



NETAJI SUBHAS OPEN UNIVERSITY

STUDY MATERIAL

SUBSIDIARY CHEMISTRY

SCH 01

Blocks 1 & 2

Units : 1 - 10



প্রাক্কথন

নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়ের স্নাতক শ্রেণির জন্য যে পাঠ্যক্রম প্রবর্তিত হয়েছে, তার লক্ষণীয় বৈশিষ্ট্য হ'ল প্রতিটি শিক্ষার্থীকে তাঁর পছন্দমত কোনো বিষয়ে সাম্মানিক (Honours) স্তরে শিক্ষাগ্রহণের সুযোগ করে দেওয়া। এক্ষেত্রে ব্যক্তিগতভাবে তাঁদের গ্রহণক্ষমতা 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। সেইসঙ্গে যুক্ত হয়েছে অধ্যেতব্য বিষয়ে নতুন তথ্য, মনন ও বিশ্লেষণের সমাবেশ।

দূরসঞ্চারী 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 অলক্ষ্য থেকে দূরসঞ্চারী শিক্ষাদানের কার্যক্রমে অংশ নিচ্ছেন ; যখনই কোন 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 কোনও 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। এরপর 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 গ্রহণক্ষমতা ও চিন্তাশীলতা বৃদ্ধির সহায়ক হবে।

এই অভিনব আয়োজনের বেশকিছু 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.) ওভ শঙ্কর সরকার
উপাচার্য

পরিচয়

প্রথম পুনর্মুদ্রণ : জুলাই, 2015

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

পরিচিতি

বিষয় : সহায়ক রসায়ন

স্নাতকস্তর (সাবসিডিয়ারি)

পাঠক্রম : পর্যায়

SCH 01 : BLOCKS : 01 & 02

| পর্যায় □ 1 | রচনা | সম্পাদনা |
|-----------------------|--|----------------------|
| একক-1A & 1B | ড. প্রতীপ রঞ্জন রায় | ড. ব্রজেশ সেন |
| একক-2A & 2B | ড. প্রতীপ রঞ্জন রায় | ড. ব্রজেশ সেন |
| একক-3A & 3B | ড. গৌতম সিদ্ধান্ত | ড. হিমাংশু রঞ্জন দাস |
| একক-4 | ড. গৌতম সিদ্ধান্ত | ড. হিমাংশু রঞ্জন দাস |
| একক-5A & 5B, 5C | ড. প্রতীপ রঞ্জন রায় | ড. ব্রজেশ সেন |
| পর্যায় □ 2 | রচনা | সম্পাদনা |
| একক □ 6A & 6B | ড. প্রতীপ রঞ্জন রায় | ড. ব্রজেশ সেন |
| একক □ 7A, 7B, 7C & 7D | শ্রী অভিজিৎ ভট্টাচার্য | ড. ব্রজেশ সেন |
| একক □ 8 | ড. মুরারীপ্রিয় রায় | ড. হিমাংশু রঞ্জন দাস |
| একক □ 9A, 9B, 9C & 9D | ড. অভিজিৎ ভট্টাচার্য | ড. ব্রজেশ সেন |
| একক □ 10 | ড. মুরারীপ্রিয় রায় এবং ড. আরোগ্য ভরণ সাহা | ড. হিমাংশু রঞ্জন দাস |

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।

অধ্যাপক (ড.) দেবেশ রায়
নিবন্ধক

जीवनी

संस्कृत विभाग, दिल्ली विश्वविद्यालय

पत्रांक : २०१८

भाग : प्रथम

सूची : १०

| क्र.सं. | नाम | पता |
|---------|-------------------|------------------------|
| १ | श्री. अ. क. शर्मा | १०१, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| २ | श्री. ए. ए. शर्मा | १०२, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| ३ | श्री. ए. ए. शर्मा | १०३, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| ४ | श्री. ए. ए. शर्मा | १०४, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| ५ | श्री. ए. ए. शर्मा | १०५, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| ६ | श्री. ए. ए. शर्मा | १०६, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| ७ | श्री. ए. ए. शर्मा | १०७, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| ८ | श्री. ए. ए. शर्मा | १०८, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| ९ | श्री. ए. ए. शर्मा | १०९, ए. ए. रोड, दिल्ली |
| १० | श्री. ए. ए. शर्मा | ११०, ए. ए. रोड, दिल्ली |

संस्कृत

संस्कृत विभाग, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली-११०००७
संस्कृत विभाग, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली-११०००७
संस्कृत विभाग, दिल्ली विश्वविद्यालय, दिल्ली-११०००७



নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়

SCH - 01

(স্নাতক পাঠক্রম)

পর্যায়

1

| | | |
|--------------|---|---------|
| একক 1A | <input type="checkbox"/> পদার্থের গ্যাসীয় অবস্থা (আদর্শ গ্যাস) | 7-46 |
| একক 1B | <input type="checkbox"/> বাস্তব গ্যাস | 47-77 |
| একক 2A | <input type="checkbox"/> তরল পদার্থের ভৌত ধর্ম | 78-118 |
| একক 2B | <input type="checkbox"/> পদার্থের কঠিন অবস্থা এবং কেলসিট অবস্থা | 119-155 |
| একক 3A | <input type="checkbox"/> পরমাণুর কেন্দ্রক বহির্ভূত অংশের গঠন | 156-182 |
| একক 3B | <input type="checkbox"/> তেজস্ক্রিয়তা এবং পরমাণুর কেন্দ্রকের গঠন | 183-220 |
| একক 4 | <input type="checkbox"/> রাসায়নিক পর্যায়বৃত্তি | 221-257 |
| একক 5A & 5 B | <input type="checkbox"/> তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র | 258-308 |
| একক 5C | <input type="checkbox"/> তাপ রসায়ন | 309-336 |

পর্যায়

2

| | | |
|----------|--|---------|
| একক 6A □ | তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্র | 339-377 |
| একক 6B □ | রাসায়নিক সাম্য ও ভর ক্রিয়া সূত্র | 378-417 |
| একক 7A □ | রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব ও অনুঘটন | 418-450 |
| একক 7B □ | আলোক রসায়ন | 451-460 |
| একক 7C □ | অ-সমসত্ত্ব বা বিসম সিস্টেমের সাম্য ও দশা সমীকরণ | 461-472 |
| একক 7D □ | কোলয়েড | 473-484 |
| একক 8 □ | অ্যাসিড, ক্ষার এবং দ্রাবক | 485-530 |
| একক 9A □ | দ্রবণ—সাধারণ আলোচনা | 531-544 |
| একক 9B □ | দ্রবণের সংখ্যাগত ধর্ম | 545-557 |
| একক 9C □ | তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণ | 558-571 |
| একক 9D □ | তড়িৎচালক বল—তড়িৎ রাসায়নিক কোষ | 572-587 |
| একক 10 □ | রাসায়নিক বন্ধনী ও গঠন আকৃতি | 588-633 |

একক 1A □ পদার্থের গ্যাসীয় অবস্থা (আদর্শ গ্যাস)

গঠন

1A.1 প্রস্তাবনা

1A.2 উদ্দেশ্য

1A.3 গ্যাসের সূত্র সমূহ

(i) বয়েলের সূত্র

(ii) চার্লসের সূত্র

(iii) অ্যাভোগাড্রো সূত্র

1A.4 গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ

1A.5 (i) R এর মাত্রা

(ii) R এর মান

1A.6 (a) গ্রাহমের গ্যাস ব্যাপন সূত্র

(b) ঘদন

(c) ব্যাপন ও ঘদনের ব্যবহারিক প্রয়োগ

1. আণবিক গুরুত্ব নির্ণয়

2. গ্যাসের মিশ্রণ থেকে উপাদানগুলি পৃথকীকরণ

1A.7 ডালটনের অংশ চাপ সূত্র

1A.8 গ্যাসের গতিয় তত্ত্ব

গতিতত্ত্বের মূল স্বীকার্য সমূহ

1A.9 গ্যাসের অণুগুলির বিভিন্ন গড় গতিবেগ

(i) গড়বেগ

(ii) গড় বর্গবেগের বর্গমূল

(iii) সর্বোচ্চ সম্ভাব্য গতিবেগ

- 1A.10 গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব এবং চাপের সমীকরণ
- 1A.11 গ্যাসের গতীয় সমীকরণ থেকে গ্যাসীয় সূত্র সমূহের উপপাদন
- (a) বয়েলের সূত্র
- (b) চার্লসের সূত্র
- (c) অ্যাভোগাড্রো সূত্র
- (d) গ্রাহামের গ্যাস ব্যাপন সূত্র
- (e) ডালটনের অংশ চাপ সূত্র
- 1A.12 গ্যাসের স্থানান্তরজনিত গড় গতীয় শক্তি
- 1A.12a বোলৎসমান ধ্রুবক এবং পরম উষ্ণতা
- 1A.13 গ্যাসের অণুসমূহের বেগবন্টনজনিত ম্যাক্সওয়েলের সূত্র
- 1A.14 ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে বিভিন্ন গড়বেগ নির্ণয়
- 1A.15 সংঘর্ষ সংখ্যা
- 1A.16 গড় মুক্ত পথ
- 1A.17 গ্যাসের তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ
- (a) আণবিক তাপগ্রাহিতার মধ্যে পার্থক্য
- (b) আণবিক তাপদ্বয়ের অনুপাত ও অণুর পারমাণবিকতা
- 1A.18 শক্তির সমবন্টন
- 1A.19 শক্তির সমবন্টন ও গ্যাসের তাপগ্রাহিতা
- 1A.20 সান্দ্রতা
- 1A.21 সারাংশ

1A.1 প্রভাবনা

কঠিন, তরল ও গ্যাসীয় পদার্থের তিন অবস্থার মধ্যে গ্যাসীয় অবস্থা বিশেষ তাৎপর্যপূর্ণ।

- (1) গ্যাসের অণুগুলির আকর্ষণবল দুর্বল, স্বাধীনভাবে সঞ্চারশীল এবং সহজে প্রসারণশীল।
- (2) গ্যাসের ঘনত্ব তরলের তুলনায় অনেক কম কিন্তু সংনম্যতা (compressibility) অনেক বেশি।
- (3) গ্যাসের অণুগুলির গতিশক্তি উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল এবং যে পাত্রে রাখা হয় তাতে সুসমভাবে সর্বত্র অতি সহজে বিণ্ডিত হয়।
- (4) বিভিন্ন গ্যাস যে কোনো পরিমাণে মেশালে পারস্পরিক ব্যাপনক্রিয়ার ফলে সমসত্ত্ব মিশ্রণের (Homogeneous mixture) সৃষ্টি করে।
- (5) রাসায়নিক প্রকৃতির বিভিন্নতা থাকলেও সব গ্যাসই চাপ, উষ্ণতা, আয়তন ও ঘনত্ব সম্পর্কিত ভৌত ধর্মের নিয়মগুলি একইভাবে মেনে চলে।

গ্যাসের আচরণগত সাদৃশ্যগুলি লক্ষ্য করেন বিজ্ঞানী স্যার রবার্ট বয়েল (Sir Robert Boyle), তাঁর সুযোগ্য সহকারী টাউনলে (Townley) এবং আরও অনেকে।

গ্যাসকে সাধারণত দু'ভাগে ভাগ করা যায় (ক) আদর্শ গ্যাস এবং (খ) প্রকৃত গ্যাস।

আদর্শ গ্যাস (Ideal gas) : যে গ্যাস সকল উষ্ণতা এবং চাপে বয়েলের সূত্র, চার্লসের সূত্র, ডাল্টনের অংশ চাপ সূত্র, অ্যামাগার অংশ আয়তন সূত্র, গ্রাহামের ব্যাপন সূত্র ইত্যাদি মান্য করে তাকে আদর্শ গ্যাস বলে। বাস্তব গ্যাস সব উষ্ণতা ও চাপে এইসব সূত্রগুলি মান্য করে না। ফলে আদর্শ গ্যাস একটি কাগজিক গ্যাস।

প্রকৃত গ্যাস (Real gas) : পৃথিবীতে বর্তমান বিভিন্ন গ্যাস যেমন — অক্সিজেন, হাইড্রোজেন, নাইট্রোজেন, অ্যামোনিয়া ইত্যাদিকে প্রকৃত গ্যাস ও বাস্তব গ্যাস বলে। এইসব বাস্তব গ্যাস আদর্শ গ্যাসের সূত্রগুলি শর্তসাপেক্ষে অর্থাৎ নিম্নচাপে এবং উচ্চ উষ্ণতায় মান্য করে। সকল উষ্ণতায় ও চাপে মান্য করে না।

এই এককের প্রথম অধ্যায়ে আদর্শ গ্যাস এবং পরবর্তী অধ্যায়ে প্রকৃত গ্যাস সম্পর্কে আলোচনা করা হয়েছে।

1A.2 উদ্দেশ্য

এই এককটিতে যে সব তথ্য সম্পর্কে আলোচনা করা হয়েছে সেগুলো হ'ল—

(১) কোনো গ্যাসীয় পদার্থের ক্ষেত্রে পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণিত সূত্র সমূহ যেমন — বয়েলের সূত্র, চার্লসের সূত্র ইত্যাদি সম্পর্কে আলোচনা করা হয়েছে।

(২) গ্যাসের আচরণবিধি অনুসরণ করে যেসব স্বীকার্য বা প্রকল্পের ধারণা করা হয়েছে সেগুলি অনুসরণ করে গ্যাসের চাপের গণনা পদ্ধতি সম্পর্কে আলোচনা করা হয়েছে।

(৩) চাপের সমীকরণ থেকে পরীক্ষালব্ধ সূত্রগুলিতে কীভাবে উপনীত হওয়া যায় সে সম্পর্কে আলোচনা করা হয়েছে। এরফলে স্বীকার্যগুলিকে তত্ত্ব হিসেবে স্বীকৃতি দেওয়া সম্ভব হয়েছে।

(৪) গ্যাসের অণুগুলি গতিশীল। গতিশক্তির সঙ্গে উষ্ণতার সম্পর্ক, গতিবেগের বন্টন সম্পর্কিত ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ ও তার ব্যাখ্যা দেওয়া হয়েছে।

(৫) শক্তির সমবন্টন, গ্যাসের তাপগ্রাহিতা, গ্যাসের সাক্ষতা ইত্যাদি গ্যাসের অন্তর্নিহিত বিভিন্ন ধর্ম সম্পর্কে আলোচনা করা হয়েছে।

1A.3 গ্যাসের সূত্র সমূহ

গ্যাসের প্রকৃতি যাইহোক না কেন চাপ, উষ্ণতা, আয়তন ইত্যাদি কারকগুলির পরিবর্তনের ফলে গ্যাসের ভৌত ধর্মগুলি কতকগুলি সাধারণ সরল সূত্রাকারে বিবৃত করা যায়।

(i) বয়েলের সূত্র : চাপের প্রভাব (Boyle's law, Influence of pressure) : রবার্ট বয়েল (1662 খ্রিস্টাব্দে) স্থির উষ্ণতায় নির্দিষ্ট ভরের গ্যাসের আয়তনের সঙ্গে চাপের সম্পর্কটি পরীক্ষার মাধ্যমে লক্ষ্য করেন।

“স্থির উষ্ণতায় নির্দিষ্ট ভরের কোন গ্যাসের আয়তন চাপের সঙ্গে ব্যস্তানুপাতে পরিবর্তিত হয়।” এটাই বয়েলের সূত্র।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ($t^{\circ}\text{C}$), নির্দিষ্ট পরিমাণ (n গ্রাম অণু) কোন গ্যাসের চাপ P ও আয়তন V হলে সম্পর্কটি গাণিতিকভাবে লেখা যায় —

$$V \propto \frac{1}{P} \quad \text{যখন } n \text{ and } t \text{ ধ্রুবক} \quad (1A.1)$$

$$\text{বা } V = \frac{K}{P} \quad [K = \text{ধ্রুবক}]$$

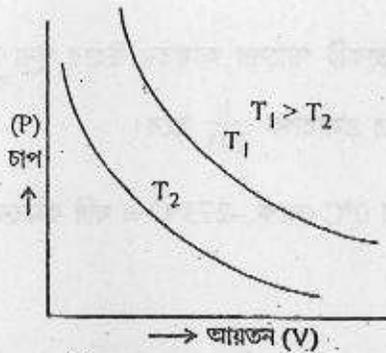
$$\text{বা } PV = K$$

কোন গ্যাসের একই উষ্ণতায় চাপ ও অনুসঙ্গী আয়তনের গুণফল যদি যথাক্রমে P_1V_1, P_2V_2 ইত্যাদি হয় তবে $P_1V_1 = P_2V_2 = P_3V_3 = \dots = K$

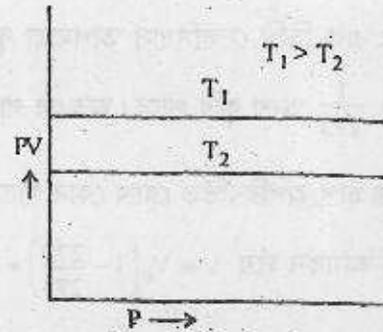
এক্ষেত্রে চাপ বনাম আয়তনের রেখাচিত্র অঙ্কন করলে নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় একটি আয়ত পরাবৃত্ত (Rectangular hyperbola) পাওয়া যায়। বিভিন্ন স্থির উষ্ণতায় একইরকম পরাবৃত্ত পাওয়া যায়। এক একটি

পর্যাপ্তকে সমোষ্ণরেখা (isothermal) বলে [চিত্র 1A.1]

আবার চাপ ও আয়তনের গুণফল (PV) বনাম চাপ (P) বসিয়ে রেখাচিত্র অঙ্কন করলে P অক্ষের সমান্তরাল অনুভূমিক সরলরেখা পাওয়া যায়। (চিত্র 1A.2)



(চিত্র 1A.1) বয়েলের সমোষ্ণরেখা
আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে



(চিত্র 1A.2) অ্যামাগা রেখা
আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে

বিভিন্ন উষ্ণতায় এই সমোষ্ণ রেখাগুলিকে অ্যামাগা (Amagat) সমোষ্ণরেখা বলে। আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে চাপ আয়তন সমহারে কমে ফলে PV গুণফলটি অপরিবর্তিত থাকে। সমোষ্ণরেখার পাশে উষ্ণতা লেখা হয়।

একইভাবে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপ বনাম আয়তনের অন্যান্যক (P বনাম $\frac{1}{V}$) বসিয়ে রেখাচিত্র অঙ্কন করলে একটি মূলবিন্দুগামী সরলরেখা পাওয়া যায়।

(ii) চার্লসের সূত্র বা গে-লুসাকের সূত্র — উষ্ণতার প্রভাব (Charles' law or Gay Lussac's law — Influence of temperature):

1787 খ্রিস্টাব্দে চার্লস উষ্ণতা বৃদ্ধিতে গ্যাসের প্রসারণ লক্ষ্য করেন এবং গে-লুসাক 1802 খ্রিস্টাব্দে যে সূত্রটি বিবৃত করেন তা এখন সাধারণত চার্লসের সূত্র নামে পরিচিত।

চার্লসের সূত্রটি হলো—স্থির চাপে নির্দিষ্ট ভরের কোন গ্যাসের আয়তন প্রতি ডিগ্রি সেলসিয়াস উষ্ণতা বৃদ্ধি বা হ্রাসে 0° সেলসিয়াস উষ্ণতায় ঐ গ্যাসের আয়তনের $\frac{1}{273}$ ভাগ বাড়ে বা কমে।

$$[\text{সংখ্যাটি প্রকৃতপক্ষে } \frac{1}{273.16}]$$

অর্থাৎ স্থির চাপে (P) n গ্রাম অণু ভরের কোন গ্যাসের আয়তন 0°C এবং 1°C উষ্ণতায় যথাক্রমে V_0 এবং V_1 হলে সূত্রানুযায়ী

$$\begin{aligned}
V_t &= V_0 + \frac{t}{273} \cdot V_0 \\
&= V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \\
&= V_0 \left(\frac{273+t}{273} \right) \quad (1A.2)
\end{aligned}$$

অর্থাৎ এক ডিগ্রি সেনসিয়াস তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে প্রত্যেকটি গ্যাসের আয়তন উহার শূন্য ডিগ্রিতে যা আয়তন তার $\frac{1}{273}$ অংশ বৃদ্ধি পাবে। অতএব গ্যাসের ক্ষেত্রে প্রসারণক $\frac{1}{273}$ হবে।

আবার চাপ অপরিবর্তিত রেখে কোন গ্যাসের উষ্ণতা 0°C থেকে -273°C এ যদি কমানো সম্ভব হয় তবে গ্যাসের আয়তন হবে $V = V_0 \left(1 - \frac{273}{273} \right) = 0$ ।

অর্থাৎ -273° উষ্ণতায় সমস্ত গ্যাসের আয়তন লোপ পাওয়া উচিত। কার্যত এই উষ্ণতায় পৌঁছানোর বহুপূর্বেই গ্যাস তরলে পরিণত হয়। -273°C উষ্ণতাকে পরম শূন্য (absolute zero) বলা হয়। এবং সূত্রানুযায়ী এই উষ্ণতার নীচে কোন উষ্ণতা মাপা সম্ভব নয়। পরমশূন্যকে শূন্য ধরে ডিগ্রির মাপকে 1°C এর সঙ্গে সমান রেখে একটি পরম উষ্ণতা স্কেল (absolute scale of temperature) উদ্ভাবন করেন লর্ড কেলভিন (Lord Kelvin)। এই স্কেলকে কেলভিন স্কেল বা পরম উষ্ণতা স্কেল বলে। এই স্কেল অনুযায়ী

$$t^\circ\text{C হবে } (273 + t^\circ)\text{K} = \text{TK} ।$$

একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ গ্যাসের আয়তন $t_1^\circ\text{C}$ ও $t_2^\circ\text{C}$ এ V_1 ও V_2 হয় তবে

$$V_1 = V_0 \left(\frac{273+t_1}{273} \right) \text{ এবং } V_2 = V_0 \left(\frac{273+t_2}{273} \right)$$

$$\text{সুতরাং } \frac{V_1}{V_2} = \frac{273+t_1}{273+t_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{অথবা } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \dots = K \text{ (ধ্রুবক)}$$

$$\text{অথবা } V = KT$$

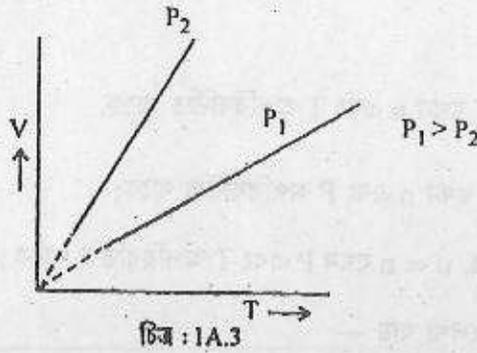
$$\text{অথবা } V \propto T \text{ (1A.3)}$$

সুতরাং এই বিকল্প রূপেও চার্লসের সূত্রটিকে বলা যায় —

'নির্দিষ্ট চাপে নির্দিষ্ট ভরের কোন গ্যাসের আয়তন পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক।'

অনুরূপভাবে "নির্দিষ্ট আয়তনে নির্দিষ্ট ভরের কোন গ্যাসের চাপ উষ্ণতার পরম উষ্ণতার সমান সমানুপাতিক।" এটিকে গে-লুসাক সূত্রও বলা হয়।

চার্লসের সূত্রকে রেখাচিত্রে প্রকাশ করলে সমচাপ রেখা (Isobar) পাওয়া যায় এবং এগুলি রেখা চিত্রে মূলবিন্দু দিয়ে যাবে। (চিত্র 1A.3)



(iii) অ্যাভোগাড্রো সূত্র (Avogadro's law) : অ্যামাডিও অ্যাভোগাড্রো (Amedeo Avogadro, 1811) ফলন করেন পদার্থমাত্রই কতকগুলি ক্ষুদ্র কণা বা অণুর সমষ্টি এবং অণু আবার এক বা একাধিক পরমাণু দ্বারা গঠিত। অ্যাভোগাড্রো গ্যাসের পরিমাণ বা ভরের সঙ্গে আয়তনের একটি সম্পর্ক নির্ধারণ করেন।

অ্যাভোগাড্রো প্রকল্পটি হল 'একই উষ্ণতায় ও চাপে, সমআয়তন বিশিষ্ট সকল গ্যাসে অণুর সংখ্যা সমান।'

অণুর ধারণা পরোক্ষ প্রমাণ দ্বারা প্রতিষ্ঠিত। ফলে অ্যাভোগাড্রো প্রকল্প অ্যাভোগাড্রো সূত্র নামে অভিহিত করা হয়। একথা পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণিত যে "প্রমাণ চাপ (এক অ্যাটমস্ফিয়ার) ও উষ্ণতায় (0°C) কোন গ্যাসের এক গ্রাম অণুর আয়তন 22.414 লিটার।"

সুতরাং নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় যে কোন গ্যাসের আয়তন (V) উষ্ণতার গ্রাম অণু সংখ্যার বা গ্রাম অণুতে প্রকাশিত ভরের (n) সমানুপাতী। অর্থাৎ অ্যাভোগাড্রো সূত্রানুযায়ী চাপ (P) এবং উষ্ণতা (T) অপরিবর্তিত হলে যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$V \propto n \dots (1A.4) \quad [V = \text{গ্যাসের আয়তন এবং } n = \text{গ্রাম অণুতে প্রকাশিত ভরের পরিমাণ}]$$

এক গ্রাম অণু যে কোন গ্যাসের অণুর সংখ্যা সর্বদা সমান এবং এই সংখ্যাকে অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা (N_0) বলে। এবং $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ । যদি n গ্রাম অণু কোন গ্যাসে N সংখ্যক অণু থাকে তবে $n = \frac{N}{N_0}$ ।

1A.4 গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ [Equation of state of gases] :

বয়েলের সূত্র, চার্লসের সূত্র এবং অ্যাডোগাজো সূত্রের সমন্বয়ে আদর্শ গ্যাসের একটি সমীকরণ উপপাদন করা যায়।

অর্থাৎ চাপ (P), উষ্ণতা (T), আয়তন (V) ও গ্রাম অণুর সংখ্যাকে একটি সমীকরণে সংযুক্ত করা সম্ভব।

আমরা জানি —

বয়েলের সূত্রে, $v \propto \frac{1}{p}$ যখন n এবং T অপরিবর্তিত থাকে,

চার্লসের সূত্রে, $v \propto T$ যখন n এবং P অপরিবর্তিত থাকে,

এবং অ্যাডোগাজো সূত্রে, $v \propto n$ যখন P এবং T অপরিবর্তিত থাকে।

তিনটি সূত্রের সমন্বয়ে লেখা যায় —

$v \propto n \frac{T}{p}$ যখন n, T এবং P রাশিই পরিবর্তনীয়।

বা $v = \frac{nRT}{p}$ R = ধ্রুবক সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবকও বলা হয়।

বা $Pv = nRT$ (1A.5)

এখানে R একটি ধ্রুবক অথবা $PV = RT \left[V = \frac{v}{n} \right]$ (1A.6)

অর্থাৎ যখন $n = 1$ গ্রাম অণু

এখন $Pv = nRT$ বা $PV = RT$

সমীকরণটিকে গ্যাসের অবস্থা জ্ঞাপক সমীকরণ বলে। এই সমীকরণটি গ্যাসের প্রকৃতি নিরপেক্ষ। এবং সমীকরণটিকে আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ (Ideal gas equation) বলে।

আবার $R = \frac{PV}{T}$, R এর মান সব গ্যাসের ক্ষেত্রে সমান। একে সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক (Universal gas constant) বলে।

আদর্শ গ্যাসের সমীকরণটিকে ঘনত্ব (d) দিয়েও প্রকাশ করা যায়।

$PV = nRT$ যখন $n = \frac{g}{M}$ অর্থাৎ M আণবিক ভরবিশিষ্ট g গ্রাম পরিমাণ গ্যাসের অণু সংখ্যা n

সুতরাং $PV = \frac{g}{M} RT$, n এর মান বসিয়ে পাই

$$\text{অথবা } PM = \frac{g}{V} RT$$

$$\text{অথবা } M = \frac{gRT}{PV} \quad (1A.7)$$

গ্যাসের আণবিক ভর নির্ণয়ে এই সমীকরণটি বিশেষ কার্যকরী।

1A.5 (i) R এর মাত্রা : (Dimension of R)

R শূন্য সংখ্যা নয়, এর মাত্রা আছে। আদর্শ গ্যাস সমীকরণ থেকে R এর মাত্রা নির্ণয় করা যায়।

আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ থেকে

$$R = \frac{PV}{nT} \text{ অর্থাৎ}$$

$$R \text{ এর মাত্রা} = \frac{(\text{চাপের মাত্রা}) \times (\text{আয়তনের মাত্রা})}{(\text{গ্রাম অণুর সংখ্যা}) \times (\text{উষ্ণতার মাত্রা})} \quad \dots (1A.8)$$

$$\text{আবার চাপের মাত্রা} = \frac{\text{বলের মাত্রা}}{(\text{দৈর্ঘ্যের মাত্রা})^2}$$

$$\text{আয়তনের মাত্রা} = (\text{দৈর্ঘ্যের মাত্রা})^3$$

অতএব (1A.8) থেকে,

$$\begin{aligned} R \text{ এর মাত্রা} &= \frac{\frac{\text{বলের মাত্রা}}{(\text{দৈর্ঘ্যের মাত্রা})^2} \times (\text{দৈর্ঘ্যের মাত্রা})^3}{\text{উষ্ণতার মাত্রা} \times \text{গ্রাম অণুর সংখ্যা}} \\ &= \frac{\text{বলের মাত্রা} \times \text{দৈর্ঘ্যের মাত্রা}}{\text{উষ্ণতার মাত্রা} \times \text{গ্রাম অণুর সংখ্যা}} \\ &= \frac{\text{কার্যের বা শক্তির মাত্রা}}{\text{উষ্ণতার মাত্রা} \times \text{গ্রাম অণুর সংখ্যা}} \end{aligned}$$

সুতরাং R এর মাত্রা = শক্তি / ডিগ্রি / মোল

$$\text{বা } = \text{শক্তি ডিগ্রি}^{-1} \text{ মোল}^{-1} = \text{ML}^2\text{S}^{-2}\text{n}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

এখানে ডিগ্রি কেলভিনে (K) প্রকাশ করা হয়।

1A.5 (ii) বিভিন্ন এককে R এর মান (Value of R in various units)

(ক) লিটার-অ্যাটমস্ফিয়ার এককে R এর মান (R in litre-atmosphere limit)

$$\text{আদর্শ গ্যাস সমীকরণ } Pv = nRT$$

$$\text{বা } Pv = RT \quad (n = 1)$$

$$R = \frac{PV}{T} \quad P = \text{প্রমাণ চাপ} = 1 \text{ অ্যাটমস্ফিয়ার}$$

$$V = \text{মোলার আয়তন} = 22.414 \text{ লিটার}$$

$$T = 273 \text{ কেলভিন}$$

$$= \frac{1 \times 22.414}{273} \frac{\text{অ্যাটমস্ফিয়ার} \times \text{লিটার}}{\text{মোল ডিগ্রি কেলভিন}}$$

$$= 0.0821 \text{ লিটার-অ্যাটমস্ফিয়ার কেলভিন}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

$$= 82.1 \text{ সিসি-অ্যাটমস্ফিয়ার কেলভিন}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

