং সমীকরণকে (4) নং সমীকরণে বসিয়ে পাই

$$E_2 + 0{\cdot}1183 \log m - E^0 = +0{\cdot}1183(0{\cdot}5\sqrt{m} - \beta m)$$

বা $E_2 + 0{\cdot}1183 \log m - E^0 = +\,0{\cdot}0591\sqrt{m} - 0{\cdot}1183\beta m$

বা, $E_2 + 0{\cdot}1183 \log m - 0{\cdot}0591\sqrt{m} = E^0 - 0{\cdot}1183\beta m \qquad \text{...... (7)}$

এখন যদি $(E_2 + 0{\cdot}1183 \log m - 0{\cdot}0591\sqrt{m})$ -এর মান m সাপেক্ষে লেখচিত্রে বসানো হলে, যে লেখটি (curve) পাওয়া যায়, সেটিকে আলাদা বর্ধিত (extraplot) করে x অক্ষের ছেদবিন্দুতে $(m = 0)$ তে E^0-এর মান পাওয়া যায়। সাধারণত এর মান $0{\cdot}2224 \pm 0{\cdot}0001$ ভোল্ট হয়। যদি এই মান সমীকরণ (7) নং সমীকরণে বসাই

$$E_2 + 0{\cdot}1183 \log m - (0{\cdot}2224 \pm 0{\cdot}0001) = -0{\cdot}1183 \log f$$

$$= -0{\cdot}1183(\log a_2 - \log m)$$

এতে ওপরের পদ্ধতিতে তড়িৎকোষটির তড়িচ্চালক বলের মান পরিমাপ করে যেকোনো মোলারিটি (m)-তে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড-এর অ্যাক্টিভিটি (a_{HCl}) নির্ধারণ করা যায়।

4.15 জটিল যৌগের গঠন নির্ণয়

জটিল লবণের অসুস্থিরতা ধ্রুবক এবং সঙ্কেত তড়িচ্চালক বল পরিমাপের দ্বারা নির্ধারণ করা সম্ভব। এখন বিষয়টি আলোচনা করার জন্য আমরা একটি জটিল আয়ণ $M_qA_{r^\pm}$ নিলাম যেখানে M^+ ধাতব আয়ণ এবং সাম্যাবস্থায় A^- অ্যানায়ণ। q এবং r, M^+ এবং A^- আয়ণের সংখ্যা।

সুতরাং $M_qA_{r^\pm} \rightleftharpoons qM^+ + rA^-$

এখন ভরক্রিয়া সাম্য সূত্র থেকে আমরা লিখতে পারি

$$Ki = \frac{[a_{M^+}]^q[a_{A^-}]^r}{a_{M_qAr\pm}}$$ [যেখানে Ki = জটিল যৌগের অসাম্য ধ্রুবক] ...... (1)

এখন M ধাতুর তড়িৎদ্বার জটিল যৌগের দ্রবণে ডোবানো হলে তড়িৎদ্বার বিভব নিম্নলিখিত সমীকরণ অনুসারে প্রকাশ করা যায়

$$E = E^0_{M^+,M} - \frac{RT}{F} \ln a_{M^+} \qquad ......(2)$$

এবং (1) নং সমীকরণ থেকে পাই,

$$\left[a_{M^+}\right] = \frac{Ki[a_{M_q}Ar_\pm]}{[a_{A^-}]^r}$$

বা, $$\left[a_{M^+}\right]^q = \left\{\frac{Ki[a_{M_q}Ar_\pm]}{[a_{A^-}]^r}\right\}^{1/q} \qquad ......(3)$$

এখন (3) নং সমীকরণকে (2) নং সমীকরণে বসিয়ে পাই,

$$E = E^0_{M^+,M} - \frac{RT}{F} ln \left\{ \frac{Ki[a_{M_q} Ar_{\pm}]}{[a_{A^-}]^r} \right\}^{1/q}$$

বা, $$E = E^0_{M^+,M} - \frac{RT}{qF} ln\, Ki - \frac{RT}{qF} ln \frac{a_{M_q} Ar_{\pm}}{[a_{A^-}]^r} \qquad ......(9)$$

q-এর মান নির্ণয় : এখন দুটি জটিল আয়ণ দ্রবণ যথাক্রমে $(MqAr_{\pm})_1, (MqAr_{\pm})_2$ এবং কোষ দুটির তড়িচ্চালক বলের মান E_1, E_2 হলে (যদিও অ্যানায়ণ-এর অ্যাক্টিভিটির মান a_{A^-} -এর সমান), তাদের তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ নিম্নোক্তভাবে প্রয়োগ করা যায়।

$$E_1 = E^0_{M^+,M} - \frac{RT}{qF} ln\, Ki - \frac{RT}{qF} ln \frac{[a_{M_q} Ar_{\pm}]_1}{[a_{A^-}]^r} \qquad ......(5)$$

এবং $$E_2 = E^0_{M^+,M} - \frac{RT}{qF} ln\, Ki - \frac{RT}{qF} ln \frac{[a_{M_q} Ar_{\pm}]_2}{[a_{A^-}]^r} \qquad ......(6)$$

সমীকরণ নং (6)-কে সমীকরণ নং (5) থেকে বিয়োগ করে পাই,

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{qF} ln \frac{[a_{M_q} Ar_{\pm}]_2}{[a_{M_q} Ar_{\pm}]^r} \qquad ......(7)$$

ওপরের সমীকরণগুলি থেকে যদি আমরা E_2 এবং E_1 মান নির্ধারণ করতে পারি এবং $[a_{Mq} Ar_{\pm}]_2$, $[a_{Mq} Ar_{\pm}]_1$ মান জানা থাকে তবে সমীকরণ নং (7) থেকে ধাতব আয়ণ সংখ্যা (q)-এর মান নির্ধারণ করতে পারা যাবে।

γ-এর মান নির্ধারণ : এখন M^+ ধাতব আয়ণের সমান অ্যাক্টিভিটির এবং A^- অ্যানায়ণের বিভিন্ন অ্যাক্টিভিটি সম্পন্ন দুটি জটিল আয়ণের দ্রবণ নেওয়া হল এবং ওপরের পদ্ধতিতে গণনা করে পাওয়া যাবে,

$$E_1 - E_2 = \frac{RT}{qF} l_n \frac{[a_{A^-}]^{r_1}}{[a_{A^-}]^{r_2}} \qquad ......(8)$$

সুতরাং r-এর মান নির্ধারণের জন্য সমীকরণ নং (8) ব্যবহার করা যায়। q এবং r-এর মান নির্ধারণ করে জটিল আয়নের গঠন সহজেই নির্ধারণ করা যেতে পারে।

4.16 অনুশীলনী

(1) নিম্নলিখিত কোষের সাহায্যে মার্কারি ধাতুর যোজ্যতা নির্ণয় করুন :

$$\text{Hg}\left|\begin{matrix}0{\cdot}001\text{(N) Mercurous nitrate}\\ \text{in } 0{\cdot}1\text{ (N) HNO}_3\end{matrix}\right\|\begin{matrix}0{\cdot}01\text{ (N) Mercurous nitrate}\\ \text{in } 0{\cdot}1\text{ (N) HNO}_3\end{matrix}\right|\text{Hg}$$

যখন 18°C উষ্ণতায় e.m.f.-এর মান 0·029 ভোল্ট। [F = 96500]

সমাধান : ওপরের কোষটির তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ (গাঢ়ত্ব কোষের) নিম্নরূপ

$$E = \frac{2{\cdot}303\,RT}{nF}\log\frac{C_2}{C_1} = \frac{0{\cdot}591}{n}\log\frac{C_2}{C_1}$$

এখন $E = 0{\cdot}029$ ভোল্ট, $C_2 = 0.01$ (N) এবং $C_1 = 0{\cdot}001$ (N) ওপরের সমীকরণে বসিয়ে পাই,

$$0{\cdot}029 = \frac{0{\cdot}0591}{n}\log\frac{0{\cdot}01}{0{\cdot}001} = \frac{0{\cdot}0591}{n}\times 1$$

$$\therefore n = \frac{0{\cdot}0591}{0{\cdot}029} = 2$$

সুতরাং, মারকিউরাস আয়নের যোজ্যতা 2 এবং এই আয়নটিকে Hg_2^{+2} হিসাবে লেখা যায়।

(2) AgCl-এর দ্রাব্যতা গুণফল ও দ্রাব্যতা নিম্নলিখিত কোষ থেকে বের করুন :

Ag | AgCl (সম্পৃক্ত), KCl (0·1M) || $AgNO_3$ (0·1)M | Ag

25°C উষ্ণতায় কোষটির তড়িচ্চালক বলের মান 0·4550 ভোল্ট, 0·1 (M) $AgNO_3$-এর গড় অ্যাক্টিভিটি সহগ (Mean activity coefficient) হয় 0·82 এবং 0·1 (M) KCl-এর জন্য 0·76।

সমাধান : ওপরের কোষটির তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ হল

$$0{\cdot}4550 = \frac{2{\cdot}303RT}{nF}\log\frac{C_{Ag^+}}{C_{AgCl(\text{সম্পৃক্ত})}}$$

বা, $$0{\cdot}4550 = 0{\cdot}0591\log\frac{0{\cdot}1\times 0{\cdot}82}{C_{AgCl}}$$

$$\therefore \log \frac{0.082}{C_{AgCl(\text{সম্পৃক্ত})}} = \frac{0.4550}{0.0591} = 7.698$$

$$\therefore \frac{0.082}{\text{AgCl এর মধ্যে } Ag^{+} \text{এর গাঢ়ত্ব}} = \text{Anti}\log 7.698 = 4.989 \times 10^{7}$$

$\therefore$ AgCl-এর মধ্যে Ag^{+} আয়নের গাঢ়ত্ব $= \dfrac{0.082}{4.989 \times 10^{7}} = 1.644 \times 10^{-9}$ গ্রাম-আয়ণ/লিটার

সুতরাং, KCl-এর সম্পৃক্ত দ্রবণে

Cl^{-} আয়ণের গাঢ়ত্ব $= 0.1 \times 0.76$

$= 0.076$ গ্রাম-আয়ণ/লিটার

সুতরাং 25°C উষ্ণতায়,

AgCl-এর দ্রাব্যতা গুণফল $= [Ag^{+}][Cl^{-}]$

$= 1.644 \times 10^{-9} \times 0.076$

$= 1.249 \times 10^{-10}$

সুতরাং 25°C উষ্ণতায়,

AgCl-এর দ্রাব্যতা $= \sqrt{\text{দ্রাব্যতা গুণফল}} = \sqrt{1.249 \times 10^{-10}}$

$= 1.118 \times 10^{-5}$ গ্রাম-মোল/লিটার

$= 1.118 \times 10^{-5} \times 143.5$ গ্রাম/লিটার

$= 1.603 \times 10^{-3}$ গ্রাম/লিটার।

(3) 18°C উষ্ণতায় নিম্নলিখিত তড়িৎকোষটির তড়িচ্চালক বলের মান নির্ণয় করুন :

$$Pt, H_2(1\ atm)|(\tfrac{N}{10})HCl||(N)KOH|H_2, Pt\ (1\ atm)$$

মনে করুন $(\frac{N}{10})$HCl 90% ভেঙে গেছে এবং (N) KOH 75% ভেঙে গেছে। জলের আয়ণীয় গুণফল 10^{-14}। এখানে তরল সংযোগ বিভব গণনা করা হয় না।

সমাধান : $E = \dfrac{2.303RT}{F}\log\dfrac{C_2}{C_1} = 0.0591\log\dfrac{C_2}{C_1}$

যেখানে $C_1 = \left(\frac{N}{10}\right)$HCl -এর H^{+} আয়ণের গাঢ়ত্ব $= 0.1 \times 0.9 = 0.09$

এবং $C_2 = (N)$ KOH দ্রবণে H^{+} আয়ণের গাঢ়ত্ব $\dfrac{C_{H^{+}} \times C_{OH^{-}}}{C_{OH^{-}}} = \dfrac{K_w}{C_{OH^{-}}}$

$$\therefore C_2 = \frac{10^{-14}}{1{\cdot}0 \times 0{\cdot}75} = \frac{10^{-14}}{0{\cdot}75}$$

$$\therefore E = 0{\cdot}0591 \log \frac{10^{-14}}{0{\cdot}75 \times 0{\cdot}09} = 0{\cdot}058 \log \frac{10^{-14}}{0{\cdot}75}$$

$$\therefore E = 0{\cdot}0591 \times (-12{\cdot}8293)$$

$\therefore E = -0{\cdot}747$ ভোল্ট।

(4) $H_2 \,|\, 0{\cdot}5(N)\,HCl \,|\, 0{\cdot}1(N)\,NaOH \,|\, H_2$ কোষের 25°C উষ্ণতায় e.m.f.-এর মান 0·725 ভোল্ট। প্রতিটি হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার এক বায়ুমণ্ডলীয় চাপে রাখা আছে এবং H_2 তড়িৎদ্বারের diffussion বিভব উপেক্ষা করা হয়। জলের আয়ণীয় গুণফলের মান বের করুন যখন 0·5 (N) HCl-এর বিয়োজন মাত্রা 0·87 এবং 0·1 (N), NaOH-এর বিয়োজন মাত্রা 0·9 হয়।

সমাধান : ওপরের কোষটির তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ হল

$$E = \frac{RT}{nF} ln \frac{HCl\text{ - এ } H^+ \text{ আয়ণের গাঢ়ত্ব}}{NaOH \text{ দ্রবণে } H^+ \text{ আয়ণের গাঢ়ত্ব}}$$

25°C উষ্ণতায়

$$E = 0{\cdot}0591 \log \frac{HCl\text{ - এ } C_{H^+}}{NaOH\text{ - এ } C_{H^+}}$$