(খ) R এর মান আর্গ, জুল ও ক্যালরি এককে (Value of R in erg, Joule and Calorie unit)

এখন এক অ্যাটমস্ফিয়ার = 1 সেমি² প্রস্থচ্ছেদের উপর 76 সেমি উচ্চতা

বিশিষ্ট পারদস্তম্ভের ওজন। পারদের ঘনত্ব = 13.6 গ্রাম / সিসি এবং অভিকর্ষজ ত্বরণ = 981 সেমি / সেকেন্ড²

আর্গ কেলভিন⁻¹ মোল⁻¹

$$\therefore R = \frac{PV}{1 \times T} = \frac{76 \times 13.6 \times 981 \times 22414}{1 \times 273}$$

$$= 8.314 \times 10^7 \text{ আর্গ কেলভিন}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ জুল কেলভিন}^{-1} \text{ মোল}^{-1} [1 \text{ জুল} = 10^7 \text{ আর্গ}]$$

$$= \frac{8.314}{4.184} \text{ ক্যালরি কেলভিন}^{-1} \text{ মোল}^{-1} \quad [1 \text{ ক্যালরি} = 4.184 \text{ জুল}]$$

$$= 1.987 \text{ ক্যালরি কেলভিন}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

$$\approx 2 \text{ ক্যালরি কেলভিন}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

$$[\text{যেহেতু } P = \frac{\text{ডাইন}}{(\text{সেমি})^2} \quad V = (\text{সেমি})^3 \quad \text{আর্গ} = \text{ডাইন} \cdot \text{সেমি}]$$

$$\text{এবং ডাইন} = \text{গ্রাম সেমি সেকেন্ড}^{-2}$$

(গ) SI এককে R এর মান (Value of R in SI unit) :

$$R = \frac{1M^2 \cdot (0.76m) (13.6 \times 10^3 Kg'm^{-3}) (9.81mS^{-2}) \times (22.414 \times 10^{-3} m^3)}{m^2 \times 273.16K \times mol}$$

$$= \frac{1.01325 \times 10^5 Nm^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} m^3}{273.16K \times mol.}$$

$$= 8.314 NmK^{-1} mol^{-1}$$

$$= 8.314 \text{ জুল } K^{-1} \text{ মোল}^{-1} \quad [\because \text{নিউটন মিটার} = \text{জুল}]$$

[অর্থাৎ S.I. এককে চাপের একক নিউটন / (মিটার)² বা Nm² এবং আয়তনের একক (মিটার)³ বা m³, এক অ্যাটমস্ফিয়ার = 1.01325 × 10⁵ N m⁻² এবং N = Kg.m.s⁻²

সুতরাং R এর মান বিভিন্ন এককে :

$$R = 0.821 \text{ লি-অ্যাটমস্ফিয়ার / ডিগ্রি (K) / মোল}$$

$$= 82.1 \text{ সি.সি. - অ্যাটমস্ফিয়ার / ডিগ্রি (K) / মোল}$$

$$= 8.314 \times 10^7 \text{ আর্গ / ডিগ্রি (K) / মোল}$$

$$= 1.987 \text{ ক্যালরি / ডিগ্রি (K) / মোল}$$

$$= 8.314 \times 10 \text{ Nm / ডিগ্রি (K) / মোল বা } 8.314 \text{ জুল / ডিগ্রি (K) / মোল।}$$

1A.6 (a) গ্রাহামের গ্যাস ব্যাপন সূত্র [Graham's law of diffusion of gas]

একাধিক গ্যাস একত্রে রাখলে তারা সম্পূর্ণ মিশে যায় এবং তাদের সমসত্ত্ব মিশ্রণ (Homogeneous mixture) তৈরি হয়।

যেমন — ঘরের এক কোণে অল্প পরিমাণ ক্লোরিন গ্যাস ছাড়লে অতি দ্রুত ঘরের সর্বত্র এটি বাতাসের সঙ্গে সমানভাবে মিশে যায়। একে গ্যাসের ব্যাপন (Diffusion) বলা হয়। অর্থাৎ যে ধর্মের জন্য কোনো গ্যাস স্বতঃস্ফূর্তভাবে অন্য কোনো গ্যাসের সঙ্গে সমসত্ত্বভাবে মিশে যায় সেই ধর্মকে গ্যাসের ব্যাপন (Diffusion) বলে। ব্যাপন গ্যাস মাত্রেরই স্বাভাবিক ধর্ম।

আবার দেখা যায় রবারের বেলুনের মধ্যে হাইড্রোজেন রাখলে তা ধীরে ধীরে বেলুনের আন্তঃআণবিক ফাঁকের মধ্য দিয়ে বেরিয়ে আসে।

প্রতি সেকেন্ডে যে আয়তন গ্যাস নির্গত হয় তাকে ব্যাপন হার (Rate of Diffusion) বলে। এই ব্যাপন হার গ্যাসের চাপ ও উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। এবং সব গ্যাসের ব্যাপন হার সমান নয়। এ বিষয়ে গ্রাহামের (1833) সূত্রটি নিম্নরূপ।

গ্রাহামের গ্যাস ব্যাপন সূত্র : 'নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে কোন গ্যাসের ব্যাপন হার গ্যাসটির ঘনত্বের বা মোলার ভরের বর্গমূলের ব্যস্তানুপাতিক। অন্যভাবে বলা যায় একটি গ্যাসের ঘনত্ব 'd' হলে নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায়

কোন নির্দিষ্ট সচ্ছিন্ন প্রাচীরের ভিতর দিয়ে গ্যাসটির ব্যাপন হার

$$r \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \text{ অথবা } r = \frac{K}{\sqrt{d}} \quad [K = \text{ধ্রুবক}],$$

নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় একই সচ্ছিন্ন পদার্থের মধ্যে দিয়ে দুটি গ্যাস A ও B এর ব্যাপন হারের ক্ষেত্রে

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}}$$

অ্যভোগাড্রো সূত্র অনুযায়ী একই চাপ ও উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু পরিমাণ দুটি গ্যাসের আয়তন সমান (V) হয়। ফলে

$$\frac{r_A}{r_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (1A.9)$$

যেহেতু $d_B = \frac{M_B}{V}$, $d_A = \frac{M_A}{V}$ এবং $D_B = \frac{M_B}{2}$ ও $D_A = \frac{M_A}{2}$ এখানে, d, M এবং D যথাক্রমে গ্যাসের ঘনত্ব, আণবিক গুরুত্ব এবং বাষ্পঘনত্ব।

(b) স্বদন (Effusion) : একটি ফাঁপা কঠিন পাত্রের দেওয়ালে অতি সূক্ষ্ম ছিদ্র করে উচ্চ চাপে গ্যাস রাখলে উচ্চ চাপে গ্যাসের ঐ ছিদ্রপথে নিষ্করণের ঘটনাকে স্বদন বলে। স্বদনও একইভাবে ব্যাপন সূত্র মেনে চলে। অর্থাৎ “নির্দিষ্ট উষ্ণতা ও চাপে বিভিন্ন গ্যাসের স্বদনের হার ঐ গ্যাসগুলির নিজ নিজ ঘনত্বের বর্গমূলের সঙ্গে ব্যস্তানুপাতিক।”

ব্যাপন গ্যাসের স্বাভাবিক ঘটনা। গ্যাস মিশ্রণ পৃথকীকরণের ক্ষেত্রে সচ্ছিন্ন পর্দা সচ্ছিন্ন দেওয়াল যুক্ত পাত্র দরকার। ব্যাপনের জন্য সাধারণ চাপই যথেষ্ট। ব্যাপন ধীরে ধীরে হয়।

অন্যদিকে স্বদন একটি কৃত্রিম প্রক্রিয়া। এরজন্য গ্যাস ধারক পাত্রের দেওয়ালে একটি সূক্ষ্ম কৃত্রিম ছিদ্র পথের প্রয়োজন। স্বদন উচ্চ চাপে ঘটে ফলে স্বদন একটি দ্রুত প্রক্রিয়া।

(c) ব্যাপন ও স্বদনের ব্যবহারিক প্রয়োগ : (1) আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় একই আয়তনের (V ঘন সেন্টিমিটার) দুটি ব্যাস (1 এবং 2) একই প্রাচীরের সচ্ছিন্ন পথ দিয়ে যথাক্রমে t_1 এবং t_2 সময়ে বাহিরে আসতে পারে। সেক্ষেত্রে গ্যাসটির ব্যাপন হার হবে

$$r_1 = \frac{v}{t_1} \text{ এবং } r_2 = \frac{v}{t_2}; \text{ এবং } \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\therefore \frac{\frac{v}{t_1}}{\frac{v}{t_2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \text{ অথবা } \frac{t_2}{t_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \text{ অথবা } \frac{t_2^2}{t_1^2} = \frac{M_2}{M_1}$$

$$\text{অথবা } M_2 = M_1 \left(\frac{t_2^2}{t_1^2} \right) \quad (1A.10)$$

সুতরাং পরীক্ষার সাহায্যে যদি দুটি গ্যাসের ব্যাপনের সময় t_1 ও t_2 মাপা হয় এবং একটি গ্যাসের আণবিক গুরুত্ব M_1 জানা থাকে তবে অপর গ্যাসটির আণবিক গুরুত্ব অনায়াসেই গণনা করা যায়।

উদাহরণ : একই আয়তনের হাইড্রোজেন ও অক্সিজেন গ্যাসের একটি সচ্ছিন্ন প্রাচীরের ভিতর দিয়ে বার হয়ে আসতে যথাক্রমে 16 সেকেন্ড এবং 64 সেকেন্ড সময় লাগে। হাইড্রোজেনের আণবিক গুরুত্ব 2 হলে অক্সিজেনের আণবিক গুরুত্ব কত হবে?

মনে করি হাইড্রোজেন 1 নং গ্যাস এবং অক্সিজেন 2 নং গ্যাস। সমীকরণ অনুযায়ী

$$\frac{M_2}{M_1} = \frac{t_2^2}{t_1^2}$$

এখন হাইড্রোজেনের আণবিক গুরুত্ব 2

$$\therefore \frac{M_2}{M_1} = \frac{64 \times 64}{16 \times 16} = 16$$

$$M_2 = 16 \times 2 = 32$$

(2) গ্যাসের মিশ্রণ থেকে উপাদানগুলি পৃথকীকরণ (Separation of components from a mixture of gases):

দুটি গ্যাসের একটি মিশ্রণ থেকে গ্যাস দুটিকে ব্যাপন বা স্বদনের মাধ্যমে পৃথক করা যায়। অধিক আণবিক ভরের গ্যাসের ব্যাপন হার কম এবং লঘুতর আণবিক ভর বিশিষ্ট গ্যাসের ব্যাপন হার বেশি। ভিন্ন ভরের দুটি গ্যাসকে বারবার ব্যাপন করার ফলে লঘুতর গ্যাসটি প্রতিবারে অধিকতর পরিমাণে দেওয়ালের ছিদ্র দিয়ে বেরিয়ে আসে। এইভাবে ভারী গ্যাসটির থেকে লঘু গ্যাসটিকে পৃথক করা যায়। মিশ্রণের কোনো একটি গ্যাসের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির এই প্রক্রিয়াকে অ্যাটমোলিসিস (atomolysis) বলে। এই ধরনের গাঢ়ীকরণের দ্বারা বিভিন্ন ভরযুক্ত সমস্থানিক গুলিকে পৃথক করা যায়।

1A.7 ডালটনের অংশচাপ সূত্র [Dalton's law of partial pressure] :

“নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও নির্দিষ্ট আয়তনের পাত্রে একটি গ্যাস মিশ্রণের মোট চাপ ঐ মিশ্রণের গ্যাসীয় উপাদান গুলির অংশচাপের সমষ্টির সমান।”

প্রকৃতপক্ষে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একটি গ্যাস মিশ্রণে (যেখানে গ্যাসগুলির মধ্যে কোন বিক্রিয়া হয় না)

প্রতিটি গ্যাস উপাদানের অংশ চাপ এবং গ্যাসটি এককভাবে সমস্ত পাত্রের আয়তন জুড়ে থাকলে যে চাপ দেয় তার সঙ্গে সমান।

সুতরাং গ্যাস মিশ্রণের মোট চাপ যদি P হয় এবং উপাদানগুলির অংশ চাপ p_1, p_2, p_3 ইত্যাদি হয় তবে সূত্রানুযায়ী $P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$ (1A.11)

আদর্শ গ্যাসের সমীকরণের সাহায্যে ডালটনের অংশচাপ সূত্রটি বোঝানো যায়।

ধরা যাক T K উষ্ণতায় V আয়তন বিশিষ্ট পাত্রে n_1, n_2, n_3 ইত্যাদি মোল পরিমাণ গ্যাসগুলিকে মিশ্রিত করা হল এবং গ্যাসগুলির অংশচাপ হল যথাক্রমে p_1, p_2, p_3 ইত্যাদি। মিশ্রণে উপস্থিত বিভিন্ন গ্যাসগুলির অংশ চাপ

$$p_1 V = n_1 RT \quad \text{বা} \quad p_1 = \frac{n_1}{V} RT$$

$$p_2 V = n_2 RT \quad \text{বা} \quad p_2 = \frac{n_2}{V} RT$$

$$p_3 V = n_3 RT \quad \text{বা} \quad p_3 = \frac{n_3}{V} RT$$

$$\begin{aligned} \text{অতএব} \quad p_1 + p_2 + p_3 + \dots &= \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{V} RT \\ &= \frac{n}{V} RT = P \end{aligned}$$

সুতরাং $P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$ (ডালটনের অংশ চাপসূত্র) (1A.11)

যেখানে $n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n$ মোট মোল সংখ্যা

এবং $P =$ মিশ্রণের মোট চাপ

$$\therefore \text{দেখা যায়} \quad \frac{p_1}{P} = \frac{n_1 RT / V}{n RT / V} = \frac{n_1}{n} = X_1 \quad (\text{মোল ভগ্নাংশ})$$

$$\text{বা} \quad p_1 = X_1 P \dots \dots \dots (1A.12)$$

সুতরাং একটি গ্যাস মিশ্রণে একটি উপাদানের অংশ চাপ = মিশ্রণে উপাদানটির মোল ভগ্নাংশ X মিশ্রণের মোট চাপ।

1A.8 গ্যাসের গভীয় তত্ত্ব [Kinetic theory of gases]

বয়েল, চার্লস, অ্যাভোগ্যাড্রো বা ডালটনের পরীক্ষালব্ধ সূত্রগুলি থেকে গ্যাসের অবস্থাগত সমীকরণ ($PV = nRT$) পাওয়া সম্ভব হয়েছে। এই সূত্রগুলি ও গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ প্রকৃতি নির্বিশেষে সব গ্যাসই

মেনে চলে। ফলে বিজ্ঞানীরা বহুদিনের চেষ্টায় একটি যান্ত্রিক মডেলের কল্পনা করার চেষ্টা করেন যার ভিত্তিতে পরীক্ষালব্ধ সূত্রগুলি অনায়াসে ব্যাখ্যা করা যায়। ক্লসিয়াস (Clausius), ম্যাক্সওয়েল (Maxwell), বোলৎসমান (Boltzmann) প্রভৃতি যুগান্তকারী বিজ্ঞানীদের সম্বন্ধে প্রচেষ্টায় আদর্শ গ্যাসের গঠন ও ব্যবহার সম্পর্কে যুক্তি সঙ্গত কয়েকটি স্বীকার্যের (postulates) ভিত্তিতে একটি মডেল রচনা করা সম্ভব হয়েছে।

গতিতত্ত্বের মূল স্বীকার্য সমূহ (Main postulates of The Kinetic Theory) :

তত্ত্বকে প্রতিষ্ঠা করতে গেলে প্রথমে কতকগুলি বিষয় স্বীকার করতে হয়। এই গুলিকে স্বীকার্য বলে। স্বীকার্যগুলি (postulates) আসলে যুক্তিসঙ্গত কিন্তু কিছু কিছু অপ্রমাণিত অঙ্গীকার সমূহ (assumptions) মাত্র। গভীর তত্ত্বের মুখ্য স্বীকার্যগুলি নিম্নরূপ—

- (i) গ্যাসমাত্রই অসংখ্য ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র সমভরের কণিকা বা অণুর সমবায়ে গঠিত।
- (ii) গ্যাসের অণুগুলি নিরন্তর সরলরৈখিক পথে সর্বদিকে ধাবিত হচ্ছে। ফলে অণুগুলি পরস্পরের সঙ্গে এবং পাত্রের অভ্যন্তরে দেওয়ালের গায়ে অবিরাম ধাক্কা দিচ্ছে। এবং প্রতিটি সংঘর্ষের ফলে অণুর দিক পরিবর্তন হচ্ছে।
- (iii) গ্যাস অণুগুলির প্রতিটি সংঘর্ষই সম্পূর্ণ স্থিতিস্থাপক (elastic)। ফলে গতিশক্তির কোনো পরিবর্তন হয় না।
- (iv) পাত্রের দেওয়ালে গ্যাস অণুগুলির সংঘর্ষের ফলে গ্যাসের চাপের সৃষ্টি হয়।
[সংঘর্ষ সংখ্যা বাড়লে চাপ বাড়ে। ফলে স্থির আয়তনে উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বা স্থির উষ্ণতায় পাত্রের আয়তন কমালে গ্যাসের চাপ বাড়ে।]
- (v) গ্যাস অণুগুলির মধ্যে কোনো আকর্ষণ বা বিকর্ষণ বল নেই।
- (vi) গ্যাস অণুগুলি বিন্দুসদৃশ এবং পাত্রের আয়তনের তুলনায় অণুর আয়তন খুবই নগণ্য।
- (vii) গ্যাস অণুগুলির গড় গভীর শক্তি গ্যাসের পরম উষ্ণতার (T) সমানুপাতিক।

1A.9 গ্যাসের অণুগুলির বিভিন্ন গড় গতিবেগ :

যে কোনো পরিমাণ গ্যাস অসংখ্য অণু সমাহারে গঠিত। গ্যাস অণুগুলি সর্বদা সঞ্চারশীল এবং ইতস্তত সংঘর্ষের ফলে অণুগুলির গতির মান ও অভিমুখ সর্বদাই পরিবর্তিত হয়। সুতরাং গ্যাসের গতিবেগ বলতে অণুগুলির গড় গতিবেগ বলা হয়। পরিস্থিতি বিচারে বিভিন্ন গড় গতিবেগের আলোচনা করা যায়।

(i) গড়বেগ (average velocity) : ধরা যাক একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ গ্যাসে n সংখ্যক গ্যাস অণু বর্তমান। যদি এর মধ্যে n_1 সংখ্যক অণুর বেগ C_1 , n_2 সংখ্যক অণুর বেগ C_2 ইত্যাদি হয় তবে গড় বেগ হবে:

$$\text{গড় বেগ} = \frac{n_1 C_1 + n_2 C_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum n_i C_i}{n}$$

$$\text{যেখানে } n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n \dots \dots \dots (1A.13)$$

এবং $i = 1, 2, 3, \dots$ ইত্যাদি।

এই গড়বেগ প্রকৃত পক্ষে গড় দ্রুতি। এখানে বেগের ধনাত্মক মানই ধরা হয়েছে। কিন্তু বেগের ঋণাত্মক সম্ভাবনাকে ধরা হয়নি। অণুগুলির সবদিকে গতি ধরলে গড় মান শূন্য হবার সম্ভাবনা থাকে যা অণুগুলির স্থিতিশীলতাকে নির্দেশ করে। গতিশীল গ্যাস অণুর ক্ষেত্রে যা বাস্তব নয়।

ধরা যাক সংক্ষেপে গ্যাসের একটি অণুর বেগ C_1 এবং অপর একটি অণুর মান $-C_1$ । সেক্ষেত্রে দুটি

$$\text{অণুর গড়বেগ} = \frac{C_1 + (-C_1)}{2} = 0$$

সুতরাং গড় গতিবেগ নির্ণয়ের পদ্ধতির দুর্বলতা আছে। এই গড়বেগ অবশ্য গতীয় তত্ত্বের সমীকরণে ব্যবহৃত হয় না।

(H) গড় বর্গবেগের বর্গমূল (Root mean square velocity) :

“সবগুলি অণুর গতিবেগের বর্গ নিয়ে এবং তার গড়ের বর্গমূল নিয়ে যে গতিবেগ পাওয়া যায় তাকে গড় বর্গবেগের বর্গমূল বলা হয়।”

গ্যাসের মোট গতীয় শক্তি $\frac{1}{2} MC^2$ নির্ণয়ে এই গড়বেগের ব্যবহার হয়। এখন মোট অণুর সংখ্যা n হলে যদি n_1 সংখ্যক অণুর বেগ C_1 , n_2 সংখ্যক অণুর C_2 ইত্যাদি হয় তবে

$$\begin{aligned} \text{গড় বর্গবেগের বর্গমূল} &= \sqrt{\frac{n_1 C_1^2 + n_2 C_2^2 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}} \\ &= \sqrt{\frac{n_1 C_1^2 + n_2 C_2^2 + \dots}{n}} \\ &= \sqrt{\frac{\sum n_i C_i^2}{n}} \end{aligned} \quad (1A.14)$$

উপরের উদাহরণ নিলে দেখা যায় গড় বর্গবেগের বর্গমূল কখনও শূন্য হবে না। কারণ একটি রাশির (ধনাত্মক বা ঋণাত্মক) বর্গ সর্বদা ধনাত্মক। সুতরাং সমবেগসম্পন্ন কিন্তু বিপরীত অভিমুখ যুক্ত দুটি অণুর ক্ষেত্রেও

$$\text{গড় বর্গবেগের বর্গমূল} = \sqrt{\frac{C_1^2 + (-C_1)^2}{2}} = \sqrt{\frac{2C_1^2}{2}} = C_1$$

(iii) সর্বোচ্চ সম্ভাব্য গতিবেগ (Most probable velocity) C_m : অনবরত সংঘর্ষের ফলে গ্যাসের অণুগুলির বেগ প্রায় শূন্য থেকে অতিউচ্চ হতে পারে। ফলে সব অণুর গতিবেগ নিয়ে গড়বেগের ধারণা সর্বদা অর্থবহ হয় না। এবং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় অধিকাংশ অণুর গতিবেগ একটি নির্দিষ্ট মানের মধ্যে অবস্থান করে। সুতরাং একথা বলা যায় :

'নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোনো গ্যাসের সর্বাধিক সংখ্যক অণু যে গতিবেগে সম্ভরণশীল থাকে তাকে সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ (C_m) বলে।' C_m এর মান উষ্ণতা ও গ্যাসের মোট আয়তনের উপর নির্ভর করে।

1A.10 গ্যাসের গতীয় তত্ত্ব এবং চাপের সমীকরণ : [Kinetic theory of gases and pressure equation] :

গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের স্বীকার্যগুলি (1A.8 অনুচ্ছেদ) অনুসরণ করে এবং বলবিদ্যার নিয়মানুসারে গ্যাসের চাপ উপপাদন করা যায়। নিউটনের বলের সংজ্ঞা অনুযায়ী

বল = ভরবেগের পরিবর্তনের হার

এবং চাপ $\frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \frac{\text{ভরবেগের পরিবর্তনের হার}}{\text{ক্ষেত্রফল}}$

সুতরাং প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের পরিবর্তন নির্ণয় করে চাপের মান পাওয়া যাবে। ধরা যাক V আয়তনযুক্ত একটি ঘনকের প্রতিটি বাহুর দৈর্ঘ্য l , ঐ ঘনকে একটি গ্যাসের N সংখ্যক অণু আছে। প্রতি অণুর ভর m এবং অণুগুলি সবদিকে বিভিন্ন গতিতে ধাবিত হয়ে ঘনকের দেওয়ালে প্রতিনিয়ত আঘাত দেওয়ার ফলে চাপের সৃষ্টি হচ্ছে। (চিত্র 1A.4)

মনেকরি অণুগুলির গড় গতিবেগ C [মোট গতীয় শক্তির সঙ্গে মিল রেখে এখানে গড় বর্গবেগের বর্গমূলকে (root mean square) গড় গতিবেগ ধরা হয়]। এবং প্রত্যেকটি অণু C গতিবেগে ধাবিত হয়। এই গড় গতিবেগ C কে ঘনকের পার্শ্বদেশের সমান্তরাল X, Y, Z অক্ষ বরাবর তিনটি পারস্পরিক লম্ব উপাংশে (Component) বিভেদন (resolution) করা সম্ভব। যার ফলে তিনটি উপাংশ গতিবেগ C_x, C_y, C_z এবং লম্ব (resultant) গতিবেগ C এর সম্পর্কটি হল

$$C^2 = C_x^2 + C_y^2 + C_z^2 \text{ (বলবিদ্যার নিয়ম অনুসারে)}$$

এখন মনে করি X অক্ষ বরাবর অণুটি G ও H দুটি সমান্তরাল এবং বিপরীত দেওয়ালে লম্বভাবে আঘাত করে। অণুর প্রতিটি সংঘর্ষ স্থিতিস্থাপক ধরা হয়েছে। ফলে অণুটি G তলে যদি C_x গতিবেগে আঘাত

করে তবে এটি গতিবেগ অপরিবর্তিত রেখে বিপরীত মুখে $(-C_x$ বেগে) ফিরে আসে। অর্থাৎ আঘাত করার সময় ভরবেগ যদি mC_x হয় তবে প্রতিহত হওয়ার সময় ভরবেগ হবে $-mC_x$ । ফলে সংঘর্ষের জন্য ভরবেগের পরিবর্তন = প্রারম্ভিক ভরবেগ

$$- \text{অন্তিম ভরবেগ} = mC_x - (-mC_x) = 2mC_x।$$

যেহেতু বিপরীত দুটি দেওয়াল G ও H এর মধ্যে দূরত্ব l সুতরাং, X-অক্ষ বরাবর দুটি বিপরীত দেওয়ালে প্রতিসেকেন্ডে

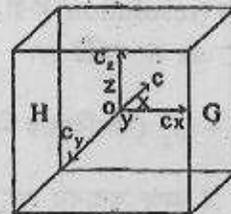
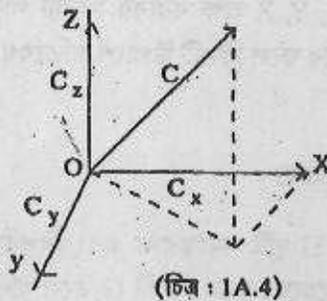
$$\text{মোট সংঘর্ষ সংখ্যা} \frac{C_x}{l}$$

$$\begin{aligned} &\text{অতএব প্রতি সেকেন্ডে X-অক্ষ বরাবর দুটি বিপরীত দেওয়ালে প্রযুক্ত একটি অণুর ভরবেগের পরিবর্তন} \\ &= 2mC_x \times \frac{C_x}{l} = \frac{2mC_x^2}{l} \end{aligned}$$

অনুরূপভাবে Y ও Z অক্ষ বরাবর প্রতিফলনে দুটি বিপরীত দেওয়ালের কথা বিচার করলে একটি অণুর প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের পরিবর্তন যথাক্রমে $\frac{2mC_y^2}{l}$ এবং $\frac{2mC_z^2}{l}$ ।

সুতরাং ঘনকের ছয়টি দেওয়ালে একটি অণুর প্রতি সেকেন্ডে মোট ভরবেগের পরিবর্তন

$$\begin{aligned} &= \frac{2mC_x^2}{l} + \frac{2mC_y^2}{l} + \frac{2mC_z^2}{l} \\ &= \frac{2m(C_x^2 + C_y^2 + C_z^2)}{l} \\ &= \frac{2mC^2}{l} \end{aligned}$$



সূত্রাং N সংখ্যক অণুর জন্য প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের মোট পরিবর্তন $= \frac{2mNC^2}{l}$

নিউটনের সূত্র অনুযায়ী প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের পরিবর্তন = বল।

$$\text{সূত্রাং বল} = \frac{2mNC^2}{l}$$

এই বল ঘনকের ছয়টি তলের উপর প্রযুক্ত চাপের সমান।

এবং ঘনকের ছয়টি তলের ক্ষেত্রফল $= 6l^2$ (একটি তলের ক্ষেত্রফল $= l^2$)

যেহেতু চাপ $= \frac{\text{বল}}{\text{ক্ষেত্রফল}}$ সূত্রাং প্রতিটি তলের উপর চাপ $= P$

$$\therefore P = \frac{2mNC^2}{l} \times \frac{1}{6l^2} = \frac{1}{3} \frac{mNC^2}{l^3} = \frac{1}{3} \frac{mNC^2}{V} \quad [\text{ঘনকের আয়তন } V = l^3]$$

(1A.15)

$$\text{অর্থাৎ } PV = \frac{1}{3} mNC^2$$

এই সমীকরণটিকে বলা হয় গ্যাসের গতিয় সমীকরণ।

অণুগুলির মোট ভর mN এবং আয়তন V হলে, ঘনত্ব $= \frac{mN}{V}$

সূত্রাং সমীকরণটি লেখা যায় $P = \frac{1}{3} \rho c^2$

[$PV = \frac{1}{3} mNC^2$ গ্যাসের গতিয় তত্ত্বের ফলশ্রুতি ফলে আদর্শ গ্যাস সমীকরণকে ব্যাখ্যা করতে

সক্ষম]

চাপের এই সমীকরণটি ঘনকের ক্ষেত্রে উপপাদিত হলেও যে কোন আকারের পাত্রের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। সেক্ষেত্রে পাত্রের মোট আয়তনকে অসংখ্য ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র ঘনকের সমবায়ে ঘটিত বলে কল্পনা করা যায় এবং দুটি সমিহিত ঘনকের সাধারণ তলের বিপরীতমুখী চাপকে সমান ও প্রশমিত ধরে নেওয়া হয়। পাত্রের দেওয়াল সংলগ্ন ঘনকগুলি বহিমুখী চাপগুলিই কেবল মাত্র গণনায় অবশিষ্ট থাকে]

1A.11 গ্যাসের গতিয় সমীকরণ থেকে গ্যাসীয় সূত্র সমূহের উপপাদন : [Derivation of the gas laws from Kinetic equation] :

গ্যাসের গতিয় সমীকরণ $PV = \frac{1}{3} mNC^2$ গ্যাসের গতিয় তত্ত্বের ভিত্তিতে উপপাদিত হলেও এই সমীকরণ থেকে পরীক্ষালব্ধ সূত্রগুলিতে উপনীত হওয়া যায়। ফলে সমীকরণ ও উহার পিছনের যুক্তিগুলির সত্যতা গ্রহণযোগ্য হয়েছে। প্রকল্পগুলি অবশেষে তত্ত্ব হিসাবে গৃহীত হয়েছে।

(a) বয়েলের সূত্র :

$$PV = \frac{1}{3} mNC^2 = \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} mNC^2$$

$$= \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{1}{2} mC^2$$

$$= \frac{2}{3} \text{ মোট গভীয় শক্তি [গভীয় তত্ত্ব অনুযায়ী] (যেহেতু গভীয়শক্তি } \propto T) \\ = KT$$

$$= \frac{2}{3} KT \dots\dots\dots (1A.16)$$

∴ PV = K' [K' ধ্রুবক যখন T স্থির]