0·5 (N) HCl দ্রবণে $C_{H^+} = 0{\cdot}5 \times 0{\cdot}87 = 0{\cdot}435$ গ্রাম/আয়ণ

0·1 (N) NaOH দ্রবণে $C_{H^+} = \dfrac{C_{H^+} \times C_{OH^-}}{C_{OH^-}} = \dfrac{K_w}{0{\cdot}1 \times 0{\cdot}9} = \dfrac{K_w}{0{\cdot}09}$

$\therefore$ 0·725 ভোল্ট $= 0{\cdot}0591 \log \dfrac{0{\cdot}435 \times 0{\cdot}09}{K_w}$

বা, $\log \dfrac{0{\cdot}03915}{K_w} = \dfrac{0{\cdot}725}{0{\cdot}0591} = 12.27$

$$\therefore K_w = \frac{0{\cdot}03915}{\text{Anti}\log 12{\cdot}27}$$

$$= \frac{0{\cdot}03915}{1{\cdot}862 \times 10^{12}} = 2{\cdot}102 \times 10^{-14}$$

(5) 10% Zn in Hg | $ZnSO_4 . 7H_2O$: Hg_2SO_4 (s) । Hg কোষটির তড়িচ্চালক বল প্রকাশের সমীকরণটি হল

$$E_t = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}00119\,(t\text{-}15) - 0{\cdot}000007\,(t-15)^2 \text{ ভোল্ট।}$$

কোষ বিক্রিয়াটি লিখুন এবং 25° উষ্ণতায় ΔG এবং ΔH-এর মান বের করুন।

সমাধান : ওপরের কোষে সংগঠিত কোষ বিক্রিয়াটি হল

$$7H_2O + Zn + Hg_2SO_4(S) \rightarrow 2Hg + ZnSO_4 - 7H_2O$$

25°C উষ্ণতায় তড়িচ্চালক বলের সমীকরণটি হল

$$E_{25^\circ} = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}00119(25-15) - 0{\cdot}000007(25-15)^2 \text{ ভোল্ট।}$$

$$= 1{\cdot}4262 \text{ ভোল্ট।}$$

আবার আমরা জানি, $\Delta G = -nFE = -\frac{2 \times 96500 \times 1{\cdot}4202}{4{\cdot}185}$

$$\therefore \Delta G = -65500 \text{ ক্যালোরি}$$

গিবস্ হেলমোজ সমীকরণ হতে পাই,

$$\Delta G - \Delta H = -nFT\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P \quad .....(1)$$

$\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P$ -এর মান পাবার জন্য E সাথে t^0-এর সম্পর্কযুক্ত সমীকরণটিকে তাপমাত্রার সাপেক্ষে অবকলন করা হয়।

তখন $\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P = 0 - 0{\cdot}00119 - 2 \times 0{,}000007\,(t-15)$

25°C উষ্ণতায় $\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_P = [-0{\cdot}00119 - 0.0000014\,(25-15)]$

$$= -0{\cdot}00119 - 0{\cdot}00014$$

$$= -0{\cdot}00133 \text{ ভোল্ট/ডিগ্রী}$$

এখন (1) নং সমীকরণ থেকে পাই,

$$-65500 - \Delta H = -\frac{298{\cdot}16 \times 96500 \times 2(-0{\cdot}00133)}{4.185}$$

$$\therefore \Delta H = -8{\cdot}3790 \text{ ক্যালোরি।}$$

(6) $Ag \mid AgCl(s), KCl\ (0{\cdot}5)\ M \mid K_xHg \mid KCl\ (0{\cdot}05)N, AgCl\ (s) \mid Ag$ গাঢ়ত্ব কোষটির e.m.f.-এর মান $-0{\cdot}1074$ ভোল্ট। এখন তরল সংযোগ বিভব যুক্ত একটি গাঢ়ত্ব কোষ গঠন করুন যেখানে e.m.f.-এর মান হবে $-0{\cdot}0537$ ভোল্ট। এবং ক্লোরাইড আয়নের (Cl^-) পরিবহনাঙ্ক নির্ণয় করুন।

সমাধান : তরল সংযোগ বিভবযুক্ত গাঢ়ত্ব কোষটি হবে

$Ag \mid AgCl(s), KCl\ (0{\cdot}5)\ N \mid KCl\ (0{\cdot}05)N, AgCl\ (s) \mid Ag$

ওপরের কোষটি ক্লোরাইড আয়নের সঙ্গে প্রত্যাবর্তী এবং এর তড়িচ্চালক বলের মান নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়

$$E_t = 2_{t^+}\frac{RT}{F} ln\frac{a_1}{a_2}$$

এবং প্রশ্নানুসারে প্রদত্ত তরল সংযোগ বিভব ছাড়া প্রথোমক্ত কোষটির তড়িচ্চালক বলের মান নিম্নোক্ত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়

$$E = \frac{2RT}{F} ln\frac{a_1}{a_2}$$

$\therefore t_+$ (ক্যাটায়ণ-এর পরিবহনাঙ্ক) $= \frac{E_t}{E} = \frac{-0{\cdot}05357}{-0{\cdot}1074} = 0{\cdot}498$

$\therefore t_{Cl^-} = 1 - t_+ = 1 - 0{\cdot}498 = 0{\cdot}502 \qquad [\because t_+ + t_- = 1]$

(7) $25°C$ উষ্ণতায় $[Cd(CN)_4]^{-2}$ জটিল আয়নের অস্থায়িত্ব ধ্রুবক নির্ণয় করুন। দেওয়া আছে 2(N) গাঢ়ত্ব পর্যন্ত জটিল আয়ণ এবং KCN, 90% আয়ণিত হতে পারে। নিম্নলিখিত কোষের e.m.f. $25°C$ উষ্ণতায় $+0{\cdot}578$ ভোল্ট।

$Cd \mid 0{\cdot}05\ (N)\ Cd\ (NO_3)_2 : NH_4NO_3 : 0{\cdot}01\ (N)\ Cd(NO_3)_2 \mid Cd$

[2(N) KCN দ্রবণে]

সমাধান : ওপরের কোষটির তড়িচ্চালক বলের সমীকরণ হল

$$E = \frac{RT}{2F} ln\frac{C_1}{C_2} = \frac{RT}{2F} ln\frac{0{\cdot}1 \times 0{\cdot}9}{x}$$

যেখানে $x =$ বাম কক্ষে Cd^{+2} আয়ণের গাঢ়ত্ব

$\therefore$ $25°C$ উষ্ণতায় $0{\cdot}578 = \frac{0{\cdot}0591}{2} ln\frac{0{\cdot}09}{x}$

$\therefore$ $x = 3{\cdot}937 \times 10^{-10}$ গ্রাম-তুল্যাঙ্ক/লিটার

$\therefore$ CN জটিল আয়নের অস্থায়িত্ব ধ্রুবক $(Ki) = \frac{[Cd^{+2}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{-2}}$

$$\therefore Ki = \frac{3{\cdot}937 \times 10^{-22} \times 2^4}{0{\cdot}05 \times 0{\cdot}9} = 1{\cdot}4 \times 10^{-17}$$