সুতরাং $P \propto \frac{1}{V}$ যখন T অপরিবর্তিত থাকে।

অর্থাৎ বয়েলের সূত্রে উপনীত হওয়া সম্ভব হয়েছে।

(b) চার্লসের সূত্র :

একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$PV = \frac{1}{3} mNC^2 = \frac{2}{3} KT \quad (K = \text{ধ্রুবক})$$

$$\text{অথবা } V = \left(\frac{2K}{3P} \right) T \dots\dots\dots (1A.17)$$

সুতরাং নির্দিষ্ট চাপে $V \propto T$ যখন P অপরিবর্তিত থাকে।

সুতরাং চার্লসের সূত্রে উপনীত হওয়া সম্ভব হয়েছে।

(c) অ্যাডোগাজো সূত্র :

একই চাপ (P) এবং সমান আয়তনের (V) দুটি ভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$PV = \frac{1}{3} m_1 N_1 C_1^2 \quad \text{প্রথম গ্যাস}$$

$$PV = \frac{1}{3} m_2 N_2 C_2^2 \quad \text{দ্বিতীয় গ্যাস}$$

$$\text{অতএব } \frac{1}{3} m_1 N_1 C_1^2 = \frac{1}{3} m_2 N_2 C_2^2 \quad (1A.18)$$

$$\text{অথবা } \frac{2}{3} N_1 \cdot \frac{1}{2} m_1 C_1^2 = \frac{2}{3} N_2 \cdot \frac{1}{2} m_2 C_2^2$$

আবার দুটি গ্যাসের উষ্ণতা এক হলে প্রত্যেক অণুর গড় গতিশক্তি (mean kinetic energy) সমান হবে

$$\text{অর্থাৎ } \frac{1}{2} m_1 C_1^2 = \frac{1}{2} m_2 C_2^2 \quad \dots\dots\dots(1A.19)$$

$$\therefore N_1 = N_2 \text{ হয়।}$$

অর্থাৎ একই উষ্ণতা ও চাপে সম আয়তন দুটি গ্যাসের অণুর সংখ্যা সমান। এটাই অ্যাডোগাজো সূত্র।

(d) গ্রাহামের গ্যাস ব্যাপন সূত্র :

$$\text{গ্যাসের গতিশক্তি সমীকরণ } PV = \frac{1}{3} mNC^2$$

$$\text{অথবা } C = \sqrt{\frac{3PV}{mN}} = \sqrt{\frac{3P}{d}} \quad [\text{যেহেতু } \frac{mN}{V} = d \text{ ঘনত্ব বা (1A.20)}]$$

যেহেতু ব্যাপন হার (r) গ্যাসের অণুগুলির গড় গতিবেগের উপর নির্ভরশীল অর্থাৎ

$$r \propto C_r \propto C$$

$$\therefore r = K'C \quad [K' = \text{ধ্রুবক}] \quad \dots\dots\dots(1A.21)$$

$\therefore C$ এর মান (1A.20) থেকে বসিয়ে পাই,

$$r = K'C = K' \sqrt{\frac{3P}{d}} \quad (1A.22)$$

$$r \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \text{ যখন } P \text{ অপরিবর্তিত থাকে}$$

এটাই গ্রাহামের গ্যাস ব্যাপন সূত্র।

সুতরাং গ্যাসের গতিশক্তি সমীকরণ থেকে গ্রাহাম সূত্রে উপনীত হওয়া যায়।

(e) ডালটনের অংশ চাপ সূত্র :

ধরা যাক V আয়তনের একটি পাত্রে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় প্রথমে 1 নং গ্যাস নেওয়া হল যার অণুর সংখ্যা N_1 , প্রতিটি অণুর ভর m_1 , গ্যাস অণুর গড় বর্গবেগের বর্গমূল C_1 এবং চাপ P_1 ।

সুতরাং গতিশক্তি সমীকরণ অনুসারে

$$P_1 = \frac{1}{3} \frac{m_1 N_1 C_1^2}{V}$$

পুনরায় একই পাত্রে 2 নং গ্যাস আলাদাভাবে নেওয়া হল যার অণুর সংখ্যা N_2 প্রতিটি অণুর ভর m_2 গ্যাসের অণুর গড় বর্গবেগের বর্গমূল C_2 এবং চাপ P_2 সুতরাং

$$P_2 = \frac{1}{3} \frac{m_2 N_2 C_2^2}{V}$$

এখন ঐ দুটি গ্যাস একসঙ্গে একই পাত্রে একই উষ্ণতায় নেওয়া হল যেখানে গ্যাস দুটি একে অন্যের দ্বারা প্রভাবিত হয় না। সুতরাং মোট চাপ হবে

$$P = \frac{1}{3} \frac{m_1 N_1 C_1^2}{V} + \frac{1}{3} \frac{m_2 N_2 C_2^2}{V}$$

$$= P_1 + P_2$$

সুতরাং ডালটনের অংশ চাপ সূত্রটিতে উপনীত হওয়া গেল।

1A.12 গ্যাসের স্থানান্তরজনিত গড় গভীয় শক্তি : [Average Kinetic energy of translation] :

$$\text{গ্যাসের গভীয় সমীকরণ } PV = \frac{1}{3} mNC^2$$

একমোল গ্যাসের ক্ষেত্রে $N = N_0$ অ্যাভোগাড্রের সংখ্যা সুতরাং

$$PV = \frac{1}{3} mN_0 C^2$$

$$= \frac{2}{3} N_0 \times \frac{1}{2} mC^2 \quad \left[\text{প্রতিটি অণুর গভীয় শক্তি } \frac{1}{2} mC^2 \right]$$

$$= \frac{2}{3} E \quad \left[E = N_0 \times \frac{1}{2} mC^2, \text{ এক গ্রাম অণুর মোট গভীয় শক্তি} \right]$$

(1A.23)

$$\text{আবার } PV = RT$$

$$\therefore RT = \frac{2}{3} E \text{ বা } E = \frac{3}{2} RT \dots\dots\dots (1A.24)$$

$$\text{বা } E \propto T \dots\dots\dots (1A.25)$$

$$\text{যেহেতু } \frac{3}{2}R = \text{ধ্রুবক}$$

$$\text{আবার } E \propto C^2$$

সুতরাং গ্যাসের গতি শক্তি পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক

আবার যেহেতু (1A.25) ও (1A.26) সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়

$$C^2 \propto T$$

অথবা $C \propto \sqrt{T}$ আণবিক গতিবেগ পরম উষ্ণতার বর্গমূলের সমানুপাতিক [সুতরাং বলা যায় পরম শূন্য উষ্ণতায় $T = 0$, তাপীয় গতি বা স্থানান্তরজনিত গতি থেমে যায়। যদিও এখানে অণুর কম্পনজাত এবং ঘূর্ণনজাত গতির কথা বলা নেই। কোয়ান্টাম বলবিদ্যা থেকে জানা যায় যে কম্পনজাত গতির অস্তিত্ব পরম শূন্যেও বিদ্যমান]

1A.12a বোলৎস্মান ধ্রুবক (Boltzmann Constant) এবং পরম উষ্ণতা (absolute temperature) সমীকরণ (1A.24) থেকে আমরা পাই

$$E = \frac{3}{2}RT \text{ এক গ্রাম অণু গ্যাসের গতি শক্তির সঙ্গে পরম উষ্ণতার সম্পর্ক}$$

এক গ্রাম অণু গ্যাসে অণুর সংখ্যা N_0 (অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা) দিয়ে উভয় পক্ষকে ভাগ করলে এক অণুর গড় গতি শক্তি পাওয়া যায়।

$$\frac{E}{N_0} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T \text{ অথবা } \epsilon = \frac{3}{2} KT$$

ϵ = একটি অণুর স্থানান্তরজনিত গড় গতি শক্তি এবং $K = \frac{R}{N_0}$ = বোলৎস্মান ধ্রুবক, একটি অণুর জন্য সার্বজনীন ধ্রুবক। সুতরাং কোন গ্যাসের একটি অণুর গড় গতি শক্তি (ϵ) উহার পরম উষ্ণতার (T) সমানুপাতিক।

$$\text{যেহেতু } \epsilon = \frac{1}{2}mC^2 = \frac{3}{2}RT$$

$$\text{সুতরাং লেখা যায় } C^2 = \frac{3kT}{m}$$

সুতরাং গড় বর্গবেগের বর্গমূল (r.m.s) বেগ,

$$C = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\text{হর ও লবকে } N_0 \text{ দিয়ে গুণ করলে } C = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

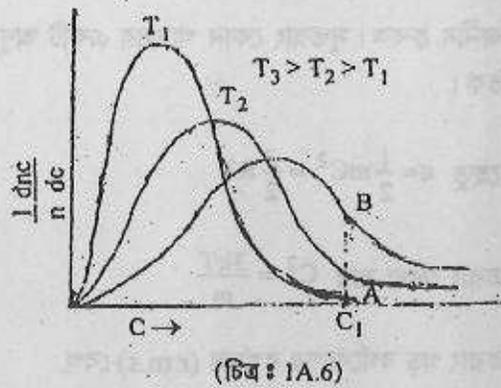
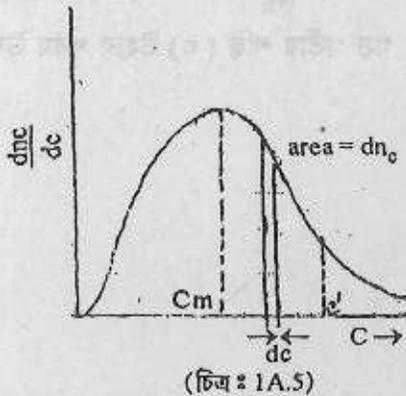
অর্থাৎ গড় বর্গবেগের বর্গমূল বেগ পরম উষ্ণতার সমানুপাতিক।

1A.13 গ্যাসের অণুসমূহের বেগবন্টন ঘনিত ম্যাক্সওয়েলের সূত্র : [Maxwell's law of distribution of molecular velocities] :

গ্যাসের চাপের সমীকরণ উপপাদনে গ্যাসের অণুগুলির গড় বর্গবেগের বর্গমূলকেই (r.m.s.) গতিবেগ হিসাবে গ্রহণ করা হয়েছে। কিন্তু একটি পাত্রে স্থিত গ্যাস অণুগুলির পারস্পরিক এবং দেওয়ালের সঙ্গে ক্রমাগত সংঘর্ষের ফলে গ্যাস অণুগুলির শক্তি ও গতিবেগের পরিবর্তন ঘটে। ফলে সব অণুর গতিবেগ এক থাকে না। যেমন কিছু অণুর গতিবেগ খুব সামান্য থেকে শুরু করে কিছু অণুর গতিবেগ অতি উচ্চমানের হতে পারে। এবং বেশি সংখ্যক অণুর গতিবেগ মাঝামাঝি ভাবে থাকে। উষ্ণতা ও আণবিক ভরের উপর ভিত্তি করে অণুগুলির মধ্যে একটি বন্টন প্রকৃতির সৃষ্টি হয়। অণুগুলির মধ্যে প্রতিনিয়ত বেগের পুনর্বন্টন ঘটলেও সম্পূর্ণ বন্টন চিত্রটি একই থাকে। বিজ্ঞানী ম্যাক্সওয়েল সম্ভাব্যনীতি (Theory of probability) ও পরিসংখ্যানগত বিশ্লেষণের মাধ্যমে অণুগুলির বেগবন্টনের জন্য নিম্নলিখিত সমীকরণ উপপাদন করেন।

$$\frac{1}{n} \frac{dn_c}{dc} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} C^2 e^{-\frac{MC^2}{2RT}} \quad (1A.27)$$

যদি M আণবিক ভর বিশিষ্ট গ্যাস T উষ্ণতায় থাকে তবে মোট অণুর $(n) dn_c$ সংখ্যক অণু বা $\frac{dn_c}{n}$ ভগ্নাংশের গতিবেগ C এবং $C + dc$ এর মধ্যবর্তী গতিবেগ হবে। অর্থাৎ প্রতি একক গতিবেগ পার্থক্যের জন্য অন্তর্বর্তী অণুর ভগ্নাংশ হবে $\frac{1}{n} \frac{dn_c}{dc}$ এবং $\frac{1}{N} \frac{dn_c}{dc}$ বনাম C লেখচিত্র অংকন করলে C বাড়ার সঙ্গে সঙ্গে সমীকরণের কম অংশ বৃষ্টি পাবে যতক্ষণ না অণুর সর্বোচ্চ ভগ্নাংশে পৌঁছায় এবং তারপর কমতে থাকে। সব গ্যাসের ক্ষেত্রে একই ধরনের রেখা পাওয়া যায়। উষ্ণতা পরিবর্তনে লেখচিত্রও ভিন্ন হবে। ম্যাক্সওয়েল সূত্রের লেখচিত্র (1A.5 এবং 1A.6) ব্যাখ্যা করলে পাওয়া যায়।



- (i) অতি নিম্ন গতিবেগ সম্পন্ন অণুর সংখ্যা বা অতি উচ্চ গতিবেগ সম্পন্ন অণুর সংখ্যা সর্বদাই কম হবে।
- (ii) c ও $c + dc$ এই দুই ভূজাংকে অঙ্কিত কোটিদ্বয়ের মধ্যবর্তী চিহ্নিত অঞ্চলকে সমগ্র বণ্টন রেখা নীচস্থ অঞ্চলদ্বারা ভাগ করলে c ও $c + dc$ বেগের মধ্যবর্তী অণুসংখ্যা মোট অণুর কত ভগ্নাংশ তা জানা যায়। এখানে সমগ্র রেখার নীচস্থ ক্ষেত্রকে মোট অণুর সংখ্যা n এর সমার্থক ধরা হয়।
- (iii) প্রত্যেক রেখা চিত্রের একটি সর্বোচ্চ অংশ থাকে যার অর্থ মোট অণুর সর্বোচ্চ ভগ্নাংশ অর্থাৎ সর্বোচ্চ সংখ্যক অণু এই গতিবেগ ধারণ করে। এই গতিবেগকে সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ (most probable velocity) (C_m) বলে। একই সমীকরণ থেকে C_a (গড়বেগ) ও C (গড় বর্গবেগের বর্গমূল) এর মানও গণনা করা যায়।
- (iv) উষ্ণতা পরিবর্তনে বণ্টন রেখারও পরিবর্তন ঘটে। উচ্চতর উষ্ণতায় উচ্চবেগ সম্পন্ন অণুর সংখ্যা বৃদ্ধি পায় কিন্তু বণ্টনরেখার শীর্ষদেশের তীক্ষ্ণতা হ্রাস পায় এবং কিছুটা সমতল হয়ে ডানদিকে সরে যায়। ফলে সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ (most probable velocity) বৃদ্ধি পায়। কিন্তু সর্বাধিক সম্ভাব্য বেগসম্পন্ন অণুর ভগ্নাংশ হ্রাস পায়। মোট অণুর সংখ্যা সকল ক্ষেত্রেই যেহেতু এক উষ্ণতা বৃদ্ধি হলেও সব বণ্টন রেখার নীচস্থ ক্ষেত্রফলই এক হবে।
- (v) AB রেখার ডানদিকের ক্ষেত্রফল C_1 গতিবেগের অধিক গতিবেগ সম্পন্ন অণুর সংখ্যা নির্দেশ করে। চিত্রে লক্ষ্য করা যায় যে উচ্চতা বৃদ্ধির সঙ্গে AB এর ডানদিকের ক্ষেত্রফল যেহেতু বৃদ্ধি পায় অধিক বেগসম্পন্ন অণুর সংখ্যাও বৃদ্ধি পায়।
- (vi) ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণে ডানদিকের অংশে দেখানো যায় যে উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে $\frac{-MC^2}{e2RT}$ গুণাংকের মানও বৃদ্ধি পায়।

1A.14 ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণের সাহায্যে বিভিন্ন গড়বেগ নির্ণয় :

শর্তানুযায়ী,

(a) সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ :

$$d\left(\frac{dnc}{dc}\right) = 0 \text{ যেখানে}$$

$$\frac{dnc}{dc} = 4\pi n \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{Mc^2}{2RT}}$$

সুতরাং $\frac{dnc}{dc}$ এর মান বসিয়ে গণনা করলে পাওয়া যায়

$$C_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.29 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ সেমি / সেকেন্ড} \dots\dots\dots(1A.28)$$

সংজ্ঞা অনুযায়ী

$$(b) \text{ গড়বেগে } C_a = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} c \, dn_c$$

এবং গণনা করে দেখা যায়

$$C_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.45 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ সেমি / সেকেন্ড} \quad (1A.29)$$

(c) অনুরূপে গড় বর্গবেগের বর্গমূল

$$C_a = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} c^2 \, dn_c$$

এবং dn_c এর মান বসিয়ে গণনা করে পাওয়া যায়

$$C = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.58 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ সেমি / সেকেন্ড} \quad (1A.30)$$

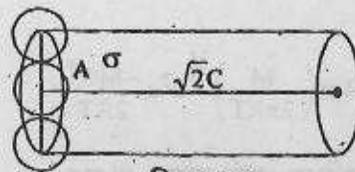
∴ তিনটি গড়ের মান কাছাকাছি এবং

$$C_m : C_a : C = 1 : 1.13 : 1.22 \quad (1A.31)$$

[প্রকৃত গণনা জটিল হওয়ায় এখানে কেবল মান বসানো হয়েছে]

1A.15 সংঘর্ষ সংখ্যা : (Collision frequency) :

যে কোনও গ্যাসের অণুগুলি সর্বদা গতিশীল এবং একে অপরের সঙ্গে সংঘর্ষে লিপ্ত থাকে। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে কোনো গ্যাসে প্রতি সেকেন্ডে সংঘর্ষ সংখ্যা নির্ণয় করা যায়। এখানে অণুগুলিকে আকর্ষণ-বিকর্ষণহীন দৃঢ় বর্তুল (Rigid sphere) রূপে ধারণা করা হয়। দুটি অণুর মধ্যে সংঘর্ষ তখনই সম্ভব হবে যখন দুটি অণুর কেন্দ্রদ্বয়ের দূরত্ব $\sigma = (2r)$ হবে। যেখানে $r =$ অণুর ব্যাসার্ধ। σ , দুটি অণুর ব্যাসার্ধের যোগ সমান। একে সংঘর্ষ ব্যাস (Collision diameter) বলে।

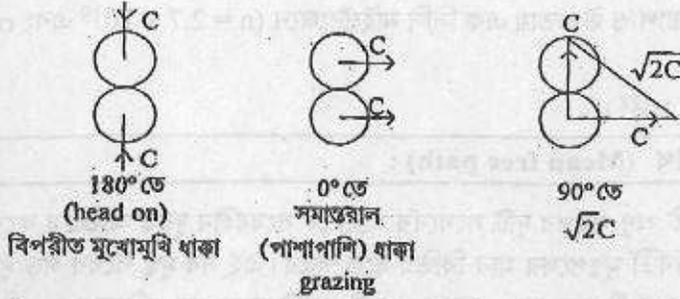


চিত্র : 1A.7

ধরা যাক কোন গ্যাসে একটি মাত্র অণু A গতিশীল ও অন্য অণুগুলি স্থির। A অণুর কেন্দ্রকে ঘিরে σ ব্যাসার্ধ বিশিষ্ট একটি বর্তুল (sphere) কল্পনা করা হল। একে বলা হয় A অণুর প্রভাব বর্তুল (Sphere of influence)। (চিত্র : 1A.7)

এই প্রভাব বর্তুলের প্রস্থচ্ছেদ $\pi\sigma^2$ । A অণুর গতিপথে অন্য কোন অণুর কেন্দ্র এই বর্তুলের পরিমিতার মধ্যে এলে তবেই সংঘর্ষ ঘটবে। A অণুর গতিবেগ C_a । সুতরাং 1 সেকেন্ডে প্রভাব বর্তুলটি $\pi\sigma^2 C_a$ আয়তন বিশিষ্ট বেলনের সৃষ্টি করবে। এই আয়তনের অন্তর্গত সমস্ত অণুর সঙ্গে A অণুর সংঘর্ষ হবে। যদি একক আয়তনে n সংখ্যক অণু থাকে তবে এই বেলনে অণুর সংখ্যা

$$\pi\sigma^2 C_a n \dots\dots\dots (1A.32)$$



চিত্র : 1A.8

যেহেতু প্রতিটি অণুই গতিশীল বাস্তবে একটি প্রকৃত গতিবেগ না ধরে আপেক্ষিক গতিবেগ ধরতে হবে।

অণুগুলির মধ্যে বিভিন্ন কোণে সংঘর্ষ হতে পারে। কিন্তু দুটি প্রান্তিক ঘটনা হল সমান্তরাল ও পাশাপাশি সংঘর্ষ। এখানে গতিশীল অণু দুটির মধ্যবর্তী কোণ শূন্য থাকে। এবং অপর প্রান্তিক সংঘর্ষটি হল দুটি অণুর বিপরীত বা মুখোমুখি সংঘর্ষ। এক্ষেত্রে অণু দুটির মধ্যবর্তী কোণ 180° । সুতরাং এই দুটি কোণের মধ্যবর্তী কোণে সংঘর্ষ হতে পারে। গড় কোণ বলতে আমরা দুটি কোণের গড় কোণ অর্থাৎ 90° । সুতরাং গড় কোণ 90° ধরে যে কোণ দুটি গতিশীল অণুর আপেক্ষিক গতি হবে—

$$\begin{aligned}
 \text{আপেক্ষিক গতিবেগ} &= \sqrt{C_a^2 + C_a^2 + 2C_a C_a \cos 90^\circ} \\
 &= \sqrt{2C_a^2} \\
 &= \sqrt{2}C_a
 \end{aligned}$$

(চিত্র 1A.8)

সুতরাং (1A.32) সমীকরণে C_a এর পরিবর্তে গড় আপেক্ষিক গতিবেগ $\sqrt{2}C_a$ বসালে অণুর সংখ্যা

$$= \sqrt{2}\pi\sigma^2 C_a n$$

সুতরাং একটি অণুর ক্ষেত্রে প্রতি সেকেন্ডে সংঘর্ষ সংখ্যা

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi\sigma^2 C_a n \dots\dots\dots (1A.33)$$

আবার প্রতি ঘন সেমি আয়তনে n সংখ্যক অণু আছে। সুতরাং প্রতি ঘন সেন্টিমিটারে প্রতি সেকেন্ডে n সংখ্যক অণুর জন্য সংঘর্ষের সংখ্যা,

$$Z_{11} = \sqrt{2}\pi\sigma^2 C_a n^2 \dots\dots\dots (1A.34)$$

এই গণনায় একটি অণুকে দুবার ধরা হয়েছে ($A \rightarrow B$ এবং $B \rightarrow A$ সংঘর্ষ দুটি অভিন্ন) সুতরাং (1A.

34) কে 2 দিয়ে ভাগ করলে প্রতি সেকেন্ডে প্রতি ঘন সেমি এ সংঘর্ষ সংখ্যা হবে

$$Z = \frac{Z_1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 C_a n^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1A.35)$$

$$= 2\sigma^2 n^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

যেমন প্রমাণ চাপ ও উষ্ণতায় এক সিসি নাইট্রোজেনে ($n = 2.7 \times 10^{19}$ এবং $\sigma = 3.70 \times 10^{-8}$ cm) সংঘর্ষ সংখ্যা

$$Z = 10.3 \times 10^{28} \text{।}$$

1A.16 গড় মুক্ত পথ (Mean free path) :

গ্যাসের একটি অণু পরপর দুটি সংঘর্ষের মধ্যে যে সংঘর্ষহীন দূরত্ব অতিক্রম করে তাকে মুক্ত পথ বলে। বিভিন্ন সংঘর্ষের অন্তর্বর্তী মুক্তপথের মান বিভিন্ন হতে পারে। এই সব মুক্ত পথের গড় দূরত্বই হল গড় মুক্ত পথ (Mean free path)। সমীকরণ (1A. 33) অনুযায়ী একটি অণুর গড় গতিবেগ C_a হলে এক সেকেন্ডে সংঘর্ষ সংখ্যা $Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 C_a n$ সুতরাং

$$l(\text{গড় মুক্ত পথ}) = \frac{\text{এক সেকেন্ডে অতিক্রান্ত পথ}}{\text{এক সেকেন্ডে সংঘর্ষ সংখ্যা}}$$

$$= \frac{C_a}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 C_a n} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \quad (1A.36)$$

সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে কোনো গ্যাসের এক ঘন সেমি আয়তনে অণুর সংখ্যা ও অণুর ব্যাস জানা থাকলে গড় মুক্ত পথের মান নির্ণয় করা যাবে।

$$\text{আবার } l = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$$

এখন $\frac{n}{N_0} =$ এক সিসি আয়তনে

গ্রাম অণুর সংখ্যা এবং

N_0 এক গ্রাম অণুতে অণুর সংখ্যা-অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা।

$$\text{যেহেতু } \frac{n}{N_0} = \frac{PV}{RT} = \frac{P}{RT}$$

কারণ $V=1$ সিসি

$$\therefore n = \frac{PN_0}{RT}$$

$$\text{সুতরাং } l = \frac{RT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 PN_0}$$

$$\text{অথবা } l = K \frac{T}{P}$$

$$\left[K = \frac{R}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 N_0} = \text{ধ্রুবক} \right]$$

সুতরাং উষ্ণতা বৃদ্ধি হলে গড় মুক্ত পথের মান বৃদ্ধি পায় এবং চাপ বৃদ্ধি হলে গড় মুক্ত পথের মান হ্রাস পায়। (1A.37) সমীকরণের হবে N_0 এর বিরাট সংখ্যা নির্দেশ করে সাধারণ চাপ ও উষ্ণতায় l এর মান খুব ছোটো হবে।

1A.17 গ্যাসের তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপ (Heat capacity and sp. heat of a gas) :

কোনো বস্তুর উষ্ণতা 1°C বৃদ্ধির জন্য যে তাপের প্রয়োজন হয় তাকে বস্তুর তাপগ্রাহিতা বলে। তবে কোন পদার্থের তাপগ্রাহিতার মান ভরের উপর নির্ভরশীল। সুতরাং ভর নির্দিষ্ট হওয়া প্রয়োজন।

আপেক্ষিক তাপ : “1 গ্রাম ভরের কোন পদার্থের উষ্ণতা 1°C বৃদ্ধির জন্য যে তাপ গৃহীত হয় তাকে ঐ পদার্থের আপেক্ষিক তাপ বলে।” অর্থাৎ আপেক্ষিক তাপ হল 1 গ্রাম ভরের তাপগ্রাহিতা।

মোলার তাপগ্রাহিতা : কোন পদার্থের এক গ্রাম অণু বা মোল 1°C উষ্ণতা বৃদ্ধিতে যে পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে তাকে আণবিক তাপগ্রাহিতা, মোলার তাপগ্রাহিতা বা মোলার তাপ বলে।

অর্থাৎ মোলার তাপ = আপেক্ষিক তাপ \times আণবিক গুরুত্ব কঠিন ও তরলের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট ভরের জন্য তাপগ্রাহিতার একটি মানই পাওয়া যায়। কিন্তু গ্যাসীয় পদার্থের ক্ষেত্রে স্থির চাপ ও স্থির আয়তনের তাপগ্রাহিতার মান আলাদা।

| | |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| ধরা যাক স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ | = c_v এবং |
| স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ | = c_p (যেখানে c ছোট অক্ষর) |
| সুতরাং স্থির আয়তনে মোলার তাপ | = $c_v = c_v \times M$ |
| এবং স্থির চাপে মোলার তাপ | = $c_p = c_p \times M$ |

অতএব আয়তন স্থির রেখে এক গ্রাম অণু কোন গ্যাসের উষ্ণতা 1°C (সেলসিয়াস) বাড়াতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হয় তাকে ঐ গ্যাসের স্থির আয়তনে আণবিক তাপ (C_v) বলে।

এবং চাপ স্থির রেখে এক গ্রাম অণু কোন গ্যাসের উষ্ণতা 1°C (সেলসিয়াস) বাড়াতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন তাকে ঐ গ্যাসের স্থির চাপে আণবিক তাপ (C_p) বলে।

C_p ও C_v এর মানের পার্থক্য সব গ্যাসের ক্ষেত্রেই নির্দিষ্ট। তবে গ্যাসের অণুর মধ্যে কয়টি পরমাণু আছে তার উপর C_p ও C_v এর মান নির্ভর করে।

স্থির আয়তনে তাপ প্রয়োগে কোন গ্যাসের

(i) অণুগুলির স্থানান্তর জনিত গতিশক্তি (translational energy) বৃদ্ধি পায়।

(ii) অণুগুলির আন্তঃআণবিক শক্তি বৃদ্ধি পায়। অর্থাৎ অণুর আভ্যন্তরীণ শক্তি যেমন কম্পনজনিত শক্তি ও ঘূর্ণনজনিত শক্তি ইত্যাদি বৃদ্ধি পায়।

$C_v = 1^\circ\text{C}$ উষ্ণতা বৃদ্ধিতে 1 গ্রাম অণু গ্যাসের গতিশক্তি বৃদ্ধি + 1 গ্রাম অণু গ্যাসের আন্তঃ আণবিক শক্তি বৃদ্ধি (a) (1A.38)

$$\text{গতিশক্তি তত্ত্ব অনুযায়ী TK উষ্ণতায় 1 গ্রাম অণু গ্যাসের গতিশক্তি} = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}RT$$

উষ্ণতা TK থেকে $(T+1)K$ বৃদ্ধি করলে বৃদ্ধিপ্রাপ্ত গভীর্ণশক্তি

$$= \frac{3}{2}R(T+1) - \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}R$$

সুতরাং $C_v = \frac{3}{2}R + a$ (R ও a এর মান ক্যালরিতে প্রকাশ করলে)

$$a = \text{এক গ্রাম অণুর আন্তঃআণবিক শক্তি।} \quad (1A.39)$$

$$\therefore C_v = 3 + a \quad (\text{যেখানে } R \text{ এর মান } 2 \text{ ক্যালরি})$$

স্থির চাপে তাপ প্রয়োগ করলে গ্যাসের প্রসারণ ঘটে। ফলে তাপ গ্রহণ করে গ্যাসের

- (i) অণুগুলির গভীর্ণ শক্তি বৃদ্ধি পায়
- (ii) আন্তঃ আণবিক শক্তি বৃদ্ধি পায়
- (iii) গ্যাসটি প্রসারণজনিত বাহ্যিক কার্য করে।

সুতরাং $C_p = 1^\circ C$ উষ্ণতা বৃদ্ধিতে এক গ্রাম অণু গ্যাসের গভীর্ণ শক্তি বৃদ্ধি

+ 1 গ্রাম অণু গ্যাসের আন্তঃআণবিক শক্তি বৃদ্ধি

+ 1 গ্রাম অণু গ্যাসের প্রসারণ জনিত বাহ্যিক কার্য। (1A.40)