4.17 সারাংশ

● এই এককটি পাঠ করে তড়িচ্চালক বল পরিমাপের দ্বারা স্বল্প দ্রাব্যতাযুক্ত লবণের দ্রাব্যতা নির্ণয়, রাসায়নিক বিক্রিয়ার আসক্তি নির্ণয়, অজ্ঞাত যোজ্যতাসম্পন্ন আয়নের যোজ্যতা নির্ণয়, পোটেনশিওমেট্রিক অনুমাপন, দ্রবণের pH নির্ণয়, বিক্রিয়া তাপ নির্ণয়, রাসায়নিক সাম্যধ্রুবক নির্ণয়, কোষ বিক্রিয়ার ফলে মুক্ত শক্তির পরিবর্তন, কোষ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক নির্ণয়, আয়নের পরিবহনাঙ্ক নির্ণয়, লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা নির্ণয়, জলের আয়ণীয় গুণফল নির্ণয়, মৃদু অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয়, আয়নের অ্যাক্টিভিটি নির্ণয় এবং জটিল আয়নের অস্থায়িত্ব ধ্রুবক নির্ণয় সম্বন্ধে ধারণা লাভ করা গেল।

4.18 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

1. E.m.f. পরিমাপনের তিনটি প্রয়োগ আলোচনা করুন।
2. pH নির্ণয়ের জন্য e.m.f. পদ্ধতি কীভাবে ব্যবহার করা হয় বুঝিয়ে বলুন।
3. সংক্ষিপ্তভাবে গ্লাস ইলেকট্রোড এবং কুইনহাইড্রোন ইলেকট্রোডের গঠন ও কার্যপদ্ধতি উল্লেখ করুন এবং এই তড়িৎদ্বারগুলি ব্যবহারের সুবিধা ও অসুবিধাগুলি আলোচনা করুন।
4. $BaSO_4$ এবং AgI-এর দ্রাব্যতা গুণফল নির্ণয়ের জন্য একটি সুবিধাজনক সংক্ষিপ্ত পদ্ধতি আলোচনা করুন।
5. সংক্ষিপ্তভাবে আলোচনা করুন কীভাবে আপনি e.m.f. পদ্ধতিতে নিম্নলিখিত বিষয়গুলি নির্ধারণ করবেন ঃ

   (a) একটি দ্রবণের pH, (b) মৃদু অ্যাসিডের Ka, (c) জলের আয়ণীয় গুণফল, (d) জটিল আয়নের অসুস্থিরতা ধ্রুবক, (e) আয়নের যোজ্যতা, (f) আয়নের অ্যাক্টিভিটি ও (g) রাসায়নিক সাম্যধ্রুবক।
6. অ্যানিলিন হাইড্রোক্লোরাইডের আর্দ্র-বিশ্লেষণ মাত্রা নির্ণয়ের জন্য একটি পদ্ধতির সংক্ষিপ্ত বর্ণনা দিন।

বি.দ্র. : পাঠক্রমের উপযুক্ত অংশ থেকে উত্তর সংগ্রহ করে নিন।

একক 5 ❐ ছদন : অতিবিভব (Polarisation : Over Voltage)

গঠন

5.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

5.2 ছদন

5.3 বিয়োজন বিভব ও ছদন বিভব

5.4 গাঢ়ত্বজনিত ছদন

5.5 অতিবিভব

5.6 সারাংশ

5.7 প্রশ্নাবলি

5.8 সহায়ক গ্রন্থপঞ্জি

5.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা :

ছদন (Polarisation) সরল ভোল্টীয় কোষের এক প্রকার ত্রুটি। এর ফলে কোষের তড়িচ্চালক বল (electromotive force বা e.m.f.) কমে আসে এবং অবশেষে তড়িৎপ্রবাহ বন্ধ হয়ে যায়। এই পরিচ্ছেদে ছদন, অতিবিভব, বিয়োজন বিভব ইত্যাদি বিষয়গুলি বর্ণিত হয়েছে।

উদ্দেশ্য :

এই অধ্যায় পাঠের ফলে ছদন, অতিবিভব, বিয়োজন বিভব প্রভৃতি সম্বন্ধে ধারণা করতে পারবেন।

5.2 ছদন (Polarisation)

ভোল্টীয় কোষে রাসায়নিক বিক্রিয়ার দ্বারা তড়িৎশক্তি উৎপন্ন হয়। তাপ গতিবিদ্যার ধারণা থেকে বলা যেতে পারা যায় যে, কোন পরাবর্ত (Reversible) অবস্থার সাপেক্ষে যে পরিমাণ তড়িৎশক্তি উৎপন্ন হয় তা ওই অবস্থায় (system) হ্রাসপ্রাপ্ত 'মুক্ত শক্তি' (free energy)-র সমান। কিন্তু তড়িৎদ্বার (electrode) প্রক্রিয়া (process)-গুলি অপরাবর্ত (irreversible) প্রকৃতির হলে তড়িৎশক্তির উৎপাদন হ্রাসপ্রাপ্ত 'মুক্ত শক্তি' থেকে কম হবে। 'মুক্ত শক্তি'র কিছুটা তাপশক্তি রূপে নির্গত হবে।

তড়িৎশক্তির বিনিময়ে সংঘটিত রাসায়নিক বিক্রিয়ার মতো, ঠিক বিপরীত স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়াটি উপযুক্ত বিভব প্রভেদের মাধ্যমে প্রবাহিত তড়িৎ দ্বারা প্রভাবিত করা যায়। এরূপ ঘটনাকে তড়িৎ বিশ্লেষণ বলা হয় এবং এর দ্বারা মুক্ত শক্তির বৃদ্ধি ঘটে। পরাবর্ত অবস্থার ক্ষেত্রে, দুটি বিপরীত রূপান্তরের জন্য মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের পরিমাণ সমমানের কিন্তু বিপরীত চিহ্ন যুক্ত হবে।

কিন্তু বেশির ভাগ ব্যবহারিক প্রয়োগে বিক্রিয়াগুলি খুব দ্রুততার সঙ্গে ঘটে এবং স্বভাবতঃই এই পরাবর্ত শর্তটি লক্ষিত হয় না। কোনো রাসায়নিক প্রক্রিয়া সংঘটনের জন্য যে শক্তি (energy) প্রয়োজন, তা তাপ-গতিবিদ্যার পরাবর্ত পরিবর্তনের জন্য প্রয়োজনীয় শক্তি এবং অপরাবর্ত শর্ত পূরণের জন্য প্রয়োজনীয় শক্তিদ্বয়ের সমষ্টির সমান। এটা সহজেই বোধগম্য যে, অপরাবর্ত অবস্থায় তড়িৎবিশ্লেষণের জন্য প্রয়োজনীয় প্রযুক্ত-বিভব (applied potential) অনুরূপ ভোল্টীয় কোষের (corresponding voltaic cell) পরাবর্ত তড়িচ্চালক বলের (e.m.f.) থেকে বেশি হবে। কোনো তড়িৎবিশ্লেষণের জন্য তাত্ত্বিকভাবে (theoretically) যে বিভবের দরকার, তার চেয়ে বেশি যে বিভব ঐ বিশ্লেষণ ঘটাতে প্রয়োজন তাকেই ছদন বিভব (polarisation voltage) বলে এবং কোষটিকে তখন ছদিত বা পোলারাইজড (polarised) কোষ বলা হয়।

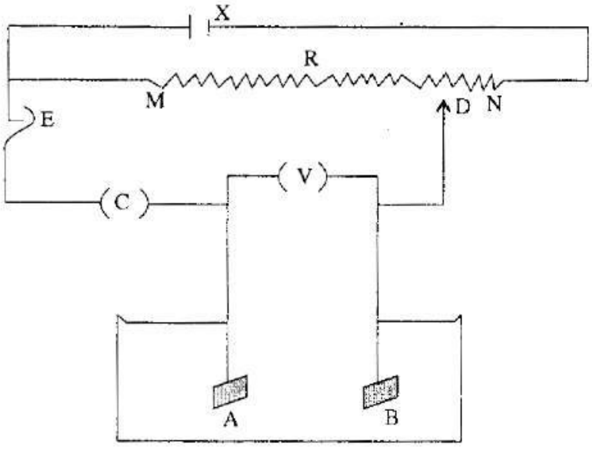
আধুনিক মতবাদ অনুসারে, তড়িৎদ্বারে আয়ণ বিমুক্তি (discharge) ও গঠনের (formation) সময় সংঘটিত এক বা একাধিক প্রক্রিয়ার ধীর গতির ফলে পোলারাইজেশনের উৎপত্তি হয় এবং এটি কী প্রকারের হবে তা নির্ভর করে ধীর গতি সম্পন্ন প্রক্রিয়াগুলির ওপর। যে বস্তু ছদন বা পোলারাইজেশন কমায় বা কমাতে সাহায্য করে তাকে ছদন নিবারক বা Depolariser বলে।

5.3 বিয়োজন বিভব (Decomposition Voltage) ও ছদন বিভব (Polarisation Voltage)

যদি খুব কম বিভব (~0·5 volt) M H_2SO_4-এ নিমজ্জিত দুটি মসৃণ Pt.-তড়িৎদ্বারের মধ্যে প্রয়োগ করা হয়, তবে ঐ বর্তনীতে অবস্থিত অ্যামিটারে প্রথমে পর্যাপ্ত তড়িৎপ্রবাহ হচ্ছে দেখা যাবে কিন্তু প্রবাহ খুব তাড়াতাড়ি কমতে থাকে এবং কিছু সময় পর এটি প্রায় শূন্য হয়ে যায়। যদি প্রযুক্ত বিভবের মান ক্রমান্বয়ে বাড়ান হয়, তবে প্রবাহমাত্রা শক্তি খুব সামান্য পরিমাণে বাড়ে এবং এই প্রযুক্ত বিভবের মান বাড়াতে বাড়াতে একটি নির্দিষ্ট মানে পৌঁছালে বিভববৃদ্ধির সঙ্গে প্রবাহমাত্রা হঠাৎ দ্রুত বাড়তে থাকে। এই বিন্দুতে অর্থাৎ এই প্রযুক্ত বিভবে তড়িৎ-এর হঠাৎ বৃদ্ধি ঘটে এবং এই সময়ে তড়িৎদ্বারে গ্যাসের বুদবুদ স্বাধীনভাবে মুক্ত হতে দেখা যায়। পরীক্ষাটি যেভাবে করা হয় তার নকশাটি নিচে দেওয়া হল (চিত্র নং 5.1)।

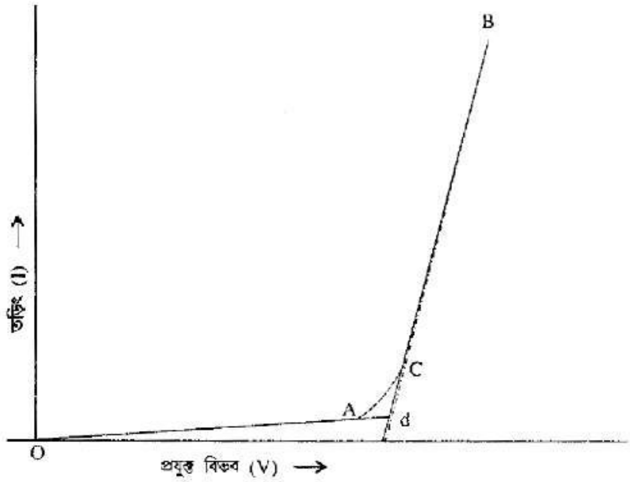
চিত্রানুযায়ী, দুটি Pt-তড়িৎদ্বার (A ও B) অ্যাসিডের দ্রবণে (লঘু H_2SO_4) নিমজ্জিত থাকে। X-ব্যাটারি-র সাহায্যে পরিবর্তনশীল রোধ (R)-এর মাধ্যমে দ্রবণটিতে বিভব প্রয়োগ করা হয়। প্রযুক্ত বিভব (Potential) পরিবর্তিত করার জন্য D একটি বিশেষ ব্যবস্থা। একটি মিলি অ্যামিটার (c) এবং একটি চাবি (E) বর্তনীর সঙ্গে যুক্ত থাকে। প্রতি একক সময়ে তড়িৎদ্বার দুটির মধ্যবর্তী বিভব পরিমাপের জন্য একটি

ভোল্টমিটার (V) তড়িৎদ্বার দুটির সঙ্গো সংযুক্ত থাকে। প্রযুক্ত বিভব 'D' বিশেষ ব্যবস্থার দ্বারা পরিবর্তিত করা যায় অর্থাৎ 'D' রোধের M প্রান্তে থাকলে খুব কম বিভব কোষের তড়িৎদ্বারে প্রযুক্ত হয়। কোষের মধ্যে বিভব পতন ও তড়িৎপ্রবাহ যথাক্রমে V ও C দ্বারা মাপা হয়। প্রযুক্ত বিভব ধীরে ধীরে বাড়ালে (D-কে ধীরে ধীরে N-প্রান্তের দিকে আনলে), অ্যামিটার দিয়ে দেখা যাবে প্রবাহমাত্রা প্রথমে খুব অল্প পরিমাণে বৃদ্ধি প্রাপ্ত হচ্ছে এবং একটি নির্দিষ্ট বিভব প্রযুক্তের পর হঠাৎ দ্রুত বৃদ্ধি পাচ্ছে। প্রযুক্ত বিভব