এক গ্রাম অণু গ্যাসকে P চাপে রেখে তাপ দেওয়ার ফলে যদি আয়তন V_1 থেকে V_2 প্রসারিত হয় ত বাহ্যিক কার্যের পরিমাণ হবে চাপ এবং পরিবর্তিত আয়তনের গুণফল।

$$\begin{aligned} 1 \text{ গ্রাম অণু গ্যাসের জন্য বাহ্যিক কার্য} &= P(V_2 - V_1) = PV_2 - PV_1 = RT_2 - RT_1 \\ &= R(T_2 - T_1) = R(1^\circ C \text{ উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য}) \end{aligned}$$

$$\therefore C_p = \frac{3}{2}R + a + R = \frac{5}{2}R + a \quad (R \text{ ও } a \text{ কে ক্যালরিতে প্রকাশ করলে})$$

$$= 5 + a \quad (R \approx 2 \text{ ক্যালরি}) \quad (1A.41)$$

অর্থাৎ C_p এর মান 5 ক্যালরি বা তার বেশি।

আণবিক তাপগ্রহিতার মধ্যে পার্থক্য :

C_p ও C_v এই দুই আণবিক তাপগ্রহিতার পার্থক্য

$$C_p - C_v = \left(\frac{5}{2}R + a\right) - \left(\frac{3}{2}R + a\right) = 2 \text{ ক্যালরি (প্রায়)} \quad (1A.42)$$

যে কোন গ্যাসের ক্ষেত্রেই এই পার্থক্য নির্দিষ্ট।

কিন্তু ভিন্ন গ্যাসের C_p এর মধ্যে অথবা তাদের C_v এর মধ্যে পার্থক্য হতে পারে তাদের a অর্থাৎ আন্তঃআণবিক শক্তির পার্থক্যের জন্য।

a এর মান নির্ভর করে অণুর মধ্যে স্থিত পরমাণু সংখ্যার উপর।

আণবিক তাপদ্বয়ের অনুপাত অথবা আপেক্ষিক তাপদ্বয়ের অনুপাত :

এই অনুপাতকে γ চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{M \times C_p}{M \times C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R + a}{\frac{3}{2}R + a} = \frac{5+a}{3+a} \quad (1A.43)$$

অণুর পারমাণবিকতা ও γ এর মান :

এক পারমাণবিক গ্যাসের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র স্থানান্তরজনিত গতি শক্তি বর্তমান কিন্তু আন্তঃআণবিক শক্তি $a = 0$ । একটি পরমাণু থাকায় অণুর কম্পনজাত শক্তি এবং ঘূর্ণনজাত শক্তির অস্তিত্ব নেই। ফলে

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5+a}{3+a} = \frac{5}{3} = 1.67 \quad (1A.44)$$

আর্গন, হিলিয়াম, মারকারি বাষ্পের ক্ষেত্রে γ এর মান 1.67।

এটি পরীক্ষালব্ধ মানের সঙ্গে সমান হয়।

দ্বিপারমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে যেমন O_2 , N_2 , H_2 ইত্যাদির ক্ষেত্রে γ এর মান দেখা যায় 1.4 এর কাছাকাছি এবং ত্রি-পারমাণুক গ্যাস যেমন কার্বন ডাই-অক্সাইড, জলীয় বাষ্পের ক্ষেত্রে γ এর পরীক্ষালব্ধ মান প্রায় 1.31 ইত্যাদি। এসব ক্ষেত্রে আন্তঃআণবিক শক্তি (a), বিশেষত (সাধারণ উষ্ণতায়) ঘূর্ণনজনিত শক্তির অবদান কার্যকরী হয়।

1A.18 শক্তির সমবন্টন (Equipartition of energy) :

গ্যাসের একটি অণুর গড় স্থানান্তরজনিত শক্তি

$$\epsilon_{tr} = \frac{1}{2} mC^2 = \frac{3}{2} KT$$

আবার $C^2 = C_x^2 + C_y^2 + C_z^2$ এবং $C_x^2 = C_y^2 = C_z^2$

যখন ত্রিমাত্রিক ক্ষেত্রে তিনটি পারস্পরিক লম্ব অক্ষে গড় গতিবেগ তিনটি উপাংশ C_x , C_y এবং C_z এ বিভক্ত হয় তখন

$$\epsilon_{tr} = \frac{1}{2} mC^2 = \frac{1}{2} mC_x^2 + \frac{1}{2} mC_y^2 + \frac{1}{2} mC_z^2 = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$$

$$\text{অথবা } \epsilon_{tr} = 3 \epsilon_x = \frac{3}{2} RT$$

$$\text{এবং } \epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \frac{1}{2} RT$$

অর্থাৎ স্থানান্তরজনিত গতিয় শক্তি গতিবেগের বিভেদন (resolution) অনুসারে তিনটি পারস্পরিক লম্ব অক্ষ বরাবর তিনটি উপাংশে সম অংশে বণ্টিত হয়। প্রত্যেক উপাংশের স্বাধীন সত্তা স্বীকার করা হয়েছে যাকে স্বাধীন মাত্রা বলা হয়। ফলে স্থানান্তরজনিত শক্তি তিনটি স্বাধীন মাত্রায় বণ্টিত হতে পারে। অন্যভাবে বলতে গেলে স্বাধীনমাত্রার অর্থ হল দ্বিঘাত পদের সংখ্যা (যা বিভিন্ন অক্ষ বরাবর গতিবেগের বর্গের সমানুপাতিক) যার সাহায্যে একটি অণুর মোট শক্তিকে প্রকাশ করা যায়। এই দ্বিঘাত পদগুলির প্রত্যেক অণুতে $\frac{1}{2} kT$ শক্তি প্রদান করে।

ম্যাক্সওয়েল এবং বোলৎসমান বিবৃতি করেন যে “একটি অণুর মোট গতিয় শক্তি বিভিন্ন স্বাধীন মাত্রায় সমভাবে বণ্টিত হয়।” একে শক্তির সমবণ্টন নীতি বলে। প্রত্যেক স্থানান্তরজনিত স্বাধীন মাত্রায় $\frac{1}{2} kT$ শক্তি বণ্টিত হয়। নীতি অনুযায়ী সর্বকম সম্ভাব্য স্বাধীনমাত্রার ক্ষেত্রে প্রতিটি স্বাধীনমাত্রায় বণ্টিত শক্তির পরিমাণ $\frac{1}{2} kT$ । যদি f সংখ্যক স্বাধীনমাত্রা থাকে তবে অণুর মোট গতিয় শক্তির পরিমাণ $\frac{1}{2} f kT$ ।

উদাহরণ : একটি দ্বিপারমাণবিক অণুর গতিয় শক্তির তিনটি অংশ — স্থানান্তরজনিত শক্তি, ঘূর্ণনজনিত শক্তি ও কম্পনজাত শক্তি। স্থানান্তরজনিত গতির তিনটি মাত্রা আছে এবং শক্তির পরিমাণ $3 \times \frac{1}{2} kT$ যদি একটি দ্বিপারমাণবিক অণু ডাম্বেল আকৃতি হয় তবে দুটি পারস্পরিক লম্ব অক্ষে এর ঘূর্ণন সম্ভব। অর্থাৎ দুই ধরনের ঘূর্ণনের জন্য শক্তির স্বাধীন মাত্রা হবে দুই। এবং শক্তির পরিমাণ $\epsilon_{rot} = 2 \times \frac{1}{2} kT = kT$

কম্পনজনিত গতির জন্য দুইটি পরমাণু একে অপরের সাপেক্ষে ন্পন্দিত হবে অর্থাৎ অণুর গতিয় শক্তি ও স্থিতিশক্তির বিকাশ ঘটবে। এর অর্থ প্রতিটি কম্পনজনিত ক্রিয়ার স্বাধীনমাত্রা দুটি। অর্থাৎ প্রতিটি কম্পনজনিত গতির সঙ্গে যুক্ত শক্তির পরিমাণ $2 \times \frac{1}{2} kT = kT$ । সুতরাং দ্বি-পারমাণবিক অণুর মোট শক্তি

$$\begin{aligned} \epsilon = \epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} &= 3 \times \frac{1}{2} kT + 2 \times \frac{1}{2} kT + 2 \times \frac{1}{2} kT \\ &= \frac{7}{2} kT \end{aligned}$$

এবং এক গ্রাম অণু দ্বি-পারমাণবিক গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$E = \frac{7}{2} RT$$

ত্রি-পারমাণবিক অণুর (অ-সরলরৈখিক) ক্ষেত্রে তিনটি স্থানান্তরজনিত স্বাধীনমাত্রা, তিনটি ঘূর্ণনজনিত স্বাধীনমাত্রা থাকবে। এছাড়াও তিনটি কম্পনজনিত স্পন্দন থাকবে যার প্রত্যেকটি স্পন্দনের জন্য স্বাধীনমাত্রার সংখ্যা দুই। অর্থাৎ প্রতিটি কম্পনের সাপেক্ষে শক্তির পরিমাণ $2 \times \frac{1}{2} kT$ ।

সুতরাং একটি অ-সরলরৈখিক ত্রি-পারমাণবিক অণুর মোটশক্তি

$$\begin{aligned} \epsilon &= 3 \times \frac{1}{2} kT + 3 \times \frac{1}{2} kT + 3 \times \left(2 \times \frac{1}{2} kT \right) \\ &= 6kT \end{aligned}$$

এক গ্রাম অণুর জন্য $E = 6RT$

কিন্তু ত্রি-পারমাণবিক (সরল রৈখিক) অণুর ক্ষেত্রে ঘূর্ণনজনিত মাত্রার সংখ্যা হবে দুই এবং $(3 \times 3 - 5) = 4$ টি কম্পনজনিত উদ্দীপনার জন্য কম্পনজনিত স্বাধীনমাত্রা হবে 4×2

সুতরাং একটি সরলরৈখিক ত্রি-পারমাণবিক অণুর মোট শক্তি

$$\begin{aligned} \epsilon &= 3 \times \frac{1}{2} kT + 2 \times \frac{1}{2} kT + 4 \times 2 \times \frac{1}{2} kT \\ &= 13 \times \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

এবং এক গ্রাম অণুর ক্ষেত্রে $E = \frac{13}{2} RT$

সাধারণভাবে n পরমাণু যুক্ত বহু-পারমাণবিক অণুকে প্রকাশ করতে $3n$ স্থানাঙ্ক প্রয়োজন। এদের মধ্যে স্থানান্তরজনিত গতির জন্য তিনটি স্বাধীন মাত্রার প্রয়োজন। এখন অ-সরলরৈখিক অণুর ক্ষেত্রে ঘূর্ণনজনিত স্বাধীনমাত্রার সংখ্যা হবে তিন এবং বাকি $(3n - 6)$ টি কম্পনজনিত উদ্দীপনার জন্য অবশিষ্ট থাকে। ফলে কম্পনজনিত স্বাধীনমাত্রার সংখ্যা $2(3n - 6)$ । অন্যদিকে সরলরৈখিক অণুর ক্ষেত্রে ঘূর্ণনজনিত স্বাধীন মাত্রার সংখ্যা দুই এবং কম্পনসংক্রান্ত উদ্দীপনা $(3n - 5)$ প্রকারে হয় অর্থাৎ কম্পনজনিত স্বাধীনমাত্রার সংখ্যা $2(3n - 5)$ ।

সুতরাং একটি অণুর মোট শক্তি হবে

অসরলরৈখিক অণুর ক্ষেত্রে

$$\epsilon = 3 \times \frac{1}{2} kT + 3 \times \frac{1}{2} kT + 2(3n - 6) \times \frac{1}{2} kT$$

এবং এক গ্রাম অণুর জন্য

$$E = 3 \times \frac{1}{2} RT + 3 \times \frac{1}{2} RT + 2(3n - 6) \times \frac{1}{2} RT$$

এবং সরলরৈখিক অণুর ক্ষেত্রে

$$E = 3 \times \frac{1}{2} kT + 2 \times \frac{1}{2} kT + 2(3n - 5) \times \frac{1}{2} kT$$

এবং এক গ্রাম অণুর জন্য

$$E = 3 \times \frac{1}{2} RT + 2 \times \frac{1}{2} RT + 2(3n - 5) \times \frac{1}{2} RT$$

1A.19 শক্তির সমবন্টন ও গ্যাসের তাপগ্রাহিতা :

উপরের আলোচনা থেকে বলা যায় এক গ্রাম অণু গ্যাসের গভীয় শক্তি :

$$E = \frac{3}{2} RT \quad [\text{এক-পারমাণবিক গ্যাসের জন্য}] \quad (1A.45)$$

এবং বহু পারমাণবিক গ্যাসের জন্য

$$E = \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT + (3n - 6)RT \quad [\text{অ-সরল রৈখিক অণুর জন্য}]$$

$$\text{এবং} \quad E = \frac{3}{2} RT + RT + (3n - 5)RT \quad [\text{সরল-রৈখিক অণুর জন্য}]$$

আবার স্থির আয়তনে 1° সেলসিয়াস উষ্ণতা বৃদ্ধিতে এক গ্রাম অণু গ্যাসের জন্য প্রয়োজনীয় তাপের পরিমাণ C_v ।

$$\text{সূত্রাং} \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

$$\text{অতএব এক পারমাণবিক গ্যাসের জন্য} \quad C_v = \frac{3}{2} R$$

$$\text{বহু-পারমাণবিক গ্যাসের জন্য} \quad C_v = \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + (3n - 6) \right] R$$

[অ-সরলরৈখিক অণুর জন্য]

$$\text{এবং} \quad C_v = \left[\frac{3}{2} + 1 + (3n - 5) \right] R \quad [\text{সরল রৈখিক অণুর জন্য}]$$

সম-বন্টন নীতি অনুযায়ী নির্ধারিত মান এবং পরীক্ষালব্ধ মানের তুলনা করলে দেখা যায় উভয়ক্ষেত্রেই এক পারমাণবিক গ্যাসের জন্য $C_v = \frac{3}{2}R$ । দ্বি-পারমাণবিক গ্যাসের ক্ষেত্রে নির্ধারিত মান $\frac{7}{2}R$ । পরীক্ষালব্ধ মান উচ্চ উষ্ণতায় এই মানের সঙ্গে সমতায় পৌঁছালেও নিম্ন উষ্ণতায় অনেক কম থাকে। বহু-পারমাণবিক গ্যাসের ক্ষেত্রে নীতি অনুযায়ী গণনাকৃত মানের থেকে পরীক্ষালব্ধ মান অনেক কম থাকে। এর কারণ হিসাবে বলা যায় কম উষ্ণতায় ঘূর্ণন ও কম্পনজনিত শক্তির কার্যকারিতা অপ্রকাশিত থাকে।

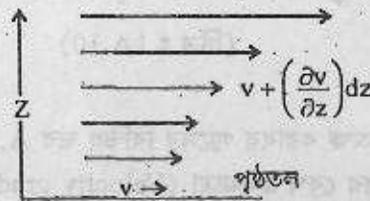
1A.20 সান্দ্রতা (Viscosity) :

গ্যাস ও তরল পদার্থ উভয়কেই (fluid) প্রবাহী বস্তু বলে। এই প্রবাহী বস্তুর একটি ধ্রু-হল সান্দ্রতা। যখন মুইডের দুটি প্রবাহমান স্তর একটি অপরের উপর ভিন্ন বেগে প্রবাহিত হয় তখন স্তর দুটির মধ্যে ঘর্ষণ জনিত বাধার সৃষ্টি হয়। স্তরভেদে প্রবাহীবস্তুর বেগ বৈষম্যের এই ধর্মকে সান্দ্রতা (Viscosity) বলে।

বিষয়টি প্রবাহিত তরলের ক্ষেত্রে বোঝা অপেক্ষাকৃত সহজ। একটি নলের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত হওয়ার সময় তরলটি বিভিন্ন স্তরে প্রবাহিত হচ্ছে কল্পনা করা যায়। নলের কঠিন পৃষ্ঠতলের সংস্পর্শে স্থিত স্তরের বাধা সবচেয়ে বেশি এবং গতিবেগ সবচেয়ে কম। এবং স্তরগুলি কঠিন পৃষ্ঠতলের থেকে যত দূরে যাবে স্তরগুলির মধ্যে বাধা তত কমবে এবং গতিবেগ বাড়বে যতক্ষণ না মাঝখানে নলের অক্ষ বরাবর স্তরের গতিবেগ সর্বোচ্চ হয়। এর ফলে প্রতি স্তরের নীচের স্তরটি বাধা সৃষ্টি করবে এবং উপরের স্তরটি গতি বাড়ানোর চেষ্টা করবে। ফলে কঠিন তল থেকে কেন্দ্রের দিকে বেগ বৃদ্ধিজনিত বেগের ক্রমমাত্রা (Velocity gradient) সৃষ্টি হবে। অর্থাৎ যদি দুটি স্তরের বেগ পার্থক্য dv হয় এবং দূরত্ব dz হয় তবে বেগের ক্রমমাত্রা $\frac{dv}{dz}$ । মনে করি প্রতি স্তরে তরলের গতিবেগের বিপরীতে যে আন্তঃআণবিক ঘর্ষণ বল (f) কাজ করে তা স্তরের ক্ষেত্রফল (A) এবং বেগের ক্রমমাত্রার $\left(\frac{dv}{dz}\right)$ সমানুপাতিক।

$$f \propto A \times \frac{dv}{dz} \text{ বা } f = -n \times A \times \frac{dv}{dz} \quad (1A.46)$$

n = সান্দ্রতা গুণাংক এবং ঋণাত্মক চিহ্ন নির্দেশ করে ঘর্ষণবল গতির বিপরীতে কাজ করে।



চিত্র : (1A.9)

যখন $A = 1$, $\frac{dv}{dz} = 1$ তখন $f = -n$

অর্থাৎ প্রতি একক ক্ষেত্রফল বিশিষ্ট দুটি স্তরের মধ্যে একক বেগের ক্রমমাত্রা বর্তমান থাকলে যে ঘর্ষণজনিত বল অনুভূত হয় তাকে সংখ্যাগত ভাবে সাদ্রতা গুণাঙ্ক বলা হয়।

η এর একক : C.G.S. পদ্ধতিতে পয়েজ (Poise) বলা হয়।

পয়েজ = ডাইন সেকেন্ড সেমি⁻²

= গ্রাম সেমি⁻¹ সেকেন্ড⁻¹

এবং S.I. পদ্ধতিতে একক = Pascal . sec = নিউটন সেকেন্ড মি⁻²

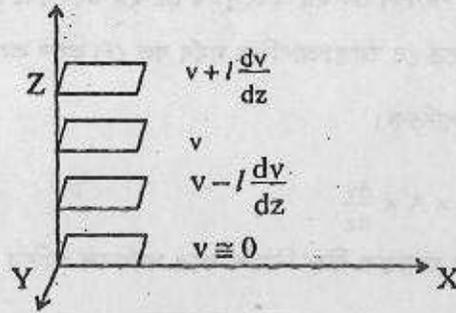
= 1 kg . m⁻¹ s⁻¹ = 10 poise

তরলের ক্ষেত্রে Poiseuille's সমীকরণের সাহায্যে দেখানো যায়

$$\eta = \frac{\pi(P_1 - P_2)r^4}{8L\left(\frac{dv}{dt}\right)} \quad (1A.47)$$

এখানে P_1, P_2 ($P_1 > P_2$) যথাক্রমে নলের প্রবেশ পথ ও নির্গম স্থলের চাপ এবং নলের দৈর্ঘ্য L এবং ব্যাসার্ধ ' r '। V.c.c. একক সময়ে প্রবাহিত তরলের পরিমাণ।

গ্যাসের সাদ্রতা ও গড়মুহ্ত পথ :



(চিত্র : 1A.10)

মনে করি XY তলে X অক্ষ বরাবর গ্যাসের বিভিন্ন স্তর A, B, C, D প্রবাহিত হয়। যেখানে Z অক্ষ (XY তলের উপর লম্ব) বরাবর বেগ ক্রমমাত্রা (Velocity gradient) অর্থাৎ প্রতি একক দূরত্বে বেগের পরিবর্তন $\frac{dv}{dz}$; গড় মুহ্তপথ (দুটি সন্নিহিত তলের মধ্যে নিকটতম গড় দূরত্ব) l , প্রতি একক আয়তনে অণুর সংখ্যা n , এবং অণুর গড় গতিবেগ C_a , গ্যাসের স্তরের তলের প্রস্থচ্ছেদ S (যার মধ্য দিয়ে গ্যাসের অণুগুলি ওঠানামা করে) এবং প্রতি অণুর ভর m ।

ধরি A স্তর XY তল বরাবর থাকায় $u = 0$ । এখন যদি C স্তরের গতিবেগ X-অক্ষ বরাবর v হয় তবে নীচস্থ B স্তরের গতিবেগ $v - \ell \left(\frac{dv}{dz} \right)$ এবং উপরিস্থিত স্তর D এর গতিবেগ $v + \ell \frac{dv}{dz}$ । যদিও অণুগুলি যে কোন দিকেই প্রবাহিত হতে পারে ত্রিমাত্রিক ক্ষেত্রে Z-অক্ষ বরাবর উপর নীচে প্রবাহিত অণুর সংখ্যা মোট অণুর $\frac{1}{3}$ অংশ। যার অর্ধেক উপরের দিকে যাবে অর্থাৎ $\frac{1}{6} n C_n$ প্রতি সেকেন্ডে এবং বাকি অর্ধেক ঐ সময়ে নিচের দিকে যাবে।

উপরের স্তর D থেকে C স্তরে আগত অণুগুলির ভরবেগের বিনিময়ের পরিমাণ প্রতিসেকেন্ডে $\frac{1}{6} mn C_n S \left(v + \ell \frac{dv}{dz} \right)$ এবং অনুরূপে B থেকে C স্তরে আগত অণুগুলির ভরবেগের বিনিময়ে প্রতি সেকেন্ডে $\frac{1}{6} mn C_n S \left(v - \ell \frac{dv}{dz} \right)$

সুতরাং প্রতিসেকেন্ডে উক্ত মান দ্বয়ের পার্থক্য ঐ স্তরে স্থানান্তরিত ভরবেগের সমান

$$= \frac{1}{6} mn C_n S \left[\left(v + \ell \frac{dv}{dz} \right) - \left(v - \ell \frac{dv}{dz} \right) \right]$$

$$= \frac{1}{3} mn C_n S \ell \frac{dv}{dz}$$

এখন উক্ত সমীকরণের সঙ্গে

$$f = -\eta s \frac{dv}{dz} \text{ সমীকরণটি তুলনা করলে}$$

যেহেতু প্রতি সেকেন্ডে ভরবেগের পরিবর্তন আভ্যন্তরীণ ঘর্ষণ বলের সমান।

$$\therefore \eta s \frac{dv}{dz} = \frac{1}{3} mn C_n S \ell \frac{dv}{dz}$$

$$\therefore \eta = \frac{1}{3} mn C_n \ell \quad (1A.48)$$

সমীকরণটি হল সাদ্রতা গুণাঙ্কের সঙ্গে গড় মুক্ত পথের সম্পর্ক।

$$\text{আবার } \ell = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n}$$

সুতরাং (1A.48) সমীকরণে ℓ এর মান বসিয়ে পাই

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3} mn C_n \ell = \frac{1}{3} mn C_n \times \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \\ &= \frac{m C_n}{3 \sqrt{2} \pi \sigma^2} = \frac{m}{3 \sqrt{2} \pi \sigma^2} \times \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left[C_n = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \right] \\ &= \frac{2 \sqrt{mkT}}{3 \sigma^2 \pi^{3/2}} \quad (1A.49) \end{aligned}$$

সমীকরণটিতে দেখানো যায় যে উষ্ণতা বাড়লে গ্যাসের সাদ্রতা বৃদ্ধি পায়।

1A.21 সারাংশ

● গ্যাসীয় পদার্থের রাসায়নিক প্রকৃতির বিভিন্নতা সত্ত্বেও সব গ্যাসই গ্যাসের সাধারণ সূত্রগুলি মেনে চলে। যেমন বয়েলের সূত্র, চার্লসের সূত্র, অ্যাভোগাড্রোর সূত্র যার থেকে আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ $PV = nRT$ পাওয়া যায়। এ ছাড়াও গ্রাহামের ব্যাপন সূত্র $r \propto \frac{1}{\sqrt{d}}$ এবং ডালটনের অংশ চাপ সূত্র $P = p_1 + p_2 + p_3 \dots$ পরীক্ষার মাধ্যমে পাওয়া যায়।

● আদর্শ গ্যাসের গঠন ও ব্যবহার সম্পর্কে যুক্তিসঙ্গত স্বীকার্যের মাধ্যমে একটি মডেল নির্ধারণ করা হয়েছে। এই স্বীকার্যগুলি সামনে রেখে গ্যাসের চাপের একটি সমীকরণ উপপাদন করা হয়েছে $PV = \frac{1}{3}mNC^2$
 $m =$ একটি অণুর ভর $N =$ অণুর সংখ্যা, $C =$ গড় বর্গবেগের বর্গমূল, $P =$ চাপ এবং $V =$ আয়তন।

● গ্যাসের উচ্চ গতীয় সমীকরণ থেকে বয়েলের সূত্র, চার্লসের সূত্র, অ্যাভোগাড্রো সূত্র, গ্রাহামের গ্যাস ব্যাপন সূত্র, ডালটনের অংশ চাপ সূত্রে উপনীত হওয়া সম্ভব হয়েছে। ফলে প্রকল্পগুলি এখন গতীয় তত্ত্বের মর্যাদা পেয়েছে।

● গ্যাসের অণুসমূহের বেগবন্টন জনিত ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ

$$\frac{1}{n} \frac{dn_c}{dc} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{Mc^2}{2RT}}$$

● ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ থেকে যে লেখচিত্র $\frac{1}{n} \frac{dn_c}{dc}$ বনাম C পাওয়া যায়। তার থেকে মোট গ্যাস অণুর বিভিন্ন ভগ্নাংশের সঙ্গে গতিবেগের বন্টনের একটি চিত্র পাওয়া যায়। এটি উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল। এই বন্টন চিত্র থেকে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ নির্ণয় করা যায়।

● ম্যাক্সওয়েলের সমীকরণ থেকে সংজ্ঞা অনুযায়ী সর্বাধিক সম্ভাব্য গতিবেগ, গড়বেগ ও গড় বর্গবেগের বর্গমূলের মানও নির্ণয় করা যায়।

● একটি অণুর প্রতি সেকেন্ডে সংঘর্ষ সংখ্যা $= \sqrt{2}\pi\sigma^2 c_u n$

$C_u =$ গড়বেগ

প্রতি সেকেন্ডে প্রতি ঘন সে.মি. n সংখ্যক অণুর সংঘর্ষ সংখ্যা $Z_{11} = 2\sigma^2 n^2 \sqrt{\pi R T / M}$

● গড় মুক্ত পথ $\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}$

$$\text{অথবা } \ell = \frac{RT}{\sqrt{2\pi\sigma^2 p N_0}}$$

$$\sigma = \text{অণুর ব্যাস} \therefore \ell = K \frac{T}{p}$$

$$\bullet \text{ স্থির আয়তনে 1 মোল গ্যাসের তাপগাহিতা } C_v = \frac{3}{2}R + a$$

$$C_p - C_v = R; \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5+a}{3+a} < 1.66 > 1$$

$a = 1$ গ্রাম অণুর আন্তঃআণবিক শক্তি

$$\bullet \text{ গ্যাসের একটি অণুর গড় স্থানান্তরজনিত শক্তি } \epsilon_n = \frac{3}{2}kT \text{ এবং প্রতিটি স্বাধীন মাত্রায় বন্টিত}$$

$$\text{শক্তির পরিমাণ } \frac{1}{2}kT.$$

এক গ্রাম অণু গ্যাসের গভীয় শক্তি $E = \frac{3}{2}RT$ এবং বহু পারমাণবিক গ্যাসের জন্য

$$E = \frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT + (3n-6)RT \text{ [অ-সরলরৈখিক অণুর জন্য]}$$

$$\text{এবং } E = \frac{3}{2}RT + RT + (3n-5)RT \text{ [সরলরৈখিক অণুর জন্য]}$$

$$\text{সুতরাং } C_v = \left(\frac{\delta E}{\delta T} \right)_v$$

$$\therefore \text{ বহু পারমাণবিক গ্যাসের জন্য } C_v = \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} + (3n-6) \right] R \text{ [অ-সরলরৈখিক অণুর জন্য]}$$

$$\text{এবং } C_v = \left[\frac{3}{2} + 1 + (3n-5) \right] R \text{ [সরলরৈখিক অণুর জন্য]}$$

$$\bullet \text{ সান্দ্রতা সংজ্ঞা অনুযায়ী } f = -\eta \times A \times \frac{dv}{dz}$$

$\eta =$ সান্দ্রতা গুণাঙ্ক, $\therefore A = 1 \cdot \frac{dv}{dz} = 1$ হলে $f = -\eta$; η এর একক পয়েজ = গ্রাম সেমি⁻¹ সেকেন্ড⁻¹

এবং S.I. একক = Pascal.sec

$$= 1 \text{ kgm}^{-1}\text{S}^{-1} = 10 \text{ পয়েজ।}$$

গ্যাসের ক্ষেত্রে $\eta = \frac{1}{3} mn \frac{1}{3} mn \text{ Cal}$

$$= \frac{2\sqrt{mRT}}{3\sigma^2 \pi^{3/2}}$$

একক 1B □ বাস্তব গ্যাস

গঠন

- 1B.1 প্রস্তাবনা
- 1B.2 উদ্দেশ্য
- 1B.3 অ্যামাগা রেখা
- 1B.4 সংনম্যতা গুণক
- 1B.5 সংনম্যতার আণবিক ব্যাখ্যা
- 1B.6 বাস্তব গ্যাসের আচরণে বিচ্যুতির কারণ
- 1B.7 ভ্যান ডার ওয়ালস এর সমীকরণ
- 1B.8 ভ্যান ডার ওয়ালস এর ধ্রুবকগুলির বৈশিষ্ট্য, একক ও মান
- 1B.9 ভ্যান ডার ওয়ালস এর সমীকরণের সাহায্যে বাস্তব গ্যাসের আচরণের ব্যাখ্যা
- 1B.10 ক্রান্তিক ঘটনা সমূহ ও গ্যাসের তরলীকরণ
- 1B.11 অ্যান্ড্রুর বক্ররেখা ক্রান্তিক অবস্থায় গ্যাসের আচরণ
- 1B.12 অবস্থা অনবচ্ছেদ
- 1B.13 ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ ও ক্রান্তিক ধ্রুবক সমূহ
- 1B.14 অনুরূপ অবস্থার সূত্র
- 1B.15 ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সীমাবদ্ধতা
- 1B.16 আন্তঃ আণবিক বল ও গ্যাসের তরলীকরণ
- 1B.17 সারাংশ
- 1B.18 অনুশীলনী (1A এবং 1B)
- 1B.19 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী (1A এবং 1B)

1B.1 প্রস্তাবনা

পূর্ব অধ্যায়ে পরীক্ষণলব্ধ বয়েল, চার্লস ও অ্যাভোগাড্রো সূত্রের সংযোজনে গ্যাসীয় অবস্থার সমীকরণ $Pv = nRT$ তৈরি হয়েছে। এবং গভীর তত্ত্বের সরল স্বীকার্যগুলির সমর্থন পুষ্ট হওয়ায় এটি আদর্শ গ্যাস সমীকরণের মর্যাদা পেয়েছে। সাধারণ চাপ ও উষ্ণতায় বিশেষতঃ নিম্নচাপ ও উচ্চ উষ্ণতায় এই সমীকরণের কার্যকারিতা বিশেষভাবে গ্রহণযোগ্য হয়েছে। কিন্তু অধিক চাপ এবং নিম্ন উষ্ণতায় বাস্তব গ্যাসের আচরণের প্রকৃত ব্যাখ্যা এই সমীকরণের সাহায্যে দেওয়া সম্ভব নয়। ফলে বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাসের আচরণ থেকে বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়। বাস্তব গ্যাসের এই বিচ্যুতি ও তার কারণ অনুসন্ধান করা এবং বাস্তব গ্যাসের আচরণের ব্যাখ্যা দেওয়ার জন্য উপযুক্ত সমীকরণ উপপাদনের প্রয়োজন দেখা দেয়। রেনো (Regnault), অ্যান্ড্রু (Andrew), অ্যামাগা (Amagat) প্রভৃতি বিজ্ঞানীগণ বিভিন্ন উষ্ণতা ও চাপের দীর্ঘ পরিসরে করা গবেষণা থেকে বাস্তব গ্যাসের (H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , He ইত্যাদি প্রাকৃতিক গ্যাস) আচরণ সম্পর্কে বহু তথ্য আবিষ্কার করেন। ভান ডারওয়াল (van-der Waal) প্রমুখ বিজ্ঞানীগণ আদর্শ গ্যাসের সমীকরণের ভিত্তি সংশোধন করে বাস্তব গ্যাসের উপযুক্ত সমীকরণ রচনা করার বিশেষ প্রয়াস নেন। এই এককে বাস্তব গ্যাস সম্বন্ধে আলোচনা করা হয়েছে।

1B.2 উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি জানতে পারবেন—

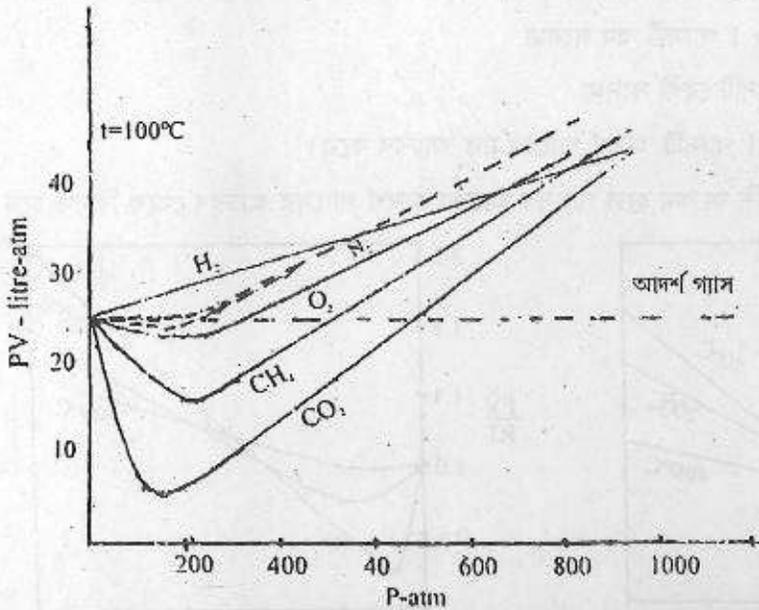
- আদর্শ গ্যাসের আচরণ থেকে বাস্তব গ্যাসের বিচ্যুতি সম্পর্কে (অ্যামাগা রেখা ও সংনমাতা গুণক লেখার সাহায্যে)
- বাস্তব গ্যাসের আচরণে বিচ্যুতির কারণ সম্পর্কে
- বাস্তব গ্যাসের সমীকরণ—ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণটি কিভাবে উপপাদন করা যায়
- ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণটির সাহায্যে কিভাবে অ্যামাগা লেখ অথবা সংনমাতা গুণক লেখ ব্যাখ্যা করা যায়
- ক্রান্তিক ঘটনা ও গ্যাসের তরলীকরণের সম্পর্ক কী?
- আণ্ডুর বক্ররেখার সাহায্যে ক্রান্তিক অবস্থায় গ্যাসের আচরণ সম্পর্কে
- অবস্থার অনবচ্ছেদ কাকে বলে
- ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সাহায্যে ক্রান্তিক ধ্রুবক সমূহের মান
- ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের থেকে অনুরূপ অবস্থার সূত্র সম্পর্কে
- ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সীমাবদ্ধতা সম্পর্কে
- বাস্তব গ্যাসের তরলীকরণের পদ্ধতি সম্পর্কে

1.B.3 অ্যামাগা রেখা (Amagat's curve) এবং আদর্শ থেকে বিচ্যুতি (Deviation from ideality)

অ্যামাগা (১৮৮১ খ্রিস্টাব্দে) নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে চাপ P কে X অক্ষ এবং PV কে (চাপ ও আয়তনের গুণফল) Y অক্ষ ধরে লেখচিত্র অঙ্কন করেন। এক মোল আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যামাগার লেখচিত্র চাপ অক্ষের অনুভূমিক সরলরেখা হবে, যেখানে Y অক্ষের মান সর্বদা $PV = RT =$ ধ্রুবক (বিভিন্ন সমোষ্ণ রেখার ক্ষেত্রে)। চিত্রে (চিত্র 1B.1) এটিকে সরল খণ্ডিত রেখায় দেখানো হয়েছে।

অধিকাংশ বাস্তব গ্যাস যেমন CO_2 , O_2 , N_2 ইত্যাদির ক্ষেত্রে সাধারণ উষ্ণতায় প্রথমদিকে চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে PV এর মান কমেতে থাকে যতক্ষণ না সর্বনিম্ন বিন্দুতে পৌঁছায়। এরপর চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে PV ক্রমাগত বৃদ্ধি পায় এবং একসময় আদর্শ গ্যাসের RT এর মান অতিক্রম করেও বাড়তে থাকে। এরফলে লেখচিত্রে এক অবতল অংশের সৃষ্টি হয়। দেখা যায় যত কম উষ্ণতা অবতল অংশের গভীরতা তত বেশি। উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে অবতলের গভীরতা কমেতে থাকে এবং একটি বিশেষ উষ্ণতায় এটি সম্পূর্ণ বিলুপ্ত হয় এবং লেখটি শুরু থেকে P অক্ষের সমান্তরালভাবে কিছুদূর অগ্রসর হয়। এরপর উচ্চচাপে দেখছি উপরের দিকে উঠতে থাকে। এই উষ্ণতাকে বয়েল উষ্ণতা বলে যেহেতু লেখটি রুয়েলের নীতি অনুসরণ করে। আরও অধিক উষ্ণতায় লেখটি প্রথম থেকেই উর্ধ্বমুখী হয় অর্থাৎ গ্যাসের সংনম্যতা কমে যায়।

অন্যদিকে হাইড্রোজেন, হিলিয়াম, প্রভৃতি গ্যাসের ক্ষেত্রে সাধারণ উষ্ণতাই $PV-P$ সমোষ্ণ রেখা চাপ বৃদ্ধির সাথে শুরুতেই বৃদ্ধি পেতে থাকে। অর্থাৎ এদের ক্ষেত্রে বয়েল উষ্ণতা সাধারণ তাপমাত্রার অনেক নীচে অবস্থান করছে এবং লেখতে অবতল অংশ পেতে গেলে উষ্ণতা অনেক কমানো প্রয়োজন। বাস্তবিক, হাইড্রোজেনের



(চিত্র 1B-1) অ্যামাগার লেখচিত্র

ক্ষেত্রে বয়েল উষ্ণতা $165^\circ C$ । অর্থাৎ অ্যামাগা লেখের সাহায্যে যে কোন প্রকারের গ্যাসের ক্ষেত্রেই আদর্শ গ্যাস থেকে বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়। বাস্তব গ্যাসের আচরণের বৈশিষ্ট্য :

(1) যথেষ্ট উচ্চচাপে সব বাস্তব গ্যাসই আদর্শ গ্যাস থেকে কম সংনম্য

(2) যথেষ্ট নিম্ন উষ্ণতায় সব গ্যাসই আদর্শ গ্যাস থেকে বেশি সংনম্য

(3) একটি বিশেষ উষ্ণতায় (বয়েল উষ্ণতায়) একটি বাস্তব গ্যাসের সংনম্যতা আদর্শ গ্যাসের সমান।

(4) বয়েল উষ্ণতায় মান গ্যাসের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে।

1.B.4 সংনম্যতা গুণক বা সংকোচনশীলতা (Compressibility factor)

অ্যামাগা লেখ PV বনাম P এর পরিবর্তে বর্তমানে অধিকাংশ লেখক আদর্শ গ্যাস থেকে বাস্তব গ্যাসের বিচ্যুতি বোঝাতে PV/RT বনাম P লেখ ব্যবহার করেন। এখানে PV/RT কে সংনম্যতা গুণক বা Z বলে এবং PV/RT বনাম P লেখটিকে সংনম্যতা গুণক লেখ বলে।

n গ্রাম মোল আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ হল $Pv = nRT$ এবং বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে $Pv \neq nRT$

সুতরাং বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে ধরা যাক $Pv = ZnRT$ অথবা $\frac{Pv}{nRT} = Z$ [$Z =$ সংনম্যতা গুণক]

অর্থাৎ আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $Z = 1$ এবং বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে $Z \neq 1$ । অর্থাৎ এই গুণকের সাহায্যে কোন গ্যাস আদর্শ গ্যাস অপেক্ষা কতটা সংনম্য বা সংকোচনশীলতা বোঝা যায়।

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে একই উষ্ণতা ও চাপে সকল গ্যাসের আয়তন সমান। ধরা যাক এই আয়তন V_0 যখন $Z = 1$, সুতরাং একই উষ্ণতা ও চাপে n মোল বাস্তব গ্যাস ও আদর্শ গ্যাসের মধ্যে তুলনা করলে

$$Z = \frac{Pv}{nRT} \text{ এবং } 1 = \frac{Pv_0}{nRT}$$

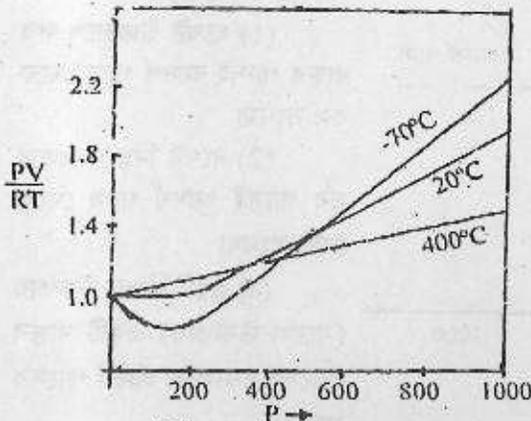
$$\text{অতএব } Z = \frac{v}{v_0} = \frac{\text{প্রকৃত গ্যাসের আয়তন}}{\text{আদর্শ গ্যাসের আয়তন}}$$

কাছেই যখন $v > v_0$ বা $Z > 1$ গ্যাসটি কম সংনম্য

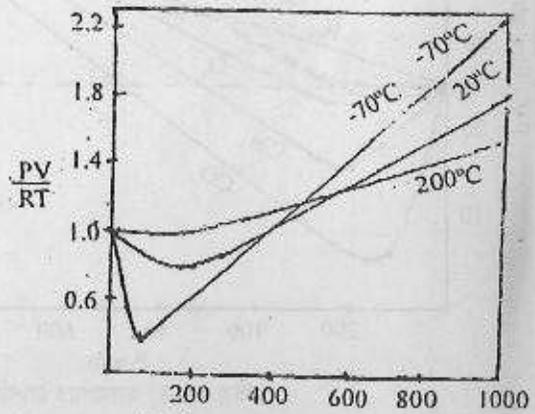
যখন $v < v_0$ বা $Z < 1$ গ্যাসটি বেশী সংনম্য

এবং যখন $v = v_0$ বা $Z = 1$ গ্যাসটি আদর্শ গ্যাসের মত আচরণ করে।

অর্থাৎ Z এর মান 1 এর বেশি বা কম হলে গ্যাসের আচরণ আদর্শ গ্যাসের আচরণ থেকে বিচ্যুত হবে।



নাইট্রোজেনের সংনম্যতা গুণক লেখ
(চিত্র 1B-2)



ইথিলীনের সংনম্যতা গুণক লেখ
(চিত্র 1B-3)

Z বনাম P সমোষ্ণ রেখাগুলিতে (চিত্র নং 1B.2; 1B.3) নাইট্রোজেন ও ইথিলীনের আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতির ক্ষেত্রগুলি দেখানো হয়েছে। চাপ যখন খুব কম তখন উভয়ক্ষেত্রেই $Z \approx 1$ অর্থাৎ এই অবস্থায় গ্যাসগুলি প্রায় আদর্শ গ্যাসের মত আচরণ করে। কিন্তু চাপ বাড়ার সঙ্গে সঙ্গে হয় $Z < 1$ নতুবা অধিকচাপে $Z > 1$ হয়। অর্থাৎ Z এর মানের 1 থেকে দূরত্বই একটি গ্যাসের আদর্শ গ্যাস থেকে বিচ্যুতির সূচক বা মাপ।

1.B.5 সংনম্যতার আণবিক ব্যাখ্যা :

চাপ প্রয়োগে গ্যাসের আয়তন সংকুচিত হয়। কিন্তু অণুগুলির আয়তন থাকায় দুটি অণু কাছাকাছি এলে একটি স্বল্প দূরব্যাপী বিকর্ষণী বল (Short range repulsive force) সংকোচনে বাধা দেয়। আবার চাপ কমালে অণুগুলি দূরে সরে যাওয়ার সময় একটি অধিক দূরব্যাপী আকর্ষণী বল (long range attraction force) কাজ করে। এবং সংকোচনে সাহায্য করে। একটি পাত্রে আবদ্ধ গ্যাস অণুগুলির মধ্যে দুটি বিপরীত বল কাজ করে। একটি সংকোচন সহায়ক বল এবং অপরটি সংকোচন বিরোধী বল। গ্যাসের প্রকৃতি, উষ্ণতা ও চাপের তারতম্যের ফলে দুটি বলের তারতম্যের উপর সংনম্যতার বেশি বা কম নির্ভর করে।

অধিক উষ্ণতায় গ্যাস অণুগুলির গতিশক্তি অধিক মাত্রায় বৃদ্ধির ফলে বলগুলির প্রভাব থাকে না। অন্যদিকে অল্পচাপে গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধিতে অণুগুলির মধ্যে অধিক দূরত্বের ফলেও অণুগুলির আকর্ষণ বা বিকর্ষণ বল কার্যকরী হয় না। এইজন্য অল্পচাপে এবং উচ্চ উষ্ণতায় গ্যাস আদর্শ সমীকরণ মেনে চলে।

1.B.6 বাস্তব গ্যাসের আচরণে বিচ্যুতির কারণ :

আদর্শ গ্যাসের আচরণ থেকে বাস্তব গ্যাসের আচরণের বিচ্যুতির কারণ হিসাবে গ্যাসের গতিশক্তি তত্ত্বের দুটি স্বীকার্যকে চিহ্নিত করা হয়েছে।

(1) গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে কোন আকর্ষণ নেই। অর্থাৎ গ্যাস অণুগুলির পারস্পরিক ও দেওয়ালের সঙ্গে সংঘর্ষগুলি স্থিতিস্থাপক এবং তাৎক্ষণিক।

(2) গ্যাসের অণুগুলি বিন্দু সদৃশ এবং এদের ভর আছে কিন্তু আয়তন অতি নগণ্য যা কার্যত অগ্রাহ্য করা যায়।

বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে এই দুটি স্বীকার্য সংশোধন যোগ্য বলে চিহ্নিত করা হয়েছে।

প্রথমত, গ্যাস অণুগুলির মধ্যে আকর্ষণ বলের অভিত্বকে স্বীকার করা হয়েছে। গ্যাসকে শর্তসাপেক্ষে (কম উষ্ণতায় ও উচ্চচাপে) শীতল করলে তরলে পরিণত করা যায়। এবং তরলের ক্ষেত্রে সংসক্তি বল (Cohesive force) লক্ষ্য করা যায়। সুতরাং গ্যাস অণুগুলির মধ্যেও আকর্ষণ বল কাজ করবে।

জুল-টমসন (Joule-Thomson) পরীক্ষায় সচ্ছিন্ন দেওয়ালের মধ্য দিয়ে উচ্চচাপ থেকে নিম্নচাপে গ্যাস প্রসারিত করলে গ্যাসের উষ্ণতা কমে যায়। অর্থাৎ গ্যাসের অণুগুলির মধ্যকার আকর্ষণ অতিক্রম করে প্রসারিত হতে গিয়ে কাজ করতে হয়। এর জন্য শক্তি ব্যয় হয় এবং উষ্ণতা কমে।

দ্বিতীয়ত, গ্যাস অণুগুলি যতই ক্ষুদ্র হোক তাদের ব্যাসার্ধ আছে। সুতরাং তাদের আয়তনও আছে। গ্যাসের অণুগুলি একত্রিত করলে যে কার্যকরী আয়তন পাওয়া যায় তা পাত্রের একটা অংশকে যে কোন গ্যাস অণুর জন্য অগম্য করে, ফলে ঐ আয়তনটুকু বাদ দিয়েই পাত্রের প্রকৃত আয়তন ধরতে হবে।

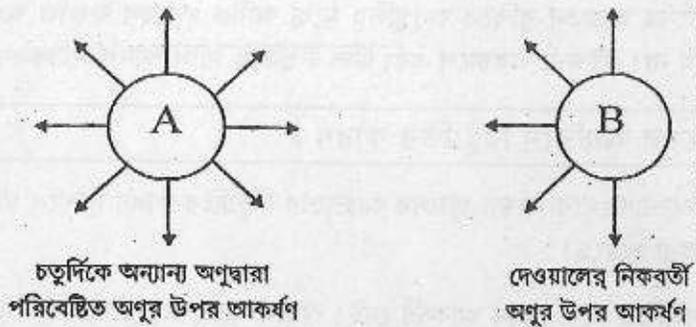
1.B.7 ভ্যান ডার ওয়ালস্ এর সমীকরণ (Van der Waals' Equation)

বাস্তব গ্যাসের আচরণ আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ দিয়ে সমস্ত উষ্ণতায় ও চাপে ব্যাখ্যা করা যায় না। এর কারণ হিসাবে ওলন্দাজ বিজ্ঞানী ভ্যান ডার ওয়ালস্ আদর্শ গ্যাসের স্বীকার্যগুলিতে দুটি সংশোধন আনেন (1) আদর্শ গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে আকর্ষণ বল কাজ করে এবং (2) অণুগুলির আয়তন আছে। এবং ঐ দুটি সংশোধনের ভিত্তিতে তিনি আদর্শ গ্যাসের সমীকরণে ($PV = nRT$) দুটি সংশোধন আনেন।

(1) চাপের সংশোধন

(2) আয়তনের সংশোধন।

চাপ সংশোধন (অর্থাৎ আণবিক আকর্ষণের সংশোধন) (Pressure Correction) :



(চিত্র 1B.4)

একটি গ্যাসাধারে রক্ষিত গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে কোন একটি অণু যখন চতুর্দিকে অন্যান্য অণুদ্বারা, বেষ্টিত থাকে যেমন অবস্থান 'A' (চিত্র 1B.4) তখন সবদিকে সমানভাবে অণুটি আকৃষ্ট হয়। যে কোন দুটি বিপরীত মুখী আকর্ষণ একে অন্যকে প্রশমিত করে। ফলে অণুটির উপর কার্যকরী লব্ধি বল (Resultant force) বা মোট আকর্ষণ বল শূন্য হয়। কিন্তু যখন অণুটি গ্যাসাধারের দেওয়ালের সঙ্গে সংঘর্ষের উপক্রম করে যেমন অবস্থান 'B' তখন অণুটি কেবলমাত্র একদিকে (অর্থাৎ গ্যাস পাত্রের ভিতর দিকে) আকর্ষণ অনুভব করে (চিত্র 1B.4) এবং অণুটির উপর কার্যকরী লব্ধি বল শূন্য হয় না বরং অণুটি একটি অন্তর্মুখী চাপ বা সংসক্তি টান (Cohesive pressure) (P_a) অনুভব করে। ফলে অণুটি আদর্শ গ্যাসের আকর্ষণ মুক্ত অণু হলে প্রতি সেকেন্ডে যতবার বা যে গতিতে ধাক্কা দিতে পারে, একটি বাস্তব গ্যাসের অণু পিছুটানের জন্য ততবার বা সেই গতিতে ধাক্কা দিতে পারবে না। ফলে বাস্তব গ্যাসের অণুর ধাক্কা জনিত বাহ্যিক চাপ (P) আদর্শ গ্যাসের অণু প্রদত্ত চাপ (P_0) থেকে কম হবে। এবং আকর্ষণজনিত কম চাপের পরিমাণ P_a হওয়ায় $P_0 = P + P_a$ ।

এখন আকর্ষণজনিত অস্তঃটান বা সংসক্তি টান P_a নিম্নলিখিত কারণে দু'প্রকারে গ্যাসের ঘনত্বের উপর নির্ভরশীল।

(1) প্রতিটি অণু যখন গ্যাস পাত্রের দেওয়ালে আঘাত করতে উদ্যত হয় তখন তার উপর যে আভ্যন্তরীণ আকর্ষণবল বা সংসক্তি টান কাজ করে তা একক আয়তনের অণুসংখ্যা বা গ্যাসের ঘনত্বের (d) সমানুপাতিক।

(2) প্রতি সেকেন্ডে দেওয়ালের একক ক্ষেত্রে যে অণুগুলি আঘাত করতে উদ্যত হয় তা একক আয়তনে উপস্থিত অণুগুলির সংখ্যা বা ঘনত্বের উপর নির্ভরশীল বা সমানুপাতিক।

সুতরাং উপরিউক্ত দুটি কারণ একত্রিত করলে

অস্তঃটান $P_a \propto d^2$ যদি 1 মোল গ্যাসের আয়তন V হয়

$$\text{অর্থাৎ } P_a \propto \frac{1}{V^2} \text{ (কারণ } d \propto \frac{1}{V} \text{)}$$

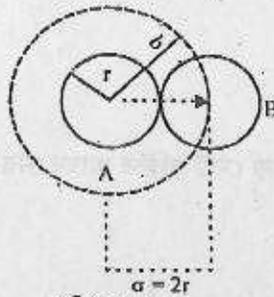
$$\text{অথবা } P_a = \frac{a}{V^2} \text{ (a একটি ধ্রুবক)}$$

চাপ সংশোধন করলে 1 মোল গ্যাসের আদর্শ চাপ

$$P_a = P + P_a = P + \frac{a}{V^2} \text{ [n মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে } P_a = \frac{an^2}{V^2} \text{ এবং } P_o = P + \frac{an^2}{V^2} \text{]}$$

আয়তন সংশোধন (Volume Correction)

গতীয় তত্ত্বে আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অণুগুলি বিন্দুবৎ ও আয়তনহীন ধরার ফলে গ্যাসাধারের সবত্রই যে কোন অণুর গম্যস্থান বিবেচনা করা হয়। কিন্তু বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে স্বীকার করা হয়েছে যে অণুগুলি ক্ষুদ্র হলেও এদের আয়তন আছে। সুতরাং বলা যায় যে, গ্যাসাধারের আয়তন থেকে অণুগুলি মোট কার্যকরী আয়তন বাদ দিলে বাকি যে অংশ অবশিষ্ট থাকে তাই কেবল যে কোন অণুর জন্য মুক্ত বিচরণ ক্ষেত্র হতে পারে।



(চিত্র 1B-5)

যদি এক মোল গ্যাসের অণুগুলির সম্মিলিত আয়তন = b হয় এবং গ্যাসাধারের আয়তন V হয় তবে অণুগুলির মুক্ত বিচরণের জন্য আদর্শ আয়তন হবে $(V-b)$ । আবার n মোল গ্যাসের আয়তন যদি V হয় তবে

সংশোধিত আয়তন হবে $(V-nb)$ । এখানে দেখানো যায় b প্রকৃতপক্ষে গ্যাস অণুগুলির সম্মিলিত আয়তনের চারগুণ।

যদি বর্তুলাকার প্রতিটি অণুর ব্যাসার্ধ $= r$ হয় তবে প্রতিটি অণুর আয়তন $= \frac{4}{3} \pi r^3$ ।

এখানে প্রতিটি অণুর ব্যাস ধরা হল σ বা $2r$ । দুটি অণু পরস্পর নিকটবর্তী হলে তাদের কেন্দ্রের ন্যূনতম দূরত্ব হবে σ বা $2r$ । এবং দুটি অণুর কেন্দ্রের দূরত্ব পরস্পর থেকে σ এর কম হতে পারে না যেহেতু অণু দুটি পরস্পরের অভেদ্য।

একটি অণু 'A' কে কেন্দ্র করে $2r$ ব্যাসার্ধ নিয়ে ভাগরেখায় একটি প্রভাব বর্তুল আঁকা হল যার আয়তন $\frac{4}{3} \pi (2r)^3$ । দেখানো হয়েছে যে এই প্রভাব বর্তুলের মধ্যবর্তী স্থান অন্য যেকোন একটি অণু যেমন 'B' এর কেন্দ্রের অগম্য। একইভাবে দেখানো যায় যে 'B' কে কেন্দ্র করেও একই রকম প্রভাব বর্তুল আঁকা সম্ভব যার যে কোন দিক থেকেই 'A' অণুর কেন্দ্রের অগম্য স্থান।

সুতরাং A ও B অর্থাৎ এক জোড়া অণুর জন্য বর্জিত আয়তনের মান (Excluded volume)

$$\frac{4}{3} \pi \sigma^3 = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

সুতরাং একক অণুর জন্য বর্জিত আয়তনের মান

$$= \frac{1}{2} \times 8 \times \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

$$= 4 \times \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

$= 4 \times$ একটি অণুর আয়তন

1 মোল গ্যাসের অণুর সংখ্যা N_0

\therefore 1 মোল গ্যাসের সমস্ত অণুর জন্য মোট বর্জিত আয়তনের মান

$$b = 4 \times N_0 \times \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)$$

$= 4 \times$ অণুর সংখ্যা \times একটি অণুর আয়তন

$=$ সমস্ত অণুর মোট আয়তনের চারগুণ।

b = একটি ধ্রুবক।

1 মোল আদর্শ গ্যাসের সমীকরণে চাপ P ও আয়তন V এর পরিবর্তে যথাক্রমে সংশোধিত চাপ $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)$ এবং সংশোধিত আয়তন $(V-b)$ বসিয়ে 1 মোল বাস্তব গ্যাসের জন্য ভ্যান ডার ওয়ালস এর সমীকরণ পাওয়া যায়।

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \dots\dots\dots(1B.1)$$

এখন n মোল গ্যাসের জন্য ভ্যান ডার ওয়ালস এর সমীকরণ :

v যদি n মোল গ্যাসের আয়তন হয় তবে $V = \frac{v}{n}$

অতএব সমীকরণে (1B.1) এ বসিয়ে পাওয়া যায়।

$$\left[P + \frac{a}{\left(\frac{v}{n}\right)^2}\right] \left[\frac{v}{n} - b\right] = RT$$

অথবা, $\left(P + \frac{an^2}{v^2}\right)(v - nb) = nRT$ (1B.2)

1.B.8 ভ্যান ডার ওয়ালস এর ধ্রুবকগুলির বৈশিষ্ট্য, একক ও মান (Characteristics, units and values of Van der Waals constants)

' a ' ও ' b ' ভ্যান ডার ওয়ালস এর ধ্রুবক। তবে এগুলি সার্বজনীন ধ্রুবক নয়। এদের মান প্রত্যেকটি গ্যাসের জন্য নির্দিষ্ট। কিন্তু বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন।

' a ' গ্যাস অণুর আন্তঃ আণবিক আকর্ষণের মান সূচিত করে। যে গ্যাসের ' a ' যত বড় সেই গ্যাস তত সহজে তরলে পরিণত হয়। অন্যদিকে ' b ' সূচিত করে গ্যাসের আকার ও আয়তন। এর থেকে অণুর ব্যাসও গণনা করা যায়।

' a ' ও ' b ' উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। উষ্ণতা বাড়লে ' a ' এর মান কমে অর্থাৎ অণুর আকর্ষণ বল কমে। অন্যদিকে উষ্ণতা বাড়লে ' b ' এর মান সামান্য কমে।

$\frac{an^2}{V^2}$ এর একক চাপের একক অর্থাৎ

$$a \text{ এর একক} = \frac{\text{চাপ} \times (\text{আয়তন})^2}{(\text{মোল সংখ্যা})^2} \text{ এর একক}$$

∴ a এর একক = অ্যাটমস্ফিয়ার (লিটার)² মোল⁻²

বা, atmosphere. litre².mol⁻²

nb এর একক আয়তনের একক অর্থাৎ

$$b \text{ এর একক} = \frac{\text{আয়তন}}{(\text{মোল সংখ্যা})} \text{ এর একক}$$

∴ b এর একক = লিটার. মোল⁻¹ বা, litre.mol⁻¹

S.I. এককে

$$a = \frac{\text{চাপ} \times (\text{আয়তন})^2}{(\text{মোল সংখ্যা})^2}$$

$$= \frac{(\text{নিউটন মিটার}^{-2}) (\text{m}^3)^2}{(\text{মোল})^2}$$

a-এর একক = Nm⁴mol⁻²

1. অ্যাটমস্ফিয়ার লি². মোল⁻² = 1.013 × 10⁻¹ নিউটন মি.⁴ মোল⁻²

b = আয়তন (মোল সংখ্যা)⁻¹ এর একক

b এর একক = মিটার³ মোল⁻¹ অর্থাৎ m³.mol⁻¹

1 লিটার মোল⁻¹ = 10⁻³ মি⁻³ mol⁻¹

বিভিন্ন গ্যাসের 'ভ্যান ডার ওয়ালস্' ধ্রুবকের মান

| গ্যাস | a অ্যাটমস্ফিয়ার লিটার ² মোল ² | b লিটার মোল ⁻¹ |
|--------------------|---|------------------------------|
| হিলিয়াম | 0.034 | 0.0231 |
| হাইড্রোজেন | 0.245 | 0.0266 |
| অক্সিজেন | 1.36 | 0.0318 |
| নাইট্রোজেন | 1.39 | 0.0319 |
| কার্বন-ডাই-অক্সাইড | 3.59 | 0.0427 |
| মিথেন | 2.25 | 0.0428 |

1B.9 ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণের সাহায্যে বাস্তব গ্যাসের আচরণের ব্যাখ্যা (Explanation of behaviour of real gas with the help of Van der Waals equation)

অ্যামাগার লেখচিত্র (চিত্র 1B.1) এবং সংনম্যতা গুণক রেখার (চিত্র 1B.2 ও 1B.3) সাহায্যে বাস্তব গ্যাসের আচরণ সম্বন্ধে আমরা ধারণা করতে পারি। ভ্যান ডান ওয়ালস্ এর সমীকরণ রেখা চিত্রগুলিকে কতটা ব্যাখ্যা করতে পারে তার উপর নির্ভর করে বলা যায় এই সমীকরণের প্রয়োগের সার্থকতা কতখানি।