চিত্র **5.1** : বিয়োজন বিভব পরিমাপন পরীক্ষা

(V)-এর সাপেক্ষে উৎপন্ন প্রবাহমাত্রা (I)-র একটি লেখচিত্র আঁকলে উপরোক্ত চিত্র 5.2 পাওয়া যাবে। চিত্রানুযায়ী, প্রযুক্ত বিভবের মান 'D' বিন্দুতে পৌঁছালে হঠাৎ প্রবাহমাত্রার বৃদ্ধি ঘটে অর্থাৎ এই বিন্দুতে বা বিভবে অ্যাসিডের (এক্ষেত্রে লঘু H_2SO_4) বিয়োজন শুরু হয় ও H_2 এবং O_2-কে প্রথম বুদবুদ আকারে তড়িৎদ্বারে উৎপন্ন হতে দেখা যায়। এই প্রযুক্ত বিভবকে 'বিয়োজন বিভব' বলে। অতএব কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্যের বিয়োজন বিভবকে আমরা এভাবে বলতে পারি যে, এটি ন্যূনতম প্রযুক্ত বাহ্যিক বিভব যার প্রয়োগে একটানা স্বতঃস্ফূর্ত তড়িৎ বিশ্লেষণ শুরু হতে পারে।



চিত্র **5.2** : প্রযুক্ত বিভব প্রভেদের সাপেক্ষে তড়িৎ-এর লেখচিত্র

উপরোক্ত ক্ষেত্রে কিছুক্ষণ বিভব প্রয়োগ করার পর যদি বর্তনীটিকে ছিন্ন করা হয় তবে দেখা যাবে, ভোল্টমিটারের পাঠ (Reading) V- তে কিছুক্ষণের জন্য প্রথমে অপরিবর্তিত আছে, পরে এই মান দ্রুত পড়তে থাকে এবং শেষে শূন্যে পৌঁছায়। এথেকে ধারণা করা যায় যে, কোষটি বাইরের বিভব ব্যতিরেকে তড়িৎ-এর উৎস হিসাবে কাজ করে। যেহেতু উৎপন্ন বিভবটি পূর্বের প্রযুক্ত বিভবের বিপরীত দিকে ক্রিয়া করে, তাই বলা যেতে পারে যে এটি একটি বিপরীতমুখী (counter) বা পশ্চাৎমুখী (back) বা ছদনযুক্ত (ploarised) তড়িচ্চালক বল (e.m.f.)।

ক্যাথোডে ও অ্যানোডে যথাক্রমে হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন জমা হওয়ার ফলে এই বিপরীতমুখী তড়িচ্চালক বল (counter e.m.f.)-টির সৃষ্টি হয়। গ্যাসগুলি বিভিন্ন তড়িৎদ্বারে জমা হওয়ায় দুটি গ্যাস

তড়িৎদ্বারের সৃষ্টি হয় অর্থাৎ H_2–O_2 ভোল্টীয় কোষে পরিণত হয়। এই দুটি গ্যাস তড়িৎদ্বারের মধ্যে উৎপন্ন 'বিভব প্রভেদ' তড়িৎবিশ্লেষণের জন্য প্রযুক্ত তড়িচ্চালক বলকে বাধা দেয়। যখন ব্যাটারীর তড়িৎ বন্ধ করা হয়, কোষটি স্থায়ী তড়িৎ উৎপন্ন করে। এই তড়িৎ ততক্ষণই দেখা যাবে যতক্ষণ পর্যন্ত না তড়িৎদ্বারে অবস্থিত বা সঞ্চিত গ্যাসগুলি ব্যবহৃত হয়ে যাচ্ছে বা গ্যাসের ব্যাপন ঘটছে। এর বিভব পরে শূন্য হয়ে যায়। ব্যাটারীর সাহায্যে বাহ্যিক বিভব প্রয়োগের সময়েও এই পশ্চাৎমুখী (Back) তড়িচ্চালক বল বিদ্যমান থাকে এবং সেই কারণে খুব কম প্রযুক্ত বিভবের সময়, তড়িৎবিশ্লেষণ প্রথম থেকেই শুরু হতে পারে না, ঘটনাটি চিত্র 5.2-এর OA সরলরেখার মাধ্যমে প্রদর্শিত হয়েছে।

লবণ দ্রবণের বিয়োজন বিভবগুলি লবণ পরিবর্তনের সঙ্গে পরিবর্তিত হয়। হ্যালোজেন অ্যাসিড ব্যতিরেকে, অন্যান্য অ্যাসিড বা ক্ষারের বিয়োজন বিভব 1·7 ভোল্ট-এর কাছাকাছি বা সমান হয়। মসৃণ Pt-তড়িৎদ্বার সাপেক্ষে H_2SO_4-এর পরীক্ষালব্ধ বিয়োজন বিভব 1·7 ভোল্ট। যদিও এখানে H_2SO_4 তড়িৎবিশ্লেষ্যরূপে কাজ করে ও তড়িৎ H^+ এবং SO_4^{2-} দ্বারা বাহিত হয়, প্রকৃতপক্ষে রাসায়নিক পরিবর্তনটি জলের বিয়োজন দ্বারা সংঘটিত হয়। এটা সত্য যে, যখন বিভিন্ন ক্ষার বা অক্সোঅ্যাসিড তড়িৎবিশ্লেষ্যরূপে ব্যবহৃত হয় (যেখানে H_2 ও O_2 গ্যাস উৎপাদিত হয়) প্রায় প্রতিটির ক্ষেত্রে একই বিয়োজন বিভব 1·7 ভোল্ট দেখা যায়। হ্যালোজেন হাইড্র্যাসিডের ক্ষেত্রে এই বিভবের মান ভিন্ন, যেমন—HBr ও HCl-এর বিয়োজন বিভব যথাক্রমে 0·94 ও 1·31 ভোল্ট। তড়িৎদ্বারে OH^- আয়নের থেকে হ্যালাইড আয়নের ইলেকট্রন ত্যাগের প্রবণতা বেশি বলেই বিয়োজন বিভবগুলি ভিন্ন হয়।

5.4 গাঢ়ত্বজনিত ছদন (Concentration polarization)

তড়িৎবিশ্লেষণকালীন ছদন মূলত দু-ধরনের, যথা : (ক) গাঢ়ত্বজনিত ছদন ও (খ) অতিবিভব (Over voltage)। উভয়ই যুগপৎ সংঘটিত হয়।

তড়িৎ বিশ্লেষণের জন্য তড়িৎদ্বারে আয়নগুলি মুক্ত হয়ে তড়িৎদ্বার সংলগ্ন অংশে গাঢ়ত্বের পরিবর্তন ঘটায়। এই ঘটনাটি ভাল বোঝা যায়, যখন আয়নগুলি ধীর গতিসম্পন্ন হয়। এর ফলে তড়িৎদ্বারের কাছে একটি গাঢ়ত্ব কোষের (concentration) সৃষ্টি হয় এবং উৎপন্ন গাঢ়ত্ব কোষের তড়িচ্চালক বল প্রযুক্ত তড়িচ্চালক বলের বিপরীতে ক্রিয়া করে। এই ঘটনাকে গাঢ়ত্বজনিত ছদন বলে।

ঋণাত্মক তড়িৎদ্বারে আয়ন (ধরা যাক, Ni^{2+}) মুক্ত হওয়ার সময় বিভব পরিবর্তনের ঘটনাটি উদাহরণ হিসাবে নেওয়া যেতে পারে। তড়িৎবিশ্লেষণ শুরু হওয়ার সময় আয়নের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব, দ্বিযোজী আয়নের ক্ষেত্রে ধরা যাক, C_i।