এখানে গ্যাসের নিম্নচাপ, উচ্চচাপ, উচ্চ উষ্ণতা এবং হাইড্রোজেনের অস্বাভাবিক আচরণের ক্ষেত্রে ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণটিকে পৃথকভাবে বিচার করা হয়েছে।

এক মোল গ্যাসের জন্য ভ্যান ডার ওয়ালস্ এর সমীকরণ $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ এর বিভিন্ন ক্ষেত্রে যে রূপান্তর ঘটে তার ভিত্তিতে আমরা সহজেই ব্যাখ্যা করতে পারি।

নিম্নচাপে : নিম্নচাপে আয়তন-সংশোধন অপেক্ষা চাপ-সংশোধন পদের মান অধিক। অর্থাৎ P এর তুলনায় $\frac{a}{V^2}$ নগণ্য নয় কিন্তু V এর তুলনায় b নগণ্য। সুতরাং নিম্নচাপে ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণটিকে লেখা যায়।

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT$$

$$\text{অথবা } PV + \frac{a}{V} = RT$$

$$\text{অথবা } PV = RT - \frac{a}{V} \quad [RT = \text{আদর্শ গ্যাসের } PV]$$

$$\text{সুতরাং } PV < RT$$

$$\text{অথবা } \frac{PV}{RT} = Z < 1 \quad \text{সুতরাং সংনম্যতা বেশি}$$

এই অবস্থায় চাপ বৃদ্ধি পেলে V এর মান কমবে এবং $\frac{a}{V}$ এর মান বাড়বে এবং PV তত কমবে। সুতরাং CO_2 , CH_4 প্রভৃতি গ্যাসের অ্যামাগা রেখার প্রাথমিক অংশের যুক্তিগ্রাহ্য ব্যাখ্যা পাওয়া যায়।

উচ্চ চাপে : উচ্চচাপে গ্যাসের আয়তন অত্যন্ত কমে যায়। আয়তন সংশোধনের মান অপেক্ষাকৃত ভাবে অনেক বেশি। অর্থাৎ V এর তুলনায় b নগণ্য নয়। কিন্তু P এর তুলনায় $\frac{a}{V^2}$ নগণ্য। সুতরাং ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণটিকে লেখা যায়।

$$P(V-b) = RT$$

$$\text{অথবা } PV - Pb = RT$$

$$\text{অথবা } PV = RT + Pb$$

$$\text{অর্থাৎ } PV > RT \text{ অথবা } \frac{PV}{RT} = Z > 1 \text{ অর্থাৎ সংনম্যতা কম।}$$

সুতরাং এক্ষেত্রে চাপ যত বাড়বে P_b বাড়বে এবং PV ও RT থেকে উপরে উঠবে। CO_2 , CH_4 ইত্যাদি গ্যাসের অ্যামাগা সমোষ্ণ রেখার বিন্দুতে পৌঁছানোর পর PV ক্রমশ বাড়বে।

এখানে দুই প্রকারের সংশোধনী বিপরীতমুখী। প্রথম ক্ষেত্রে আণবিক আকর্ষণের প্রভাবে PV এর মান কমে এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধিতে PV এর মান বাড়তে থাকে। ফলে মধ্যচাপে PV এর একটি সর্বনিম্ন মান অবশ্যই পাওয়া সম্ভব যা বক্র আলেখ্যের সর্বনিম্ন বিন্দু।

উচ্চ উষ্ণতায় : উচ্চ উষ্ণতায় গ্যাসের আয়তন V যথেষ্ট বৃদ্ধি পায় এবং ঘনত্ব কমে যায়। ফলে b এবং $\frac{a}{V^2}$ এর মান অতি নগণ্য হয়ে পড়ে। ফলে ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ আদর্শ গ্যাস সমীকরণে পরিণত হয়। এইজন্য উষ্ণতার বৃদ্ধিতে CO_2 , CH_4 গ্যাসের অ্যামাগা সমোষ্ণ রেখার গতি কমেতে থাকে ও বয়েল উষ্ণতায় সম্পূর্ণ বিলুপ্ত হয় এবং আদর্শ গ্যাসের আচরণ করে।

হাইড্রোজেন ও হিলিয়ামের অসাধারণ আচরণ : H_2 , He গ্যাসের আণবিক ভর অত্যন্ত কম। ফলে যে কোন চাপে ভরের উপর নির্ভরশীল আন্তঃআণবিক সংসক্তি টান খুব কম ও নগণ্য। এবং $\frac{a}{V^2}$ কে P এর তুলনায় নগণ্য। এবং ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণকে লেখা যায় $P(V-b) = RT$ অথবা $PV - Pb = RT$

$$\text{বা, } PV = RT + Pb \text{ অর্থাৎ } PV > RT$$

$$\text{বা, } \frac{PV}{RT} = Z > 1 \text{ অর্থাৎ সংনম্যতা প্রথম থেকেই কম।}$$

সুতরাং H_2 ও He গ্যাস দুটির অ্যামাগা রেখা সাধারণত উষ্ণতায় প্রথম থেকেই উর্ধ্বগামী।

1B.10 ক্রান্তিক ঘটনা সমূহ ও গ্যাসের তরলীকরণ (Critical Phenomena and Liquifaction of gases)

ক্রান্তিক অবস্থা (Critical States)

তরল অবস্থায় পদার্থের অণুগুলির মধ্যে সংসক্তি বল (Cohesive force) কাজ করে এবং আন্তঃ আণবিক আকর্ষণ বেশি হওয়ায় অণুগুলি পাশাপাশি অবস্থান করে এবং অণুগুলি গ্যাসের অণুর মত স্থানান্তরজনিত গভীয় শক্তি লাভ করতে পারে না।

গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বল তরলের তুলনায় অনেক কম। গ্যাসের অণুমুক্ত অবস্থায় ইতস্তত চতুর্দিকে বেগে ধাবিত হয় এবং অণুগুলির গড় মুক্তপথ আণবিক ব্যাসের থেকে অনেক বেশি।

গ্যাসের অণুগুলির দুর্বল আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বল ড্যান ডার ওয়ালস্ বল নামে পরিচিত। গ্যাসের (H_2 , O_2 , N_2 ইত্যাদি) অণুগুলি সাধারণত অধ্রুবীয় (Non-polar)। F. Loudon (1930) এর প্রস্তাব অনুসারে অণুর কেন্দ্রগুলি ধনাত্মক আধানযুক্ত এবং কেন্দ্রের চতুর্দিকে ঋণাত্মক আধানযুক্ত ইলেকট্রন মেঘ (cloud) দোলায়মান অবস্থায় থাকার জন্য একটি তাৎক্ষণিক তড়িৎ চৌম্বকীয় ক্ষেত্র সৃষ্টি হয়। এবং অণুগুলি এক একটি দোলায়মান ডাইপোল (oscillating dipole) হিসাবে কাজ করে। অণুমধ্যস্থ পারস্পরিক চৌম্বকীয় ক্রিয়ার প্রভাবে আকর্ষণী বলের সৃষ্টি হয়। অণুগুলির অন্তর্বর্তী দূরত্বের উপর এই আকর্ষণ বল নির্ভর করে। অণুর ব্যবধান কমলে আকর্ষণ বলের পরিমাণ বাড়ে। চাপ বৃদ্ধি করলে অণুগুলি কাছাকাছি আসে এবং প্রবল আকর্ষণের সৃষ্টি হয়। ফলে চাপ বৃদ্ধিতে গ্যাসের তরলে পরিণত হবার সম্ভাবনা বাড়ে।

অন্যদিকে উষ্ণতা হ্রাস করলে অণুগুলির গতিশক্তি কমে এবং অণুগুলি কাছাকাছি আসে। এরফলে ড্যান ডার ওয়ালস্ আকর্ষণ বল বিশেষভাবে কার্যকরী হয়। ফলে উষ্ণতা হ্রাস করলে তরলীভবন সম্ভব হয়।

কিন্তু নির্দিষ্ট উষ্ণতার উর্ধ্বে চাপ বৃদ্ধি সত্ত্বেও গ্যাস তরলে পরিণত হয় না। কারণ তখনও অণুগুলির গতিশক্তি আকর্ষণ বলকে অতিক্রম করতে সাহায্য করে।

'যে বিশেষ উষ্ণতার উর্ধ্বে কোন একটি গ্যাসের উপর যথাসাধ্য চাপ বৃদ্ধি করেও, কোনভাবেই গ্যাসটিকে তরলে পরিণত করা যায় না সেই উষ্ণতাকে গ্যাসটির ক্রান্তিক উষ্ণতা (Critical temperature) বলে।' যেমন— কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাসের ক্রান্তিক উষ্ণতা $31.1^\circ C$ । অর্থাৎ $31.1^\circ C$ উষ্ণতার উর্ধ্বে কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাসকে তরলে পরিণত করতে কোন চাপই যথেষ্ট নয়। অক্সিজেনের ক্রান্তিক উষ্ণতা $-118.8^\circ C$ এবং হাইড্রোজেনের ক্রান্তিক উষ্ণতা $-240^\circ C$ । অর্থাৎ এই সব গ্যাসকে শীতল করতে হলে প্রথমে এগুলিকে নির্দিষ্ট উষ্ণতার নীচে শীতল করা প্রয়োজন।

কোন একটি গ্যাসকে ক্রান্তিক উষ্ণতায় রেখে তরলে পরিণত করার জন্য যে ন্যূনতম চাপের প্রয়োজন হয় সেই চাপকে গ্যাসটির ক্রান্তিক চাপ (Critical pressure) বলে।

যেমন-কার্বন ডাই-অক্সাইডের ক্রান্তিক চাপ 73 অ্যাটমস্ফিয়ার। অর্থাৎ ($31.1^\circ C$) ক্রান্তিক উষ্ণতায় কার্বন ডাই-অক্সাইডকে তরলে পরিণত করতে হলে ন্যূনতম চাপ 73 অ্যাটমস্ফিয়ার-এর প্রয়োজন। এর কম চাপে তরল করা যায় না।

ক্রান্তিক উষ্ণতা ও ক্রান্তিক চাপে এক মোল পরিমাণ কোন একটি গ্যাসের আয়তনকে গ্যাসটির ক্রান্তিক আয়তন (Critical Volume) বলে।

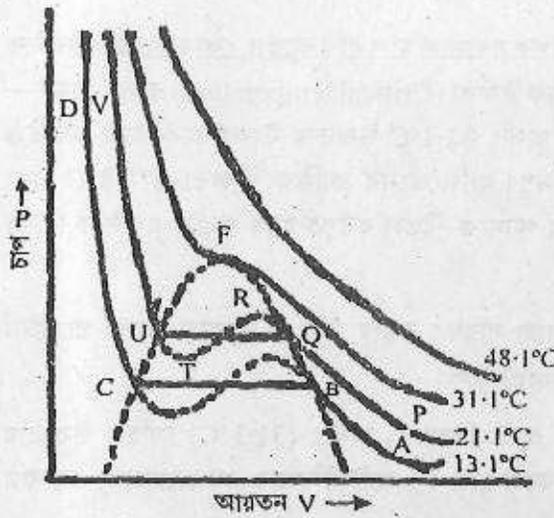
যেমন-কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাসের ক্রান্তিক আয়তন 64.51 মিলিলিটার। অর্থাৎ $31.1^\circ C$ ক্রান্তিক উষ্ণতায় 373 অ্যাটমস্ফিয়ার ক্রান্তিক চাপে এক মোল কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাসের ক্রান্তিক আয়তন 64.51 মিলিলিটার।

কোন একটি গ্যাসের ক্রান্তিক উষ্ণতা, ক্রান্তিক চাপ ও ক্রান্তিক আয়তন যথাক্রমে T_c , P_c ও V_c দ্বারা চিহ্নিত করা হয়। কোন একটি গ্যাসের জন্য এদের মান নির্দিষ্ট। তাই এদের ক্রান্তিক ধ্রুবক (Critical Constants) বলে। T , P ও V এর পাদচিহ্ন C বর্ণটি ক্রান্তিক অবস্থা নির্দেশ করে।

1B.11 অ্যান্ড্রুজের বক্ররেখা ক্রান্তিক অবস্থায় গ্যাসের আচরণ (Andrew's Curve—Behaviour of Gases in critical states)

বিজ্ঞানী অ্যান্ড্রুজ (1869) সর্বপ্রথম নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নির্দিষ্ট পরিমাণ কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাস নিয়ে চাপের পরিবর্তনের সঙ্গে আয়তনের পরিবর্তন পরিমাপ করেন এবং P - V সমোষ্ণ রেখাগুলি অঙ্কিত করেন। সমোষ্ণ রেখাগুলি অ্যান্ড্রুজের বক্ররেখা (Andrew's Curve) নামে পরিচিত (চিত্র 1B.6)। বয়েলের সূত্রানুসারে আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে P - V সমোষ্ণ রেখাগুলি আয়তন পরাবৃত্তাকার উষ্ণতা (Rectangular hyperbola) হয়। CO_2 গ্যাসের ক্ষেত্রেও উচ্চ উষ্ণতায় (যেমন $48.1^\circ C$) সমোষ্ণ রেখা আদর্শ গ্যাসের মত আচরণ করে এবং সম্পূর্ণভাবে আয়তন পরাবৃত্তাকার না হলেও অনেকাংশে পরাবৃত্তাকার ধারণ করে।

নিম্ন উষ্ণতায় P - V সমোষ্ণ রেখাগুলি পরাবৃত্তাকার থাকে না বরং তিনটি অংশে বিভক্ত হয় এবং মধ্যবর্তী অংশটি আয়তন অক্ষের সঙ্গে সম্পূর্ণ অনুভূমিক হয়। $13.1^\circ C$ উষ্ণতায় CO_2 গ্যাসের উপর ধীরে



বিভিন্ন উষ্ণতায় CO_2 এর সমোষ্ণ রেখা

ধীরে চাপ বৃদ্ধি করলে ABCD সমোষ্ণ বক্ররেখাটি পাওয়া যায়। A বিন্দুটির ভূজ ও কোটি যথাক্রমে CO_2 গ্যাসের ঐ বিন্দুতে আয়তন ও চাপ নির্দেশ করে। চাপ বৃদ্ধি করলে আয়তন কমে থাকে এবং B বিন্দুতে একটি নির্দিষ্ট চাপে গ্যাসটির তরলীভবনের সূত্রপাত হয় এবং আয়তন দ্রুত কমে থাকে যতক্ষণ না C বিন্দুতে গ্যাসটি সম্পূর্ণ তরলে পরিণত হয়। BC অনুভূমিক রেখায় চাপ একই থাকে এবং তরল ও গ্যাস একই সঙ্গে অবস্থান করে। C বিন্দুতে আরও চাপ বৃদ্ধি করলে অধিক চাপেও আয়তন সামান্য সংকুচিত হয়। এবং CD বরাবর উন্নয়ন রেখাটি পাওয়া যায় যেহেতু তরলের সংনম্যতা কম। সুতরাং বক্ররেখাটির AB অংশ CO_2 এর গ্যাসীয় অবস্থা, BC অংশ গ্যাসীয় অবস্থা ও তরলের সহাবস্থান এবং CD অংশ তরল অবস্থা

নির্দেশ করে।
(চিত্র 1B.6)

একইভাবে $21.1^\circ C$ উষ্ণতায় PQUV সমোষ্ণ রেখাটিতে Q বিন্দুতে অনেক বেশি চাপে তরলীভবন শুরু হয়, এবং অনুভূমিক রেখা QU অনেক ছোট হয়। এইভাবে উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে অনুভূমিক অংশটিও ছোট হতে থাকে এবং $31.1^\circ C$ এর সমোষ্ণ রেখায় এটি একটি বিন্দু F এ পরিণত হয়। অর্থাৎ এই উষ্ণতায়

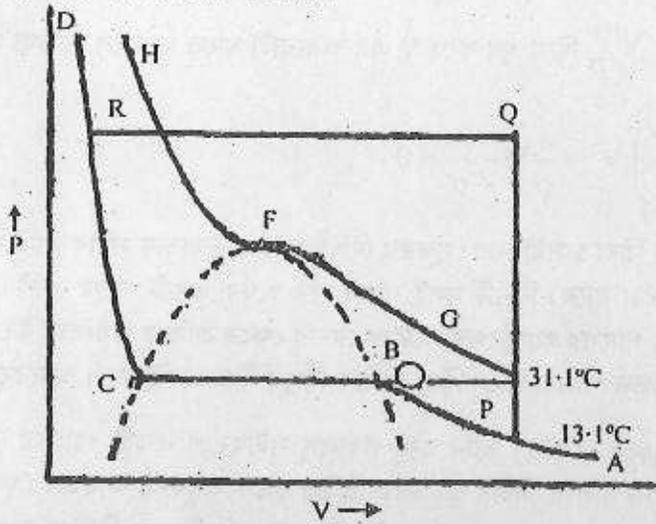
একটি নির্দিষ্ট চাপে গ্যাসটি সরাসরি তরলে পরিণত হয়। এবং এই বিন্দুতে গ্যাস ও তরলের ঘনত্ব অভিন্ন হয় অর্থাৎ গ্যাস ও তরলের আয়তন একই হয়।

31.1°C এর উর্ধ্বে গ্যাসের উপর যত চাপই প্রয়োগ করা হোক CO₂ গ্যাসকে তরলে পরিণত করা যায় না। এবং 31.1°C উষ্ণতাকে CO₂ এর ক্রান্তিক উষ্ণতা বলা হয়। বিভিন্ন সমোষ্ণ রেখার অনুভূমিক রেখার প্রান্তদ্বয় এবং ক্রান্তিক বিন্দু নিয়ে একটি অধিবৃত্ত (Parabola) BQFUC ক্ষেত্র পাওয়া যায় যার মধ্যে তরল ও বাষ্প যুগপৎ বর্তমান থাকে। এই অধিবৃত্তের এক পার্শ্বে গ্যাস ও অপর পার্শ্বে তরলের অবস্থান নির্দেশ করে।

CO₂ গ্যাসের মত সমস্ত গ্যাসই একই রকম ব্যবহার করে। শুধু একথা বলা যায় তথাকথিত চিরন্তন গ্যাসের ক্রান্তিক উষ্ণতা সাধারণ বা অস্থায়ী গ্যাসের থেকে অনেক নীচে থাকে।

1B.12 অবস্থার অনবচ্ছেদ (Continuity of State)

অ্যাক্সডুজের লেখ চিত্রে (চিত্র 1B.6) ক্রান্তিক উষ্ণতার নীচে P-V সমোষ্ণ রেখাগুলি অনুধাবন করলে একথা প্রতীয়মান হয় যে, একটি নির্দিষ্ট চাপে উষ্ণতায় একটি নির্দিষ্ট রেখাগুলি বিচ্ছিন্ন হয়ে হঠাৎ অনুভূমিক রেখায় রূপান্তরিত হয়েছে। অনুভূমিক রেখাটি গ্যাস ও তরলের সহাবস্থান রেখা বা দুটি অবস্থার বিভেদ রেখাও বলা যায়। এতে মনে হতে পারে গ্যাস থেকে তরলে রূপান্তর একটি আকস্মিক অবস্থা-বিপর্যয় মাত্র। কিন্তু অ্যাক্সডুজের শেষ চিত্রের সাহায্যেই দেখান যায় যে আকস্মিক পরিবর্তন ছাড়াও অবস্থান্তরে যাওয়া সম্ভব। চিত্রে গ্যাস ও তরলের সহাবস্থান ভগ্নরেখা দ্বারা অঙ্কিত অধিবৃত্তের (যার শীর্ষে আছে ক্রান্তিক বিন্দু) মধ্যে আবদ্ধ। অধিবৃত্তের বাইরে কেবল গ্যাস অথবা তরল বর্তমান।



(চিত্র 1B.7)

CO₂ গ্যাস থেকে তরলে পরিবর্তনের ক্ষেত্রে অবস্থার অনবচ্ছেদ চিত্রের সাহায্যে দেখান হয়েছে। চিত্রে (চিত্র 13.7) দুটি রেখা দেখান হয়েছে — একটি GFH ক্রান্তিক উষ্ণতায় (31.1°C) অধিবৃত্তকে স্পর্শ করেছে মাত্র এবং দ্বিতীয়টি ABCD ক্রান্তিক উষ্ণতার নীচে (13.1°C) অধিবৃত্তের মধ্য দিয়ে গেছে। ABCD সমোষ্ণ রেখার উপর P বিন্দুটি অধিবৃত্তের বাইরে নির্দিষ্ট চাপ ও আয়তনে গ্যাসীয় অবস্থায় আছে। গ্যাসটিকে স্থির আয়তনে উত্তপ্ত করা হল যাতে অধিবৃত্তের বাইরে PQ বরাবর ক্রান্তিক বিন্দুর উর্ধ্বে Q বিন্দুতে পৌঁছায়। Q বিন্দু থেকে স্থির চাপে গ্যাসটিকে শীতল করা হল যাতে QR বরাবর আয়তন কমে। এবং উষ্ণতা কমান ফলে 13.1°C এর সমোষ্ণ রেখার উপর R বিন্দুতে পৌঁছায়। কিন্তু এইভাবে ক্রান্তিক উষ্ণতার নীচে R বিন্দুতে উপস্থিত হতে কোন অবস্থাতেই গ্যাস ও তরলের সহাবস্থানের প্রয়োজন হয় না। Q থেকে R বিন্দুতে উষ্ণতা কমানোর ফলে গ্যাসটির ঘনত্ব বাড়তে থাকে এবং আন্তঃ আণবিক বলও বৃদ্ধি পায়। আন্তঃ আণবিক বল এতটাই বৃদ্ধি পায় যে ঘনসমিষ্ট গ্যাস ও তরলের মধ্যে কোন প্রভেদ থাকে না। অর্থাৎ পদার্থটি গ্যাস থেকে সরাসরি তরলে পরিণত হয়। ফলে বলা যায় পদার্থের এই অবস্থার রূপান্তর একটি অনবচ্ছিন্ন ঘটনা। এই ঘটনাকেই অবস্থার অনবচ্ছেদ বলে।

1B.13 ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ এবং ক্রান্তিক ধ্রুবক সমূহ (Van der Waals' Equation and Critical constants) :

এক মোল বাস্তব গ্যাসের জন্য ভ্যান ডার ওয়ালস এর সমীকরণটি

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

সরলীকরণ করে $\frac{V^2}{p}$ দিয়ে গুণ করে V এর অবরোধী ঘাতে সাজালে পাওয়া যায়

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (1B.3)$$

যা V এর একটি ত্রিঘাত সমীকরণ। সুতরাং নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় সমীকরণটি সমাধান করলে V-এর তিনটি মূল (root) পাওয়া যাবে। তিনটি মূলই বাস্তব হবে অথবা একটি বাস্তব রাশি এবং অপরটি কাল্পনিক রাশি হতে পারে। CO₂ গ্যাসের অ্যান্ড্রুজের সমোষ্ণ রেখার ক্ষেত্রে ক্রান্তিক উষ্ণতার উর্ধ্বে সর্বদা একটি নির্দিষ্ট চাপে একটি বাস্তব আয়তন পাওয়া যায়। কিন্তু ক্রান্তিক বিন্দুর নীচে একই চাপে আয়তনের তিনটি মান সম্ভব।

টমসন (Thomson, 1871) ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণে একটি গ্যাসের (যেমন CO₂) a ও b ধ্রুবকের পরীক্ষালব্ধ মান বসিয়ে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিভিন্ন চাপে অনুঘটী আয়তন (মূল) নির্ণয় করে P-V সমোষ্ণ রেখা অঙ্কন করেন। দেখা গেল ক্রান্তিক উষ্ণতার উর্ধ্বে সমীকরণ ডিটিক রেখাচিত্র এবং পরীক্ষালব্ধ রেখাচিত্র সমপতিত (coincide) হয়। ফলে ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের যৌক্তিকতা এক্ষেত্রে সন্তোষজনক।

এক্ষেত্রে একই চাপে একটি মাত্র আয়তন (মূল) বাস্তব এবং অন্য দুটি কাল্পনিক। কিন্তু ক্রান্তিক উষ্ণতার নীচে গ্যাসীয় ও তরল অংশে তত্ত্বগত রেখা এবং পরীক্ষালব্ধ রেখার মধ্যে যথেষ্ট সাদৃশ্য থাকলেও যে অংশে তরল ও গ্যাস সহাবস্থান করে সেখানে যথেষ্ট বৈসাদৃশ্য দৃষ্ট হয়। পরীক্ষালব্ধ অনুভূমিক রেখার বদলে সমীকরণদ্বারা রেখাটি তরঙ্গায়িত হয়।

চিত্রানুযায়ী (চিত্র নং 1B.6) 21.1°C উষ্ণতায় গণনা প্রসূত রেখা PQRSTUV এবং পরীক্ষালব্ধ রেখা PQSUUV বিচার করলে গ্যাসীয় রেখা PQ এবং তরল রেখা UV উভয় ক্ষেত্রেই মিল বিদ্যমান। কিন্তু মধ্যবর্তী গণনাজাত, রেখা QRSTU এবং পরীক্ষালব্ধ অনুভূমিক রেখা QSU তিনটি বিন্দুতে অর্থাৎ Q, S ও U তে মিলিত হয়েছে। অর্থাৎ একই উষ্ণতায় একই চাপে, তিনটি আয়তন বা তিনটি বাস্তব মূল সম্ভব। (যেহেতু এটি একটি ত্রিঘাত সমীকরণের রেখা চিত্র)। উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে বক্ররেখার তিনটি বাস্তব আয়তন নিকটবর্তী হয় এবং তরঙ্গায়িত অংশ কমেতে থাকে। অবশেষে ক্রান্তিক উষ্ণতায় (T_c) সমোষ্ণ রেখাটির F বিন্দুতে তিনটি আয়তন (V) একটি আয়তনে (V_c) মিলিত হয়। এবং তরঙ্গায়িত অংশ অপসৃত হয়। বিশেষ অবস্থায় (অর্থাৎ পরিপূর্ণ বাষ্পের ক্ষেত্রে অথবা অতি উত্তপ্ত তরলের ক্ষেত্রে) সমোষ্ণ রেখার QR এবং UT অংশের অস্তিত্বের প্রমাণ থাকলেও TSR অংশ অর্থাৎ চাপ বাড়লে আয়তন বাড়বে এমন কোন ঘটনার অস্তিত্ব নেই। এখানেই ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের দুর্বলতা।

ক্রান্তিক ধ্রুবক : ক্রান্তিক বিন্দু (F) ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের V এর তিনটি মানই ক্রান্তিক আয়তনের (V_c) সমান।

$$\text{অর্থাৎ } V = V_c$$

$$\text{অথবা } (V - V_c)^3 = 0 \quad (1B.4)$$

সমীকরণটিকে V এর অবরোধী ঘাতে সাজালে

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \quad (1B.5)$$

ক্রান্তিক বিন্দুতে ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণে (1B.3) T স্থলে T_c এবং P স্থলে P_c বসালে

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) V^2 + \frac{a}{P_c} V - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad (1B.6)$$

ক্রান্তিক বিন্দুতে (1B.5) সমীকরণ দুটি অভিন্ন। সুতরাং V এর সমঘাতের গুণাঙ্কগুলি একই হবে।

$$\text{অর্থাৎ } 3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad (1B.7)$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad (1B.8)$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad (1B.9)$$

সমীকরণ (1B.9) কে সমীকরণ (1B.8) দিয়ে ভাগ করলে $V_c = 3b$ (1B.10)

V_c এর মান (1B.8) বসালে

$$3 \times 9b^2 = \frac{a}{P_c} \text{ অথবা } P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (1B.11)$$

আবার (1B.7) এ V_c ও P_c এর মান বসালে

$$3 \times 3b = b + \frac{RT_c}{a} \times 27b^2 \text{ অথবা } T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (1B.12)$$

ভ্যান ডার ওয়ালস ধ্রুবক a ও b এর মান জানা থাকলে ক্রান্তিক ধ্রুবকগুলি V_c , P_c ও T_c এর নির্ধারণ করা যায়। পক্ষান্তরে ক্রান্তিক ধ্রুবকগুলির সাহায্যে a ও b এর মান নির্ধারণ করা যায়।

সমীকরণ (1B. 8) এবং সমীকরণ (1B. 10) থেকে পাওয়া যায়

$$a = 3V_c^2 P_c \text{ এবং } b = \frac{V_c}{3} \quad (1B. 13)$$

এখন দেখা যায় V_c এর চেয়ে P_c ও T_c এর সঠিক মান সম্ভব।

সুতরাং a ও b এর মান নির্ণয়ে P_c ও T_c এর ব্যবহার যুক্তিযুক্ত। যেমন (1B. 7) থেকে V_c কে দিলে

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (1B.14)$$

আবার সমীকরণ (1B. 11) ও (1B. 14) থেকে

$$a = P_c \times 27b^2 \text{ অথবা } a = P_c \times 27 \left(\frac{RT_c}{8P_c} \right)^2$$

$$\therefore a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (1B. 15)$$

সমীকরণ (1B. 7) এবং (1B. 10) থেকে পাওয়া যায় $3V_c = \frac{V_c}{3} + \frac{RT_c}{P_c}$

অথবা $\frac{8V_c}{3} = \frac{RT_c}{P_c}$

$$\text{অথবা } \frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} = 2.67$$

(1B. 16)

1B.14 অনুরূপ অবস্থার সূত্র (Law of Corresponding states) :

একটি গ্যাসের ক্ষেত্রে তার ক্রান্তিক চাপ, আয়তন ও উষ্ণতার নির্দিষ্ট মান থাকে। সুতরাং এগুলিকে একক হিসাবে ব্যবহার করা যায়। গ্যাসের চাপ, আয়তন ও উষ্ণতাকে ক্রান্তিক ধ্রুবকের গুণিতক হিসাবে অথবা ভাংশরূপে প্রকাশ করা যায়। প্রকৃত চাপ (P), আয়তন (V) এবং উষ্ণতাকে (T) যথাক্রমে ক্রান্তিক চাপ, ক্রান্তিক আয়তন এবং ক্রান্তিক উষ্ণতা দিয়ে ভাগ করলে পরিমিত চাপ (π), পরিমিত আয়তন (ϕ) এবং পরিমিত উষ্ণতা (θ) পাওয়া যায়।

$$\text{অর্থাৎ পরিমিত চাপ } \pi = \frac{P}{P_c} \text{ বা, } P = \pi P_c \quad (1B. 17)$$

$$\text{পরিমিত আয়তন } \phi = \frac{V}{V_c} \text{ বা } V = \phi V_c \quad (1B. 18)$$

$$\text{এবং পরিমিত উষ্ণতা } \theta = \frac{T}{T_c} \text{ বা, } T = \theta T_c \quad (1B. 19)$$

ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণে উক্ত P , V ও T এর মান বসিয়ে পাওয়া যায়

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

$$\text{অথবা } \left(\pi P_c - \frac{a}{\phi^2 V_c^2}\right)(\phi V_c - b) = R\theta T_c \quad (1B. 20)$$

$$\text{যেহেতু } P_c = \frac{a}{27b^2}, V_c = 3b \text{ এবং } T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\text{সমীকরণটি লেখা যায় } \left(\pi \times \frac{a}{27b^2} - \frac{a}{\phi^2 9b^2}\right)(\phi 3b - b) = R \cdot \theta \cdot \frac{8a}{27Rb}$$

$$\text{অথবা } \frac{a}{27b^2} \left(\pi - \frac{3}{\phi^2}\right) b(3\phi - 1) = R \cdot \theta \times \frac{8a}{27Rb}$$

$$\text{অথবা } \left(\pi - \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\theta \quad (1B. 21)$$

(1B. 21) সমীকরণটি প্রকৃতপক্ষে ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণেরই রূপান্তর মাত্র। একে ভ্যান ডার ওয়ালস এর অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ বলে। এর বৈশিষ্ট্য হল সমীকরণটি ভ্যান ডার ওয়ালসের ধ্রুবক 'a' এবং 'b' বর্জিত। এমন কি সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক R থেকেও মুক্ত। সুতরাং এটি প্রকৃতি নির্বিশেষে যে কোন তরল বা গ্যাসীয় পদার্থের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

সমীকরণটি থেকে এই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায় যে “যদি দুটি পদার্থ একই পরিমিত চাপে (π) এবং একই পরিমিত উষ্ণতায় (θ) থাকে তবে তাদের পরিমিত আয়তনও (ϕ) একই হবে।”

বিভিন্ন গ্যাসের এই ধরনের অবস্থাকে গ্যাসের অনুরূপ অবস্থা (corresponding states of gases) বলে। এবং উপরের সিদ্ধান্তকে বলা হয় অনুরূপ অবস্থার নীতি (Law of corresponding states)।

অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ সকল পদার্থের ক্ষেত্রে নীতিগতভাবে সম্ভব হলেও ক্রান্তিক অবস্থায় এটি প্রযোজ্য হয় না। সুতরাং বলা যায় ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ যেহেতু একটি আসন্ন সমীকরণ অনুরূপ অবস্থার সমীকরণটিও একটি আসন্ন সমীকরণ হবে।

1B.15 ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সীমাবদ্ধতা (Limitations of Van der Waals' equation)

বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রের ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ আদর্শ গ্যাস সমীকরণ $PV = RT$ থেকে অনেক বেশি কার্যকরী। তবু এটিকে সম্পূর্ণ ক্রটিমুক্ত বলা যায় না। এখানে ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের কয়েকটি ক্রটির কথা বলা হয়েছে।

1) ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের ধ্রুবক (a ও b) চাপ ও উষ্ণতায় একটি নির্দিষ্ট সীমার মধ্যে ধ্রুবক। তা না হলে উষ্ণতা ও চাপের সঙ্গে কিছুটা পরিবর্তিত হয়। এছাড়া ভ্যান ডার ওয়ালসের ধ্রুবক বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন।

2) ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ প্রসূত ক্রান্তিক উষ্ণতায় নীচস্থ সমোষ্ণ রেখাগুলিতে একটি অংশ তরঙ্গায়িত হয় কিছু পরীক্ষালব্ধ রেখাগুলিতে ঐ অংশ আয়তন অক্ষের সাথে অনুভূমিক। তরঙ্গায়িত অংশের একটি অংশ (যেমন 21.1°C এ tsr অংশ (চিত্র নং 1B 6) চাপ বৃদ্ধির সঙ্গে আয়তন বৃদ্ধি নির্দেশ করে যা অভিজ্ঞতা বিরূপ।

3) ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের প্রাপ্ত মান

$$V_c = 3b, \frac{RT_c}{P_c V_c} = 2.67$$

$$\text{কিছু পরীক্ষালব্ধ মান } V_c = 2b \text{ এবং } \frac{RT_c}{P_c V_c} = 3.7$$

4) ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ অনুযায়ী

$$T_B = 3.37 T_c \text{ যেখানে } T_B = \text{বয়েল উষ্ণতা এবং } T_c = \text{ক্রান্তিক উষ্ণতা সেক্ষেত্রে পরীক্ষালব্ধ মান } T_B = 2.98 T_c$$

5) ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ সকল পদার্থের ক্ষেত্রে সকল উষ্ণতায় মোটামুটি কার্যকরী হলেও ক্রান্তিক উষ্ণতায় কার্যকরী হয় না।

সুতরাং বলা যায় ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সীমাবদ্ধতা বিদ্যমান।

1B.16 আন্তঃআণবিক বল ও গ্যাসের তরলীকরণ (Intermolecular forces and liquifaction of gases)

কোন গ্যাসীয় পদার্থকে তরলে পরিণত করা সম্ভব হয় যেহেতু গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে আন্তঃআণবিক বল ক্রিয়া করে। অণুগুলি পরস্পরের নিকটবর্তী হলে এই আকর্ষণী বল তীব্র থেকে তীব্রতর হয়। এর সঙ্গে অণুগুলির গতিশক্তি কমে গেলে তরলে পরিণত হবার প্রবণতা বাড়ে। এর জন্য প্রয়োজন উচ্চ চাপ এবং নিম্ন উষ্ণতা।

অ্যাক্সিজেনের সমোষ্ণরেখা বিশ্লেষণ করলে দেখা যায় গ্যাসের তরলীকরণের জন্য দুটি বিষয় বিশেষ জরুরী।

1) গ্যাসটির উষ্ণতা হ্রাস করে তাকে ক্রান্তিক উষ্ণতার নীচে নামিয়ে আনতে হবে। তারপর চাপ প্রয়োগ করতে হবে।

2) গ্যাসীয় পদার্থের উষ্ণতা ক্রান্তিক উষ্ণতার যত নীচে থাকবে তরলীকরণজনিত চাপও তত কম লাগবে।

হাইড্রোজেন, হিলিয়াম প্রভৃতি গ্যাসের ক্রান্তিক উষ্ণতা অনেক নীচে হওয়ার ফলে তরলীকরণের জন্য উষ্ণতা হ্রাস করার কৌশল আবিষ্কারের প্রয়োজনীয়তা গুরুত্ব দিয়ে বিচার করা হয়েছে। এখানে উষ্ণতা হ্রাস করার বিভিন্ন কৌশল দেখান হয়েছে।

1) হিমমিশ্রণ ব্যবহার (Use of Freezing mixture) : বিভিন্ন লবণসহ বরফ অথবা ইথার ও কঠিন কার্বন ডাই-অক্সাইডের মিশ্রণ হিমমিশ্র হিসাবে বহুল প্রচলিত কিন্তু অধিকাংশ গ্যাসের শীতলকরণের জন্য উপযুক্ত হিমমিশ্র পাওয়া বাস্তবিক কঠিন।

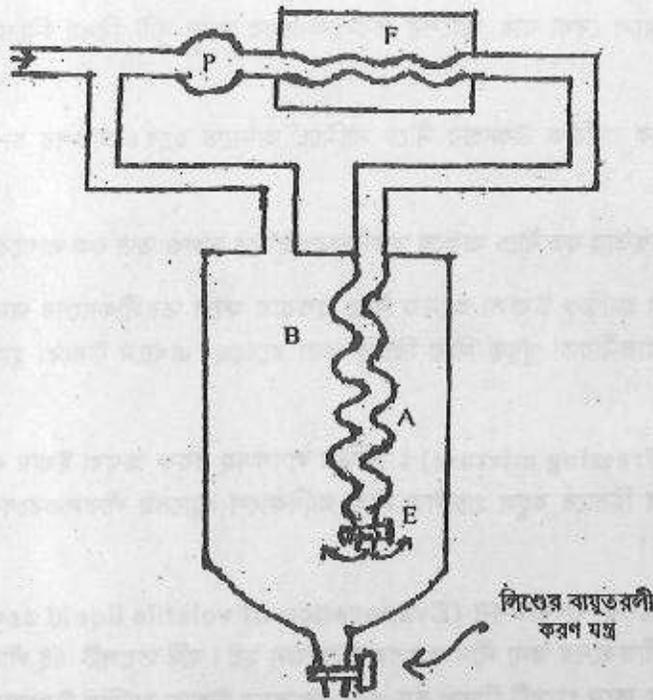
2) উষ্মীয় তরল ও তরলীকৃত গ্যাসের বাষ্পীভবন (Evaporation of volatile liquid and liquified gases) : যে কোন তরলের বাষ্পীভবনের জন্য লীন তাপের প্রয়োজন হয়। যদি তরলটি এই লীন তাপ অপন একটি গ্যাস (A) থেকে গ্রহণ করে তবে গ্যাসটি শীতল হয় এবং একসময় উষ্ণতা ক্রান্তিক উষ্ণতায় নীচে নেমে যেতে পারে। তখন উপযুক্ত চাপ প্রয়োগে গ্যাসটিকে তরল করা সম্ভব।

এই পদ্ধতিতে তরলীকৃত 'A' গ্যাসের বাষ্পীভবনের দ্বারা 'B' গ্যাসকে ক্রান্তিক উষ্ণতার নীচে শীতল করে চাপ প্রয়োগে তরলে পরিণত করা যায়। তথাকথিত এই সোপানপাত (Cascade) পদ্ধতিতে নিম্ন থেকে নিম্নতর ক্রান্তিক উষ্ণতা সম্পন্ন গ্যাসের তরলীকরণ সম্ভব। এই পদ্ধতিতে পিকটেট (Pictet) 1877 খ্রিস্টাব্দে কার্বন ডাই-অক্সাইড বাষ্পীভূত করে গ্যাসের চারদিকে তরল সালফার ডাই অক্সাইড বাষ্পীভূত করে কার্বনডাই-অক্সাইড শীতল করেন এবং চাপ দিয়ে তরলে পরিণত করেন। তারপর কার্বন ডাই-অক্সাইডের তরলকে বাষ্পীভবনের দ্বারা অক্সিজেন গ্যাসের উষ্ণতা প্রায় 140°C এ নামাতে সক্ষম হন এবং চাপ প্রয়োগে তরল অক্সিজেনে পরিণত করতে সক্ষম হন।

3) জুল টমসন প্রভাবে শীতলীকরণ (Cooling by Joule Thomson effect) : বৃষ্ণতাপ অবস্থায় একটি বাস্তব গ্যাসের উষ্ণতা তার উৎক্রম উষ্ণতা বা বিলোমক উষ্ণতার (inversion temperature) নীচে থাকলে এবং গ্যাসটিকে উচ্চ চাপ থেকে সচ্ছিন্ন ছিপির মধ্য দিয়ে নিম্ন চাপে প্রসারিত করলে গ্যাসটি শীতল হয়। একে জুল-টমসন প্রভাব বলে। জুল টমসন সম্প্রসারণের সময় গ্যাসের অণুগুলি আন্তঃআণবিক আকর্ষণের বিবুদ্ধে কার্য করে। এবং কার্যে শক্তি ব্যয় হয়। বৃষ্ণতাপ অবস্থায় গ্যাসটি তার আভ্যন্তরীণ শক্তি বিনিময়ে এই কার্য করে, বাহিরের কোন শক্তি সংগ্রহ করতে পারে না। ফলে গ্যাসটি শীতল হয়। ভ্যান ডার ওয়ালস্ ধ্রুবক 'a' এই কার্যের সঙ্গে সম্পর্কযুক্ত। গ্যাসটির প্রারম্ভিক উষ্ণতা যত কম হবে জুল-টমসন প্রভাবও তত বেশি হবে।

$$T_i = \frac{2a}{Rb}; T_i = \text{উৎক্রম উষ্ণতা, } a$$

ও b ভ্যান ডার ওয়ালস্ গ্যাস ধ্রুবক।



(চিত্র 1B.8)

T_i অপেক্ষা বেশি উষ্ণতায় জুল টমসন প্রভাবে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় এবং T_i অপেক্ষা কম উষ্ণতায় গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পায়। লিন্ডে (Linde) এই প্রণালীতে বায়ুকে তরলে পরিণত করতে সমর্থ হন। প্রণালীটির সংক্ষিপ্ত বর্ণনা (চিত্র 1B.8) এ দেওয়া হল। প্রথমে বায়ুকে জলীয় বাষ্প ও CO_2 থেকে মুক্ত করা হয় যাতে শীতলীকরণের সময় এগুলি নলে জমে গিয়ে বিশুদ্ধ বায়ু চলাচলের পথ অবরোধ করতে না পারে। এরপর বিশুদ্ধ বায়ু 200 অ্যাটমস্ফিয়ার চাপে সংনমিত করে হিমমিশ্রের (F) সাহায্যে শীতল করে একটি প্রকোষ্ঠের (B) মধ্যে অবস্থিত ফুণ্ডলী আকৃতির একটি নলের (A) মধ্য দিয়ে চালনা করা হয়। এবার সংনমিত বায়ু একটি সচ্ছিন্ন

ভালভের (B) এর মধ্য দিয়ে প্রকোষ্ঠের মধ্যে সম্প্রসারিত করা হয়। ফলে জুল টমসন প্রক্রিয়ায় বায়ু শীতল হয়। এবং বায়ুর চাপ এখানে হ্রাস পেয়ে 50 অ্যাটমস্ফিয়ার হল। এই শীতল বায়ু (A) নলের পাশ দিয়ে উপরে ওঠার সময় A নলের অভ্যন্তরের বায়ুকে আরও শীতল করে। এইভাবে বিপরীতমুখী প্রভাব এবং জুল-টমসন প্রক্রিয়ার মাধ্যমে পুনঃপুন আবর্তনের ফলে বায়ু ক্রমশ শীতল হয়। অবশেষে তরলে পরিণত হয় এবং প্রকোষ্ঠের নিচে জমা হয়।

সাধারণ উষ্ণতায় হাইড্রোজেন উৎক্রম উষ্ণতার উর্ধ্বে থাকার জন্য জুল টমসন প্রক্রিয়ার ফলে হাইড্রোজেন শীতল না হয়ে উত্তপ্ত হয়ে ওঠে। সেজন্য হাইড্রোজেন গ্যাসকে শীতল তরলে পরিণত করতে হলে প্রথমে অন্য উপায়ে ঠাণ্ডা করে -80°C এর নীচে ঠাণ্ডা করা হয়, তারপর জুল-টমসন প্রক্রিয়া অনুসরণ করে তরলে পরিণত করা হয়। হিলিয়ামের উৎক্রম উষ্ণতা আরও নীচে (-240°C)। হিলিয়ামকে এই উষ্ণতার নীচে শীতল করার জন্য হাইড্রোজেনের সাহায্যে নেওয়া হয়।

4) **বৃষ্ণতাপ সম্প্রসারণ (Adiabatic expansion)** : এই পদ্ধতিতে কোন গ্যাসকে যখন নির্দিষ্ট চাপে বৃষ্ণতাপে সম্প্রসারণ করতে দেওয়া হয় তখন গ্যাসের অণুগুলি গতিশক্তির বিনিময়ে কিছুটা বহিঃকার্য করে। ফলে ঐ গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পায়। এই নীতি শু জুল টমসন প্রভাব সঠিকভাবে প্রয়োগ করে ক্লড (Claude) বায়ুকে তরলে পরিণত করেন। বৃষ্ণতাপ প্রক্রিয়ায় গ্যাস যেখানে বহিঃকার্য করে, সেখানে জুল টমসন প্রক্রিয়ায় অন্তঃকার্য করে অর্থাৎ বাস্তব গ্যাসের অণুগুলির আন্তঃআণবিক বলের বিরুদ্ধে কার্য করে এবং গ্যাসটি শীতল হয়।

বিশুদ্ধ শুষ্ক বায়ু 200 অ্যাটমস্ফিয়ার চাপে সংনমিত করে কিছুটা শীতল করে দুই ভাগে প্রবাহিত করা হয়। একভাগ বৃষ্ণতাপ সম্প্রসারণের মাধ্যমে শীতল করা হয় এবং অন্যভাগ জুল টমসন প্রক্রিয়ায় শীতল করা হয়। উভয় গ্যাসকে মিলিত করে পুনঃপুন প্রক্রিয়াটি চালানো হয় যতক্ষণ না বায়ু তরলে পরিণত হয়।

ক্লড এর পদ্ধতি লিভে পদ্ধতি অপেক্ষা অধিক কার্যকরী। কারণ কোন কার্যই নষ্ট হয়নি। গ্যাসের সম্প্রসারণজনিত কার্যকেও এখানে শীতলীকরণের কাজে লাগানো হয়েছে।

5) **বৃষ্ণতাপ অবস্থায় চুম্বক ক্ষেত্র বিলোপ দ্বারা শীতলীকরণ (Cooling by adiabatic demagnetisation)** : ডিভাই (Debye) ও গিয়াক (Giauque) উদ্ভাবন করেন যে উপচুম্বকীয় (Paramagnetic) পদার্থ গ্যাডোলিনিয়াম সালফেট অথবা সিরিয়াম মুরাইড লবণের কেলাসগুলি তরল হিলিয়ামের প্রভাবে ঠাণ্ডা করে বৃষ্ণতাপ চুম্বকক্ষেত্রের প্রয়োগে কেলাসগুলিকে বিন্যস্ত করা হয় এবং চুম্বকক্ষেত্রের অপসারণের ফলে আবার অবিন্যস্ত হয়ে পড়ে যার জন্য উষ্ণতা কমে। বারবার এই পদ্ধতির ফলে অতি নিম্ন উষ্ণতা (0.1°K) এর নীচে পৌঁছান সম্ভব।

1B.17 সারাংশ :

- বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে আদর্শ গ্যাস থেকে বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়।

তার নিদর্শন অ্যামাগা রেখা এবং সংন্যমতা গুণক রেখায় দেখা যায়। নিম্ন উষ্ণতায় সব গ্যাসই আদর্শ গ্যাস থেকে বেশি সংন্যম, উচ্চচাপে সব গ্যাসই আদর্শ গ্যাস থেকে কম সংন্যম এবং বয়েল উষ্ণতায় একটি বাস্তব গ্যাসের সংন্যমতা আদর্শ গ্যাসের সমান।

- বাস্তব গ্যাসের জন্য আদর্শ গ্যাসের গতীয় তত্ত্বের দুটি স্বীকার্যকে সংশোধনযোগ্য বলে মনে হয়েছে

1) অণুগুলির পারস্পরিক আকর্ষণ আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে ধরা হয়নি কিন্তু বাস্তব গ্যাসে তা স্বীকার করা হয়েছে।

2) গ্যাসের অণুগুলির আয়তন আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে নগণ্য ধরা হয়েছে কিন্তু বাস্তব গ্যাসে মোট আয়তন থেকে গ্যাসের অণুগুলির মোট কার্যকরী আয়তনকে বাদ দেবার কথা ভাবা হয়েছে।

- ভ্যান ডার ওয়ালস্ বাস্তব গ্যাসের সমীকরণ উপপাদন করেন

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad [\text{এক মোল গ্যাসের জন্য}]$$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad [n \text{ মোল গ্যাসের জন্য}]$$

- ভ্যান ডার ওয়ালস্ গ্যাসের সাহায্যে অ্যামাগা রেখার ব্যাখ্যা দেওয়া যায়।

● বাস্তব গ্যাসের (CO_2) বিভিন্ন উষ্ণতায় $P-V$ সমীকরণ রেখা অঙ্কন করেন অ্যাড্‌জ। অ্যাড্‌জ বক্ররেখার সাহায্যে দেখা যায় প্রতি গ্যাসের একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার (ক্রান্তিক উষ্ণতা) নীচে লেখ তিনটি ভাগে বিভক্ত, গ্যাসীয় রেখা, অনুভূমিক রেখা (গ্যাস ও তরলের সহাবস্থান) এবং তরল রেখা। উষ্ণতা বাড়ার সঙ্গে অনুভূমিক রেখার দৈর্ঘ্য কমে এবং ক্রান্তিক বিন্দুতে একটি বিন্দুতে পরিণত হয় যখন ক্রান্তিক চাপে গ্যাস সম্পূর্ণ তরলে পরিণত হয়। এই উষ্ণতা ও চাপে এক গ্রাম অণু গ্যাসের আয়তনকে প্রান্তিক আয়তন বলে। ক্রান্তিক উষ্ণতায় গ্যাস ও তরলের ঘনত্ব এক হয়।

● ভ্যান ডার ওয়ালস্ সমীকরণে একটি গ্যাসের (যেমন CO_2) 'a' ও 'b' এর মান বসিয়ে $P-V$ বক্ররেখার লেখ অঙ্কন করলে দেখা যায় গ্যাস ও তরল অংশে বাস্তব গ্যাসের সঙ্গে মিলে যায়। কিন্তু অনুভূমিক অংশে যে তরঙ্গায়িত রেখার সৃষ্টি হয় তা অণুভূমিক রেখাকে তিনটি বিন্দুতে মেলে। ফলে এই অংশে আয়তনের তিনটি বাস্তব মান পাওয়া যায়। ক্রান্তিক বিন্দুতে তিনটি বিন্দু একটি বিন্দুতে মিলিত হয়।

ভ্যান ডার ওয়ালসের ক্ষেত্রে $V_c = 3b$, $P_c = \frac{a}{27b^2}$ এবং $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ এবং $\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3} = 2.7$

পরীক্ষালব্ধ মান $V_c = 2b$, এবং $\frac{RT_c}{P_c V_c} = 3.7$

ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের ক্ষেত্রে

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \text{ এবং } b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

● অনুরূপ অবস্থার সমীকরণ

$$\left(\pi - \frac{3}{\phi^2} \right) (3\phi - 1) = 8\theta$$

$$\pi = \frac{P}{P_c}, \phi = \frac{V}{V_c} \text{ এবং } \theta = \frac{T}{T_c}$$

● গ্যাস তরলীকরণের ক্ষেত্রে নিম্ন উষ্ণতায় (ক্রান্তিক উষ্ণতার নীচে) উচ্চ চাপ প্রয়োজন। চাপ দেওয়ার আগে প্রাথমিক শর্ত হল গ্যাসকে ক্রান্তিক উষ্ণতার নীচে নামাতে হবে। তারজন্য শীতলীকরণের বিভিন্ন পদ্ধতি আবিষ্কৃত হয়েছে যেমন 1) হিমমিশ্রের ব্যবহার 2) উদ্বায়ী তরল ও তরলীকৃত গ্যাসের বাষ্পীভবন 3) জুল টমসন প্রভাবে শীতলীকরণ (লিডে পদ্ধতি) (এক্ষেত্রে গ্যাসকে উৎক্রম উষ্ণতার নীচে রাখতে হবে) 4) বুধ তাপ সম্প্রসারণ (এক্ষেত্রে বুধচাপ সম্প্রসারণ পদ্ধতি ও জুল টমসন প্রক্রিয়া একই সঙ্গে চলে) 5) বুধতাপ অবস্থায় চুম্বক ক্ষেত্র বিলোপ দ্বারা শীতলীকরণ।

1B.18 অনুশীলনী (একক 1A এবং 1B):

1. 27°C উষ্ণতায় ও 70 সেমি চাপে নাইট্রোজেন অণুর গড় বর্গবেগের বর্গমূল, গড় বেগ ও সর্বোচ্চ সম্ভাব্য বেগ নির্ণয় করুন :

$$\text{উ: } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \text{ অথবা } V_2 = \frac{P_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{P_2}$$

$$\therefore V_2 = \frac{76 \times 22400}{273} \times \frac{300}{70} = 26724 \text{ c.c}$$

$$\text{এখন গড় বর্গবেগের বর্গমূল } C = \sqrt{\frac{3PV}{M}}$$

$$\therefore C = \sqrt{\frac{3 \times 70 \times 13.6 \times 981 \times 26724}{24}}$$

$$= 5.16 \times 10^4 \text{ সেমি. / সে.}$$

[P = hdg] C.G.S. এককে

$$\text{গড় বেগ} = \sqrt{\frac{8PV}{\pi M}} = 0.92 \times 5.16 \times 10^4$$

$$= 4.76 \times 10^4 \text{ সেমি. / সে.}$$

$$\text{সর্বোচ্চ সম্ভাব্য বেগ} = 0.82 \times 5.16 \times 10^4 \text{ সেমি. / সে.}$$

$$= 4.24 \times 10^4 \text{ সেমি. / সে.}$$

$$\text{যেহেতু } C \propto C_r \propto C_m = 1 \propto 0.92 \propto 0.82$$

2. দেখান যে 54°C এ অক্সিজেনের গড় বর্গবেগের বর্গমূল 27°C এর উহার গড় বর্গবেগের বর্গমূলের বিগুণ নয়।

$$\text{উঃ গড় বর্গবেগের বর্গমূল } C = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\therefore \frac{C_{54}}{C_{27}} = \sqrt{\frac{3R(273+54)}{M}} \times \sqrt{\frac{M}{3R(273+27)}}$$

$$= \sqrt{\frac{327}{300}} = 1.09 \approx 2 \text{ নির্ণেয় মান।}$$

3. একই উষ্ণতায় সব গ্যাসের 1 মোলে মোট গতিশক্তি একই কেন?

উঃ ধরা যাক প্রতিটি অণুর ভর m , গড় বর্গবেগের বর্গমূল C , চাপ P ও আয়তন V । 1 মোল গ্যাসের ক্ষেত্রে গতিশক্তি অনুযায়ী সমীকরণ

$$PV = \frac{1}{3} m N_0 C^2 \quad (N_0 = \text{অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা})$$

$$= \frac{2}{3} \times \frac{1}{2} m N_0 C^2$$

$$= \frac{2}{3} E$$

$$[E = \frac{1}{2} N_0 m C^2 = \text{অণুগুলির মোট গতিশক্তি}]$$

$$\text{অথবা } RT = PV = \frac{2}{3} E$$

$$\text{বা, } E = \frac{3}{2} RT$$

সুতরাং গতিশক্তি উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল অন্য কোন কারণের উপর নির্ভরশীল নয়। অতএব বলা যায় যে একই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এক মোল সব গ্যাসের ক্ষেত্রে মোট গতিশক্তি এক হবে।

4. কোন গ্যাসের $C_p = 0.125$, $C_v = 0.075$ হলে উহার আণবিক গুরুত্ব কত? ঐ গ্যাসের একটি অণুর মধ্যে কয়টি পরমাণু আছে?

উঃ গ্যাসের মোলার তাপগ্রাহিতার পার্থক্য

$$M(C_p - C_v) = R = 2 \text{ ক্যালরি}$$

$$[M = \text{আণবিক ভর } C_p = \text{স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ}$$

$$M(0.125 - 0.075) = 2$$

$$C_v = \text{স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ}]$$

$$\text{অথবা } M = \frac{2}{0.05} = 40$$

$$\text{এখন } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{0.125}{0.075} = \frac{5}{3} = 1.66$$

∴ গ্যাসটির এক পারমাণবিক।

5. 27° উষ্ণতায় 16 গ্রাম O_2 -এর গতিশক্তির মান কত?

$$E = \frac{3}{2} nRT \text{ এখানে } E = \text{গতিশক্তি}$$

$$\therefore E = \frac{3}{2} \times 0.5 \times 8.3 \times 10^7 \times 300$$

$$n = \frac{16}{32} = 0.5 \text{ মোল}$$

$$= 18.7 \times 10^9 \text{ আর্গ}$$

$$R = 8.3 \times 10^7 \text{ আর্গ ডিগ্রী}^{-1} \text{ মোল}^{-1}$$

$$T = 300^\circ K$$

6. একটি গ্যাসের অণু ব্যাসার্ধ 1×10^{-8} cm, হলে 0°C উষ্ণতায়ও 76 cm চাপে উহার গড় মুক্ত পথ কত হবে?

$$\text{উঃ গড় মুক্ত পথ } \ell = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n}$$

$$\text{প্রমাণ চাপ ও উষ্ণতায় } n = \frac{6.023 \times 10^{23}}{22400} \text{ অণু / সিসি}$$

$$\sigma = 2 \times 1 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\therefore \ell = \frac{1 \times 22400}{\sqrt{2} \times 3.142 \times (2 \times 10^{-8})^2 \times 6.023 \times 10^{23}}$$

$$= 2.02 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

7. 0°C উষ্ণতায় এক গ্রাম অণু কার্বন ডাই অক্সাইড গ্যাস 1 লিটার পাত্রে আবদ্ধ আছে। চাপ কত হবে (i) আদর্শ গ্যাস সমীকরণে (ii) ভ্যান ডার ওয়ালস সমীকরণের সাহায্যে গণনা করুন। [ভ্যান ডার ওয়ালস ধ্রুবক দেওয়া আছে $a = 3.60$ অ্যাটমস্ফিয়ার - লিটার² মোল⁻² এবং $b = 0.0428$ লিটার মোল⁻¹।

$$\text{সূত্রানুসারে (i) } P = \frac{RT}{V} = \frac{0.082 \times 273}{1} = 22.38 \text{ অ্যাটমস্ফিয়ার}$$

$$\text{(ii) } P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}$$

$$= \frac{0.082 \times 273}{1 - 0.043} - \frac{3.60}{1^2}$$

$$= 23.39 - 3.60 = 19.79 \text{ অ্যাটমস্ফিয়ার}$$

8. হাইড্রোজেন গ্যাসের ক্ষেত্রে $T_c = 33.2^\circ\text{C}$, $P_c = 12.4$ অ্যাটম, হলে ভ্যান ডার ওয়ালস ধ্রুবক 'a' ও 'b'-এর মান নির্ণয় করুন। [$R = 0.082$ লি. অ্যাটম. ডিগ্রী⁻¹ মোল⁻¹]

$$\text{ভ্যান ডার ওয়ালস } \ell = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{0.082 \times 33.2}{8 \times 12.4}$$

$$= 0.027 \text{ লি. মোল}^{-1}$$

$$a = \frac{27}{64} \times \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = \frac{27}{64} \times \frac{(0.082)^2 (33.2)^2}{12.4}$$

$$= 0.252 \text{ অ্যাটম. লিটার}^2 \text{ মোল}^{-2}$$

1B.19 প্রাথমিক প্রশ্নাবলী (একক 1A এবং 1B)

1. সমান উষ্ণতায় P বনাম V, P বনাম $\frac{1}{V}$ এবং PV বনাম V স্থাপিত করলে একটি গ্যাসের ক্ষেত্রে কী কী ধরনের লেখচিত্র পাওয়া যাবে?
2. (a) R এর মাত্রা নির্ণয় করুন।
(b) RT এর মাত্রা কী হবে?
(c) আর্গ, জুল ও ক্যালরিতে R এর মান নির্ণয় করুন।
3. (a) গ্রাহকের সূত্রের সাহায্যে কীভাবে কোন গ্যাসের আণবিক ভর নির্ণয় করা যায় দেখান।
(b) ব্যাপনের সাহায্যে দুটি সমস্থানিক কীভাবে পৃথক করা যায় দেখান।
4. গ্যাসের অংশ চাপ বলতে কী বোঝায়? দেখান যে, কোন গ্যাস মিশ্রণে কোন গ্যাসের অংশ চাপ মিশ্রণে গ্যাসের মোল ভগ্নাংশ ও মোট চাপে গুণফলের সমান।
5. গ্যাসের গতিয় তত্ত্বের স্বীকার্যগুলি বিবৃত করুন।
6. গড় বেগ, গড় বর্গবেগের বর্গমূল ও সর্বোচ্চ সম্ভাব্য বেগ কাকে বলে? গতিয় তত্ত্বে গড় বর্গবেগের বর্গমূলের প্রয়োজনীয়তা আলোচনা করুন।
7. $PV = \frac{1}{3} mNC^2$ সমীকরণ থেকে প্রতিষ্ঠা করুন
(i) $PV = RT$
(ii) ব্যাপন কাল ও আণবিক গুরুত্বের সম্পর্ক
(iii) গতিয় শক্তি ও উষ্ণতার সম্পর্ক।
8. (a) তাপগ্রাহিতা ও আপেক্ষিক তাপের সংজ্ঞা দিন। গ্যাসের ক্ষেত্রে দুই প্রকারের আপেক্ষিক তাপের সংজ্ঞাকে কীভাবে বিশ্লেষণ করবেন?
(b) দুই প্রকার মোলার আপেক্ষিক তাপের ব্যবধান কত?
9. 27°C উষ্ণতায় দুই গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের মোট আণবিক গতিয় শক্তি নির্ণয় করুন।
10. 0° উষ্ণতা ও 760 মিলিলিটার পারদের চাপে বায়ুস্থিত অক্সিজেন ও নাইট্রোজেনের অংশ চাপ নির্ণয় করুন [বাতাসে আয়তনের শতকরা 78 ভাগ নাইট্রোজেন ও 21 ভাগ অক্সিজেন আছে]।

উ: অংশ চাপ = মোল ভগ্নাংশ \times মোট চাপ

$$\text{অক্সিজেনের অংশ চাপ} = \frac{21}{100} \times 760 = 159.6 \text{ মি.মি.}$$

$$\text{নাইট্রোজেন অংশ চাপ} = \frac{78}{100} \times 760 = 592.8 \text{ মি.মি.}$$

11. 27°C উষ্ণতায় অক্সিজেন অণুর গড় বর্গবেগের বর্গমূল নির্ণয় করুন।

$$\text{উ: গড় বর্গবেগের বর্গমূল} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 (273 + 27)}{32}} \text{ সেমি/সে}$$
$$= 48320 \text{ সেমি/সে}$$

12. কোন উষ্ণতায় কার্বন মনোক্সাইডের অণুগুলির সর্বাধিক সম্ভাব্য বেগের মান ঐ গ্যাসের 0°C উষ্ণতায় সর্বাধিক সম্ভাব্য বেগের দ্বিগুণ হবে?