তড়িৎদ্বার বিভব, $E = E^0 - \frac{0{\cdot}059}{2}\log C_i$ (25°C-এ) তড়িৎ বিশ্লেষণের ফলে গাঢ়ত্ব যদি সহস্র ভাগ কমে যায়, তখন তড়িৎদ্বার বিভব হবে

$$E_1 = E^0 - \frac{0{\cdot}059}{2}\log(10^{-3}C_i)$$

$$= E^0 - \frac{0{\cdot}059}{2}\log C_i - \frac{0{\cdot}059}{2}\log 10^{-3}$$

$$= E + \frac{0{\cdot}059 \times 3}{2}$$

$$= E + 0{\cdot}087$$

অর্থাৎ তড়িৎদ্বার বিভবের 0·087 ভোল্ট পরিবর্তন ঘটে। গাঢ়ত্বজনিত ছদনের মান সাধারণত কম। এটি তীব্র আলোড়ন (stirring) দ্বারা প্রায় দূরীভূত করা যায়। তাপমাত্রা বৃদ্ধি করে তাপীয় ব্যাপন হার বাড়িয়েও গাঢ়ত্বজনিত ছদন দূর করা সম্ভব।

5.5 অতিবিভব (Over voltage)

ভোল্টীয় কোষে পরাবর্ত (Reversible) H_2-O_2 তড়িৎদ্বারে, তাপগতীয়ভাবে (thermodynamically) পরাবর্ত e.m.f.-এর পরিমাণ নিম্নলিখিতভাবে গণনা করা যেতে পারে :

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-, \quad \Delta F^0 = -18600$$

যেহেতু $\Delta F^0 = -\,n.F.E^0 \qquad [F = 96500]$

$$\therefore E^0 = -\frac{\Delta F^0}{nF} = \frac{-18600}{-2 \times 96500}$$ [E^0 = কোষের প্রমাণ বিভব (standard potential of cell)]

$= 0{\cdot}403$ ভোল্ট

যখন তড়িৎবিশ্লেষ্যরূপে H_2SO_4 বা একই ধরনের অন্য কোনো উপাদান থাকে, সেক্ষেত্রে 25°C-এ

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2 . a_{OH^-}^2}{a_{H_2} . a_{O_2}^{1/2} . a_{H_2O}}$$

$$= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{H^+} . a_{OH^-}$$

$$= 0{\cdot}403 - 0{\cdot}059 \log a_{H^+} . a_{OH^-}$$

$$= 0{\cdot}403 - 0{\cdot}059 \log(1 \times 10^{-14})$$

$= 1{\cdot}23$ ভোল্ট

এ থেকে বলা যেতে পারে, যেসব জায়গায় (কোষে) রাসায়নিক ক্রিয়া জলের তড়িৎ বিশ্লেষণ দ্বারা সংঘটিত হয়, সেসব ক্ষেত্রে কোষের পরাবর্ত বিভব হবে 1·23 ভোল্ট। এই বিভব তড়িৎবিশ্লেষ্যের প্রকৃতি ও গাঢ়ত্বের ওপর নির্ভরশীল নয়। উপরোক্ত গণনা থেকে দেখা যাচ্ছে, অ্যাসিড বা ক্ষারের জলীয় দ্রবণের পরাবর্ত বিয়োজনের জন্য প্রয়োজনীয় বিভব সাধারণ তাপমাত্রায় 1·23 ভোল্ট। কিন্তু বাস্তবে পরীক্ষালব্ধ বিয়োজন বিভব উক্ত গণনালব্ধ বিভব অপেক্ষা অনেক বেশি। এ থেকে বোঝা যায়, অপেক্ষাকৃত বেশি মাত্রায় ছদন-এর সৃষ্টি হয়েছে এবং H^+ ও OH^- আয়ণের প্রয়োজনীয় হারে মুক্তির (discharge) জন্য বেশি তড়িৎপ্রবাহ ঘটেছে। এই ছদন অবশ্যই তড়িৎদ্বার (electrodes)-এর প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে। লেড অ্যানোড ও ক্যাথোড ব্যবহার করে H_2SO_4-এর বিয়োজন বিভব পাওয়া যায় 2·2 ভোল্ট, অন্যদিকে প্লাটিনাম ব্যবহারে 1·7 ভোল্ট বিয়োজন বিভব হয়।

একই দ্রবণের ক্ষেত্রে, ঠিক যে মুহূর্তে গ্যাস নির্গমন হয়, সেই সময়ের তড়িৎদ্বার বিভব ও গণনালব্ধ (পরাবর্ত) তড়িৎদ্বার বিভবদ্বয়ের পার্থক্যকেই অতিবিভব বলে।

অতিবিভব (over voltage) নিম্নলিখিত বিষয়গুলির ওপর নির্ভরশীল :

(ক) তড়িৎদ্বার তৈরিতে যে ধাতু ব্যবহৃত হয়, তার প্রকৃতি ও ভৌত অবস্থার ওপর;

(খ) যে বস্তু তড়িৎদ্বারে জমা হয়, তার প্রকৃতির ওপর, যেমন—ধাতুর ক্ষেত্রে অতিবিভব খুব কম কিন্তু গ্যাসের (যেমন—H_2, O_2) ক্ষেত্রে অতিবিভব অপেক্ষাকৃত বেশি হবে।

(গ) পরিচালিত তড়িৎ শক্তির ওপর। যেমন—0 থেকে 0·01 অ্যাম্পিয়ার সেমি$^{-2}$ পর্যন্ত তড়িৎশক্তির ক্ষেত্রে অতিবিভব দ্রুত বৃদ্ধি পায় কিন্তু এই মানের ওপরে অতিবিভব বেড়ে চললেও আগের মতো দ্রুততার সঙ্গে বাড়ে না।

(ঘ) তড়িৎদ্বারের ঠিক নিকটস্থ অঞ্চলের গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের বা গাঢ়ত্ব অবক্রম (concentration gradient)-এর ওপর। এটি যদি বাড়ে অতিবিভবও বাড়ে। গাঢ়ত্ব অবক্রম, তড়িৎঘনত্ব (current density), তাপমাত্রা ও আলোড়নের হারের (rate of stirring)-এর ওপর অতিবিভব নির্ভর করে।

(ঙ) তাপমাত্রা বৃদ্ধির ওপরও অতিবিভব নির্ভর করে। তাপমাত্রা বাড়ালে অনেক সময় অতিবিভব বহুলাংশে কমে যায়।

অতিবিভব তত্ত্ব (Theory of polarisation)

উপরোক্ত অংশগুলি থেকে দেখা যায়, অতিবিভব হচ্ছে এক প্রকার ছদন বিভব যা তড়িৎদ্বারের উপরিভাগে সংঘটিত প্রক্রিয়াগুলির সঙ্গে সম্পর্ক যুক্ত এবং তড়িৎবিশ্লেষণের ফলে উৎপন্ন পদার্থ গ্যাসীয় হলেই, এই ঘটনাটি বিশেষভাবে গুরুত্বপূর্ণ। কোনো একটি ধাপের মন্থরতার দরুন, তড়িৎদ্বারে সংঘটিত প্রক্রিয়াগুলিতে অপরাবর্ত (irreversibility) ধর্ম উপস্থাপিত হয়। সাধারণতঃ তড়িৎবিশ্লেষণে, তড়িৎদ্বারে বিশ্লেষণজাত দ্রব্য মুক্ত হতে দুটি বা তিনটি ধাপে বিক্রিয়া ঘটে। প্রথমতঃ আয়ণগুলি তড়িৎদ্বারে মুক্ত হয় এবং প্রশমিত হয়। দ্বিতীয়ত, প্রশমিত পরমাণুগুলি তড়িৎদ্বারে সঞ্চিত হয় বা অণু (মূলকের ক্ষেত্রে) গঠন

করে। শেষে গ্যাসীয় অণুগুলি বুদবুদ আকারে নির্গত হয়। মসৃণ Pt-ক্যাথোড সাপেক্ষে হাইড্রোজেন মুক্তির ঘটনাটি দিয়ে ব্যাপারটা ব্যাখ্যা করা যেতে পারে।

H_2 নির্গমনের ধাপগুলি হলো

(i) $H^+ + e \rightleftharpoons H$ (পরমাণু)

(ii) $2H \rightleftharpoons H_2$ (অধিশোষিত)

(iii) H_2 (অধিশোষিত) $\rightleftharpoons H_2$ (গ্যাস)

প্রথম ও তৃতীয় ধাপ দুটি যথেষ্ট দ্রুততার সঙ্গে হয় এবং এই সাম্যাবস্থাগুলি সহজেই সংস্থাপিত হয়। কিন্তু দ্বিতীয় ধাপে পারমাণবিক হাইড্রোজেন থেকে হাইড্রোজেন অণু গঠন একটি ধীর গতিসম্পন্ন প্রক্রিয়া এবং ফলে সাম্যাবস্থার সংস্থাপন আয়াসসাধ্য। নির্দিষ্ট H^+ আয়ণের গাঢ়ত্বের দ্রবণে, তড়িৎদ্বার বিভব H^+ আয়ণের গাঢ়ত্বের দ্বারা নির্ণীত হবে এবং অতঃপর তড়িৎদ্বারে মুক্ত বা উপরস্থ পারমাণবিক হাইড্রোজেন দ্বারাও তড়িৎদ্বার বিভব নির্ণয় করা যায়। এই পারমাণবিক হাইড্রোজেনের গাঢ়ত্ব আবার গ্যাসীয় হাইড্রোজেন অণুর ওপর নির্ভরশীল। যেহেতু দ্বিতীয় (ii) ধাপের সাম্যাবস্থা সহজে ঘটে না, তড়িৎদ্বারগুলি পরাবর্ত (Reversible) H_2-ইলেকট্রোডের ন্যায় কাজ করে না। $2H \rightarrow H_2$ বিক্রিয়াটির ধীর গতির জন্য, $2H \rightarrow H_2$ বিক্রিয়ার গতির হার প্রথম ধাপে (i) যে হারে H^+ আয়ণ H পরমাণুতে পরিণত হচ্ছে তার সমান হওয়ার আগেই, অপেক্ষাকৃত বেশি ঘনত্বের পারমাণবিক হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারে থাকা দরকার। পারমাণবিক হাইড্রোজেনের এই উচ্চ গাঢ়ত্ব প্রথম ধাপের সাম্যাবস্থা থেকে অনেক বেশি। এর ফলে, পারমাণবিক হাইড্রোজেনের অর্থাৎ H^+ আয়ণের উচ্চ গাঢ়ত্বের জন্য তড়িৎদ্বার বিভব পরাবর্ত হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার বিভবের তুলনায় অনেক বেশি হয়। এই অতিরিক্ত তড়িচ্চালক বলকে ঐ তড়িৎদ্বারে হাইড্রোজেনের অতিবিভব বলে। যদি তড়িৎদ্বার এরূপ হয় যে, এটি দ্বিতীয় ধাপকে প্রভাবিত (catalyzed) করছে অর্থাৎ পারমাণবিক হাইড্রোজেন প্রভাবিত হয়ে হাইড্রোজেন অণুতে দ্রুত পরিণত হচ্ছে, সেক্ষেত্রে অতিবিভব গুরুত্বপূর্ণভাবে কমে যায়। প্লাটিনাম প্রলিপ্ত প্লাটিনাম (Platinised platinum) ব্যবহার করলে অতিবিভব প্রায় শূন্য হয়ে যায়।

অতিবিভব ব্যাখ্যা করার জন্য প্রচলিত অনেকগুলির মধ্যে উপরোক্ত তত্ত্বটি একটি। এছাড়াও আরও একাধিক তত্ত্ব আছে।

5.6 সারাংশ

সরল ভোল্টীয় কোষের একপ্রকার ত্রুটি হল ছদন। এর ফলে কোষের তড়িচ্চালক বলের ক্রম অবক্ষয় হতে হতে একসময় তা বন্ধ হয়ে যায়।

ছদন দুরকমের হতে পারে—গাঢ়ত্বজনিত ছদন ও অতিবিভব।

একই দ্রবণের ক্ষেত্রে ঠিক যে মুহূর্তে গ্যাস নির্গমন হয়, সে সময়ের তড়িৎদ্বার বিভব ও গণনালব্ধ তড়িৎদ্বার বিভবের পার্থক্যকে অতিবিভব বলে। এই অতিবিভব কয়েকটি বিষয়ের ওপর নির্ভরশীল।

5.7 প্রশ্নাবলি

1. বিয়োজন বিভব কাকে বলে ?
2. ছদন বিভব কী ?
3. তড়িৎবিশ্লেষণে বাহ্যিক বিভব হঠাৎ বন্ধ করে দিলে ভোল্টমিটার পাঠে কী পরিলক্ষিত হয় ? কেন হয় ?
4. ক্ষার বা অক্সিঅ্যাসিডের বিয়োজন বিভবের থেকে হ্যালোজেন অ্যাসিডের বিয়োজন বিভব আলাদা কেন ?
5. অতিবিভব কী ? এটি কিসের ওপর নির্ভর করে ?
6. গাঢ়ত্বজনিত ছদন কাকে বলে ? এটি কীভাবে দূর করা হয়।

বি.দ্র. : পাঠ্যক্রমের উপযুক্ত অংশ থেকে উত্তর সংগ্রহ করুন।

5.8 এককের জন্য সহায়ক গ্রন্থপঞ্জি

1. Physical Chemistry : P. C. Rakshit
2. Text Book of Physical Chemistry : S. Glasstone
3. Physical Chemistry : Castellan
4. Physical Chemistry : Alkins
5. Outlines of Physical Chemistry : Glasstone & Taylor
6. Physical Chemistry : Moore