উ: 819°C

$$\text{সংকেত সর্বাধিক সম্ভাব্য বেগ} = C_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

13. 1 লিটার অক্সিজেন 1 অ্যাটমস্ফিয়ার চাপে একটি ছিদ্রপথ দিয়ে 2 মিনিটে ব্যাপ্ত হয়। অনুরূপ ভাবে একই আয়তন হিলিয়াম গ্যাসের ঐ ছিদ্র দ্বারা ব্যাপ্ত হতে কত সময় লাগবে?

14. NH_3 গ্যাসের $a=4.17$ অ্যাট লি² মোল⁻², এবং $b=0.037$ লি মোল⁻¹ হলে উহার বয়েল উষ্ণতা ও উৎক্রম উষ্ণতার মান বের করুন।

$$[\text{সংকেত } T_i = \frac{2a}{Rb}; T_b = \frac{a}{Rb}]$$

15. N_2 গ্যাসের 25°C উষ্ণতায় 376 সে.মি. চাপে সান্দ্রতা 1.78×10^{-4} পয়েজ। গ্যাসটির গড় গতিবেগ, আণবিক ব্যাস, গড় মুক্ত পথ এবং প্রতি সেকেন্ডে প্রতি সিসিতে মোট সংঘর্ষ সংখ্যা কত?

$$[\text{সংকেত } : C_s = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}; \sigma^2 = \frac{2}{3\pi Nn} \sqrt{\frac{RTM}{\pi}}$$

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N}; Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi\sigma^2 C_s N^2; M=28$$

16. দেখান যে ড্যান ডার ওয়ালিস গ্যাসের ক্ষেত্রে $\frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8}{3}$

17. বাস্তব গ্যাসের আদর্শ আচরণ থেকে বিচ্যুতির কারণগুলি আলোচনা করুন।

18. কোন গ্যাসের সংকট ধ্রুবক বলতে কী বোঝা যায়?

19. (a) একই উষ্ণতায় ও আয়তনে একটি বাস্তব গ্যাস ও একটি আদর্শ গ্যাসের কোনটির চাপ বেশি? কেন?

(b) একই উষ্ণতায় ও চাপে একটি বাস্তব গ্যাস ও একটি আদর্শ গ্যাসের কোনটির আয়তন বেশি? কেন?

20. কোন বাস্তব গ্যাসের সংনম্যতা গুণাঙ্ক (z) এর মান এক হতে বেশি হলে ইহা আদর্শ গ্যাস হতে কম সংনম্য যুক্তি দিন।

21. কোন গ্যাসের $P_c = 49.7$ অ্যাটমস্ফিয়ার ও $T_c = 154.2$ হলে, গ্যাসটির ড্যান ডার ওয়ালিস ধ্রুবক দুটির মান কত?

[উঃ $a = 13.6$ অ্যাটমস্ফিয়ার লিটার² মোল⁻², $b = 0.032$ লিটার / মোল]

22. ড্যান ডার ওয়ালিস ধ্রুবক কাকে বলে? তাদের একক কী? গ্যাসের সংকট ধ্রুবকের সাহায্যে এদের প্রকাশ করুন।

23. আদর্শ গ্যাস বলতে কী বোঝেন? প্রকৃত গ্যাস কি অবস্থায় আদর্শ গ্যাসের ন্যায় আচরণ করে? কারণ সহ ব্যাখ্যা করুন।

24. একটি বাস্তব গ্যাস শীতলীকরণের জন্য কী-কী শর্তের প্রয়োজন? গ্যাস শীতলীকরণের একটি পদ্ধতির নীতি সম্পর্কে আলোচনা করুন।

25. গ্যাসীয় পদার্থ এবং তরল পদার্থের পারস্পরিক সুপাতনের ক্ষেত্রে অবস্থা অনবচ্ছেদ সম্পর্কে বুঝিয়ে বলুন।

26. অনুরূপ অবস্থার সূত্র সম্পর্কে আলোচনা করুন।

একক 2A □ তরল পদার্থের ভৌত ধর্ম

গঠন

2A.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

2A.2 বাষ্পচাপ

2A.3 বাষ্পচাপ নির্ধারণ প্রণালী

(i) স্থির প্রণালী

(ii) গ্যাস সম্পৃক্তকরণ প্রণালী

2A.4 তরল পদার্থের ভৌত রাসায়নিক ধর্ম

1. পদার্থের ধর্ম (i) অবস্থাগত ধর্ম

(ii) পরিমাণগত ধর্ম

2. পদার্থের ধর্ম (i) সংযোজী ধর্ম

(ii) সংগঠনী ধর্ম

3. সমষ্টিগত ধর্ম

2A.5 পৃষ্ঠটান

2A.6 পৃষ্ঠশক্তি

2A.7 স্পর্শকোণ

2A.8 স্পর্শকোণের সংশ্লিষ্ট পৃষ্ঠটানের সম্পর্ক

2A.9 পৃষ্ঠটান নির্ণয় প্রণালী

(i) কৈশিক উত্থান প্রণালী

(ii) বিস্মৃ ওজন প্রণালী

2A.10 পৃষ্ঠটানের উপর উত্থতার প্রভাব

2A.11 সাদ্রতা

2A.12 তরলের সাদ্রতা নির্ণয়

(i) পয়েজ্যুলের সমীকরণের সাহায্যে

(ii) স্টোকস্ সূত্রের সাহায্যে

2A.13 সাদ্রতার উপর তাপমাত্রার প্রভাব

2A.14 প্রতিসরণাঙ্ক

2A.15 মোলার প্রতিসরণ

2A.16 ডিমেরু ভ্রামক

2A.17 ডিমেরু ভ্রামক ও আণবিক গঠন

2A.18 সারাংশ

2A.19 গাণিতিক উদাহরণ

2A.20 প্রশ্নাবলী

2A.1 প্রস্তাবনা :

তরল অবস্থা পদার্থের কঠিন ও গ্যাসীয় অবস্থার মধ্যবর্তী অবস্থা। তরলকে কঠিনের গলিত অবস্থা অথবা গ্যাসের ঘনীভূত অবস্থা হিসাবে কল্পনা করা যায়। কঠিন পদার্থ গলনাঙ্কে লীন তাপ গ্রহণ করে তরলে পরিণত হয়। ঐ লীন তাপের পরিমাণ অল্প। আবার তরল স্ফুটনাঙ্কে যে লীন তাপ গ্রহণ করে গ্যাসে পরিণত হয় তার পরিমাণ অনেক বেশী।

কঠিনের অণুগুলি সংসক্তি টান বা আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বলের দ্বারা পরস্পরকে দৃঢ়ভাবে আকর্ষণ করে এবং স্থিতিশক্তির অধিকারী হয়। লীনতাপ গ্রহণ করে কঠিন তরলে পরিণত হলে সাধারণতঃ আয়তন বৃদ্ধি হয় এবং অণুগুলির মধ্যে দূরত্ব বৃদ্ধি হয়। ফলে উক্ত আকর্ষণ বল ও স্থিতিশক্তি কিছুটা হ্রাস হলেও তরলের ক্ষেত্রে যথেষ্ট পরিমাণে বর্তমান থাকে। কঠিনের নিজস্ব আকার, আয়তন ও পৃষ্ঠতল থাকে। তরলেরও নিজস্ব আয়তন ও পৃষ্ঠতল থাকে তবে অণুগুলি দৃঢ় সংবন্ধ না হওয়ায় কিছুটা গতিশক্তি লাভ করে এবং পাত্রের আকৃতি অনুসরণ করে। কঠিন অপেক্ষা তরলের আয়তন বৃদ্ধি হলেও অণুগুলির মধ্যে সংকুচিত হবার ফাঁকা জায়গার যথেষ্ট অভাব থাকায় সংনম্যতার পরিমাণ কম হয়।

অন্যদিকে তরল পদার্থ স্ফুটনাংকে লীনতাপে সম্বন্ধ হলে গ্যাসের আয়তন এতটাই বাড়ে যে অণুগুলি অবাধ বিচরণ করতে সক্ষম হয়। ফলে গ্যাসের আকার থাকে না এবং গ্যাস পাত্রের আয়তন গ্রহণ করে। সংনম্যতা এতটাই বৃদ্ধি পায় যে চাপের ব্যাজনুপাতে আয়তন পরিবর্তিত হয়। তরলের যেমন কঠিনের মত পৃষ্ঠতল থাকে তেমনি তরল গ্যাসের মত বিভিন্নস্তরে প্রবাহীগুণ সম্পন্ন হয়।

স্বাভাবিক ভাবেই তরলের ধর্ম গ্যাস ও কঠিনের ধর্মের মাঝামাঝি। তরল পদার্থের প্রধান ধর্মগুলি এই এককে আলোচনা করা হল।

উদ্দেশ্য :

এই এককটি পাঠ করে আপনি জানতে পারবেন :

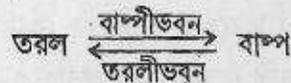
- তরলের বাষ্পচাপ ও উন্মততার সম্পর্ক এবং বাষ্পচাপ নির্ধারণ প্রণালী সম্পর্কে জানতে পারবেন।
- তরলের পৃষ্ঠটান, পৃষ্ঠশক্তির উৎপত্তি, স্পর্শকোণের গুরুত্ব ও ব্যবহারিক প্রয়োগ, পরীক্ষাগারে তরলের পৃষ্ঠটান নির্ণয় করার পদ্ধতি, তরলের পৃষ্ঠটান এবং উন্মততার সম্পর্ক কী জানতে পারবেন।

- তরলের সান্দ্রতা বিষয়ে বিভিন্ন তথ্য ও সমীকরণগুলি ব্যাখ্যা করতে পারবেন এবং পরীক্ষাগারে কিভাবে সান্দ্রতা মাপা যায় জানতে পারবেন। সান্দ্রতার সংগে উষ্ণতার সম্পর্ক কী জানতে পারবেন।
- প্রতিসরণাঙ্ক কাকে বলে? মোলার প্রতিসরণ কী এবং তার বিভিন্ন ধর্ম এবং তার ব্যবহার সম্পর্কে জানতে পারবেন।
- দ্বিমেরুদ্রায়ক কাকে বলে? তার একক কী? এবং দ্বিমেরুদ্রায়ক আণবিক গঠন বুঝতে কিভাবে সাহায্য করে জানতে পারবেন।

2A.2 বাষ্পচাপ (Vapour Pressure) :

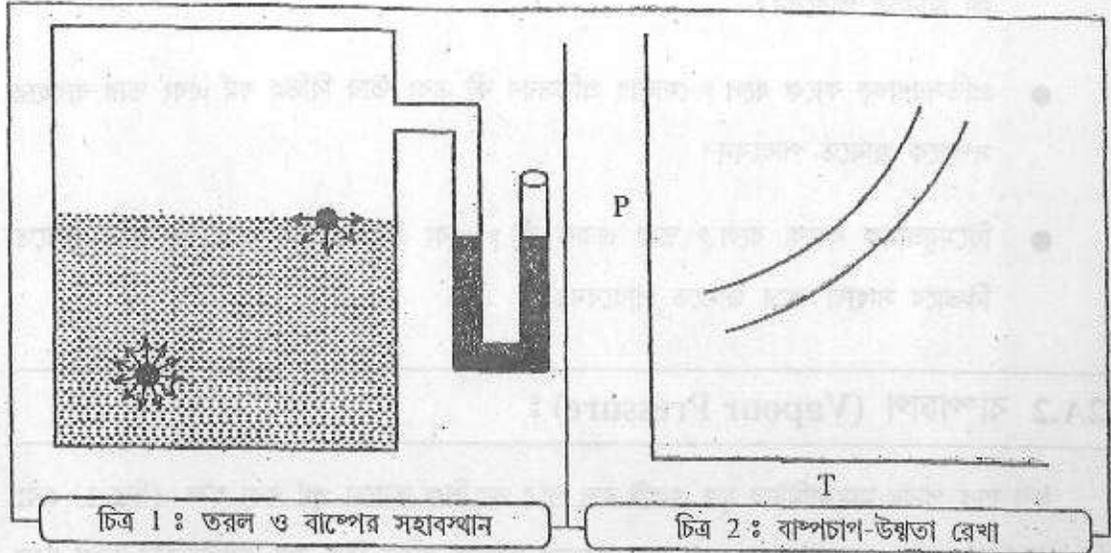
ধরা যাক পারদ-ম্যানোমিটার যুক্ত একটি বন্ধ পাত্র আংশিক তরলে পূর্ণ করা হ'ল। (চিত্র 1) এবং স্থির উষ্ণতায় রাখা হল। এক্ষেত্রে দেখা যায় তরলের পৃষ্ঠতল থেকে কিছু অণু বাষ্পীভবনে অংশ গ্রহণ করে। এবং বাষ্পীভবন চলতে থাকে যতক্ষণ না তরল ও বাষ্পের মধ্যে একটি সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয়। এর ফলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাষ্পের একটি স্থির চাপের সৃষ্টি হয়। এই চাপকে সম্পৃক্ত বাষ্প চাপ বা সংক্ষেপে বাষ্পচাপ বলে।

বাষ্পচাপকে তরলের বাষ্পীভবনের প্রবণতার সূচক হিসাবে ধরা যেতে পারে। বাষ্পীভবনের জন্য একদিকে তরলের অণুগুলি বাষ্পাকারে জমা হয় অন্যদিকে বাষ্পীয় অণুগুলি তরলের পৃষ্ঠতলের সংস্পর্শে এসে সংসক্তি আকর্ষণের প্রভাবে তরলে পরিণত হতে চায়। সাম্যাবস্থায় তরলের বাষ্পীভবনের হার এবং বাষ্পের তরলীভবনের হার সমান এবং বিপরীতমুখী হয়।



বাষ্পচাপ (i) তরলের উষ্ণতার উপর (ii) তরলের অণুগুলির মধ্যে আকর্ষণ বলের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে বাষ্পের অণুর সংখ্যা বৃদ্ধি পায় এবং বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পায়।

উষ্ণতাকে ভুজ এবং বাষ্পচাপকে কোটি হিসাবে স্থাপন করে বিভিন্ন গ্যাসের ক্ষেত্রে বিভিন্ন বাষ্পচাপ রেখা (Vapour pressure curve) অঙ্কন করা যায়। দেখা যায় এগুলি উষ্ণতা অক্ষের দিকে উত্তল। (চিত্র 2)



চিত্র 1 : তরল ও বাষ্পের সহাবস্থান

চিত্র 2 : বাষ্পচাপ-উষ্ণতা রেখা

উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বাষ্পচাপ বৃদ্ধি পায়। কিন্তু বাষ্পচাপ যখন তরলের উপরের বায়ুচাপের সমান হয় তখন তরলে বুদবুদ সৃষ্টি হয় এবং বাষ্পীভবন দ্রুত হয়। তখন একে স্ফুটন (boiling) বলা হয়। নির্দিষ্ট বায়ুচাপে তরলের স্ফুটনাঙ্কও নির্দিষ্ট। তরলের উপরের বায়ুচাপ বৃদ্ধি পেলে স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি পাবে এবং বায়ুচাপ কমলে স্ফুটনাঙ্ক হ্রাস পাবে। “এক আটমস্ফিয়ার (760 মিমি পারদ স্তম্ভ) বায়ু চাপে তরলের স্ফুটনাঙ্ককে ঐ তরলের প্রমাণ স্ফুটনাঙ্ক (Normal Boiling point) বলে।” প্রমাণ স্ফুটনাঙ্কের কাছে কোন তরলের অণু ভেঙ্গে গেলে তরলটিকে নিম্নচাপে পাতিত করা হয়। শিল্পে এই ধরণের নিম্নচাপে পাতন সমাদৃত হয়েছে।

বাষ্পীভবনের বিষয়টি গতীয়তাব্দের মাধ্যমেও ব্যাখ্যা করা যায়। তরলের অণুগুলির সংসক্তি শক্তি বা আন্তঃআণবিক আকর্ষণ যথেষ্ট বেশী এবং গড় মুক্ত পথ খুব কম। তথাপি তরলের অণুগুলি গ্যাসের অণুর মতই সর্বদা গতিশীল থাকে। তরলের অভ্যন্তরে কোন একটি অণুর উপর চতুর্দিকের অন্যান্য অণুর সমান কিন্তু বিপরীতমুখী সংসক্তি বলের মোট প্রভাব শূন্য। ফলে অণুটির চলনে কোন বাধা সৃষ্টি হয় না। কিন্তু তরলের পৃষ্ঠতলের যে কোন অণু তরলের দিক থেকে বে লম্ব আকর্ষণ বল অনুভব করে তা বাষ্পের দিকের অল্পসংখ্যক অণুর মিলিত আকর্ষণ বল থেকে অনেক বেশী। কিন্তু এই

আকর্ষণ বল উপেক্ষা করে তরল পৃষ্ঠ ত্যাগ করে বাষ্পে পরিণত হতে গেলে অতিরিক্ত গতি শক্তির প্রয়োজন। মৌল প্রতি প্রয়োজনীয় অতিরিক্ত গতি শক্তির মান তরলের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। যার ফলে তাপমাত্রা নির্দিষ্ট গড় বর্গবেগের বর্গমূল বেগের অধিক বেগ সম্পন্ন অণুগুলির মধ্যেই কেবল বাষ্পীভবনের প্রবণতা দেখা যায়। আবার অতিরিক্ত গতি শক্তিসম্পন্ন অণুর সংখ্যা উন্মত্ততার উপর নির্ভর করে। উন্মত্ততা বৃদ্ধিতে অতিরিক্ত গতি শক্তিসম্পন্ন অণুর সংখ্যা বৃদ্ধি পায় এবং বাষ্পচাপও বৃদ্ধি পায়। সুতরাং বাষ্পচাপ (P) এবং পরম উন্মত্ততা (T) এর সম্পর্কটি লেখা যায়।

$$\log P = \frac{A}{T} + B \quad \text{এখানে A ও B ধ্রুবক।} \quad (2A.1)$$

'A' অতিরিক্ত গতি শক্তি যা একমোল তরলের বাষ্পে পরিণত হওয়ার জন্য প্রয়োজনীয় লীনতাপের সংগে তুলনীয়। [তাপগতি বিজ্ঞানে ক্লসিয়াস ক্র্যাপেরন সমীকরণেও এর সমর্থন পাওয়া যায়।] স্ফুটনাংক সম্পর্কিত কয়েকটি সূত্র যা ট্রাউটনের নিয়ম বলে চিহ্নিত করা হয়েছে।

(i) উন্মত্ততা পরম মাত্রায় প্রকাশ করলে এক অ্যাটমস্ফিয়ার বায়ুচাপে তরলের স্ফুটনাংক উহার ক্রান্তিক উন্মত্ততার দুই তৃতীয়াংশ হয়।

$$\frac{T_B}{T_C} = 0.67 \quad (2A.2)$$

T_B = স্বাভাবিক স্ফুটনাংক। T_C = ক্রান্তিক উন্মত্ততা।

(ii) ক্যালরি এককে প্রকাশিত বাষ্পীভবনের জন্য আণবিক লীন তাপ (L_v) এবং পরম তাপমাত্রায় প্রকাশিত তরলের স্বাভাবিক স্ফুটনাংকের (T_B) অনুপাত নির্দিষ্ট এবং প্রায় একশ গুণ।

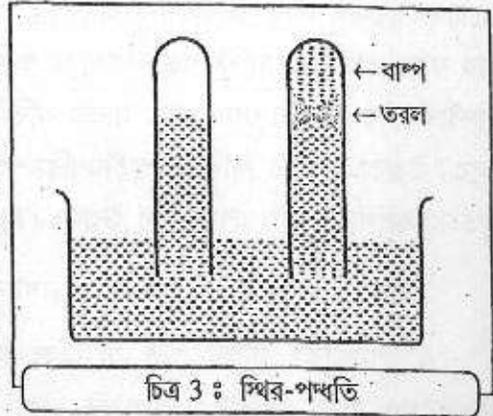
$$\text{অর্থাৎ } \frac{L_v}{T_B} = 21 \quad (2A.3)$$

2A.3 বাষ্পচাপ নির্ধারণ প্রণালী (Method of determination of Vapour pressure) :

(i) স্থির প্রণালী (Static method) (ii) গ্যাস সম্পৃক্ত করণ প্রণালী (Gas Saturation or transpiration method) :

(i) স্থির প্রণালী : এই প্রণালীতে দুটি অংশাঙ্কিত পারদপূর্ণ ব্যারোমিটার নল একটি পারদ পায়ে উল্টোভাবে পাশাপাশি ডুবিয়ে রাখা হয়। (চিত্র 3) একটি নলে শুধুমাত্র পারদ ও তার উপরে টরিসেলির

শূন্যস্থান থাকে। অপরটিতে টরিসেলির শূন্যস্থানে সরু বক্র নলের সাহায্যে কিছুটা তরল (যার বাষ্পচাপ মাপা প্রয়োজন) প্রবেশ করানো হয়। ফলে তরলটি বাষ্পীভূত হয় যতক্ষণ না টরিসেলির শূন্যস্থান বাষ্পদ্বারা সম্পৃক্ত হয় অর্থাৎ সামান্য তরল পারদের উপর সম্পৃক্ত বাষ্পের সংগে সাম্যাবস্থায় থাকে। এর ফলে বাষ্পচাপের সৃষ্টি হয় এবং পারদস্তম্ভটি কিছুটা নেমে যায়। দুটি পারদ স্তম্ভের পার্থক্য থেকে বাষ্পচাপ মাপা হয়। ব্যারোমিটার নল দুটি একটি উত্তপ্ত আবরণীর (heating jacket) মধ্যে রেখে বিভিন্ন উষ্ণতায় সম্পৃক্ত বাষ্পচাপ মাপা হয়।



■ গ্যাস সম্পৃক্তকরণ প্রণালী (Gas Saturation method) :

এই প্রণালীতে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নির্দিষ্ট আয়তনের (V) শুষ্ক বায়ু বা কোন নিষ্ক্রিয় গ্যাস আলোচ্য তরলের মধ্য দিয়ে ধীরে চালনা করা হয়। এর ফলে প্রবাহিত গ্যাসটি তরলের বাষ্পদ্বারা সম্পৃক্ত হয়। গ্যাসের সংগে তরল বাষ্পাকারে রাহিত হয়ে যাওয়ার ফলে তরলের ওজনের পার্থক্য থেকে বাষ্পীভূত তরলের পরিমাণ g মাপা হয়। বায়ু বাষ্প মিশ্রিত হওয়ায় উহার মোট চাপ ধরা যাক P এবং উহার মধ্যস্থিত বাষ্পের অংশ চাপ, p। সুতরাং ডালটনের অংশ চাপ সূত্রানুসারে

$$p = xP = \frac{n_1}{n_1 + n_2} P \quad (2A.4)$$

[n_1 = বাষ্পের গ্রাম অণু সংখ্যা = $\frac{g}{M}$, M = বাষ্পের আণবিক গুরুত্ব।

n_2 = বায়ুর গ্রাম অণু সংখ্যা।

x = বাষ্পের গ্রাম অণু ভগ্নাংশ।

∴ T উষ্ণতায় V আয়তন বায়ু P- বায়ুচাপে তরলে প্রবাহিত করলে $PV = n_2 RT$

অথবা $n_2 = \frac{PV}{RT}$

∴ সমীকরণ (2A.4) থেকে পাওয়া যায়
$$p = \frac{\frac{g}{M}}{\frac{g}{M} + \frac{PV}{RT}} \cdot P \quad (2A.5)$$

$$\text{অথবা } p = \frac{g}{M} \cdot \frac{RT}{V} \text{ যেহেতু } g/m \ll PV/RT \quad (2A.6)$$

সুতরাং 'g' এর মান পরীক্ষাধারা নির্ণয় করে বাষ্পচাপ জানা যায়।

2A.4 তরল পদার্থের ভৌত-রাসায়নিক ধর্ম :

পদার্থের-বিশেষত তরল পদার্থের ভৌত-রাসায়নিক ধর্মগুলিকে তাদের প্রকৃতি অনুযায়ী কয়েকটি ভাগে ভাগ করা যায়।

1. পদার্থের ধর্মগুলিকে প্রথমতঃ অবস্থাগত বা ব্যাপ্তি নিরপেক্ষ এবং পরিমাণগত বা ব্যাপ্তিনির্ভর এই দুইভাগে ভাগ করা যায়।

(i) অবস্থাগত ধর্ম বা ব্যাপ্তিনিরপেক্ষ ধর্ম (Intensive property) : যে সব ধর্ম পদার্থের বস্তু-পরিমাণের উপর নির্ভর করে না, পদার্থটির অবস্থার উপর নির্ভর করে মাত্র, তাকে অবস্থাগত ধর্ম বলে। যেমন উষ্ণতা, ঘনত্ব, পৃষ্ঠটান, সান্দ্রতা, প্রতিসরণাঙ্ক ইত্যাদি।

(ii) পরিমাণগত ধর্ম বা ব্যাপ্তি নির্ভর ধর্ম (Extensive property) : যে সব ধর্ম কোন পদার্থের বস্তুর পরিমাণ বা ভরের উপর নির্ভরশীল তাকে পরিমাণগত ধর্ম বলে। যেমন পদার্থের আয়তন, ভর, আভ্যন্তরীণ শক্তি ইত্যাদি। তবে একক ভর ধরলে (অর্থাৎ 1 গ্রাম মোল বা 1 গ্রাম পরিমাণ) যে কোন পরিমাণগত ধর্মকে অবস্থাগত ধর্ম হিসাবে দেখা হয়। কারণ তার মান নির্দিষ্ট। যেমন 1 মোল পদার্থের আয়তন ধরলে যে মোলার আয়তন পাওয়া যায় তা অবস্থাগত ধর্ম।

2. পদার্থের ধর্মগুলিকে পুনরায় সংযোজী (additive) ধর্ম এবং সংগঠনী (constitutive) ধর্ম হিসাবে পৃথক করা যায়।

(i) সংযোজী ধর্ম : পদার্থের যে সব ধর্মের ক্ষেত্রে আণবিক ধর্ম পারমাণবিক ধর্মের সমষ্টি হয় অথবা সিস্টেমের ধর্ম তার প্রতিটি অংশের ঐ ধর্মের সমষ্টি তাকে সংযোজী ধর্ম বলে। কপ (kopp) দেখিয়েছেন যে তরলের স্ফুটনাঙ্ক আণবিক আয়তন পারমাণবিক আয়তনের সমষ্টি। এইভাবে যৌগের আণবিক ওজন-পরমাণু সকলের ওজনের যোগফল।

(ii) সংগঠনী ধর্ম : পদার্থের সংগঠনী ধর্ম অণুর অভ্যন্তরস্থ পরমাণু বিন্যাসের উপর নির্ভর করে। যেমন-আলোক সক্রিয়তা (Optical activity) — যা অণুর অ-প্রতিসাম্যের উপর নির্ভরশীল এবং অপ্রতিসম কার্বনযুক্ত যে কোন যৌগিক পদার্থের ক্ষেত্রে দৃষ্ট।

(iii) যুগপৎ সংযোজী এবং সংগঠনী ধর্ম (Additive and Constitutive property) :

কিছু কিছু অণুর ক্ষেত্রে সংযোজী ধর্মের সংগে সংগে সংগঠনী ধর্মও পরিলক্ষিত হয়। যেমন—হাইড্রোক্সিল যৌগমূলকে ($-OH$) অক্সিজেনের পারমাণবিক আয়তন = 7.8, কিন্তু কিটোন মূলকে ($>CO$) অক্সিজেনের পারমাণবিক আয়তন = 12.2। এছাড়া—প্যারাকর, আণবিক প্রতিসরণ, আণবিক সাক্ষত এই শ্রেণীর ধর্ম।

3. সমষ্টিগত ধর্ম (Colligative property) :

এ জাতীয় ধর্ম কেবল সংখ্যার উপর নির্ভর করে। দ্রবণে দ্রাবের অণু বা আয়নের সমষ্টির উপর নির্ভরশীল। এগুলিকে সমষ্টিগত (Colligative) ধর্ম বলে। দ্রবণে দ্রাবকের বাষ্পচাপ অবনমন (Lowering of vapour pressure), অভিসারক চাপ (Osmotic pressure), হিমাঙ্কের অবনমন (depression of freezing point), স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন (elevation of boiling point) প্রভৃতি এ জাতীয় ধর্ম।

2A.5 পৃষ্ঠটান (Surface Tension) :

পূর্বেই আলোচনা হয়েছে তরলের অভ্যন্তরে অবস্থিত অণুর চতুর্দিকে অন্যান্য অণুর আন্তঃআণবিক বলের লব্ধি মান শূন্য। এবং তরল পৃষ্ঠে অবস্থিত কোন অণুর ভিতর দিকের তরলের ঘনত্ব অণুটির উপরিভাগের বাষ্পের ঘনত্বের থেকে বেশী। ফলে অণুটির উপর তরলের দিকের অণুগুলির জন্য আন্তঃআণবিক বল অনেক বেশী হবে। এইভাবে তরল পৃষ্ঠের অণুগুলি তরলের ভিতর দিকে একটা টান (Tension) অনুভব করবে ; এবং তরলের পৃষ্ঠতল একটি টান টান পর্দার মত সংকুচিত হতে চেষ্টা করবে। এই অবস্থানটি তুলনা করা যায় একটি বীকারের মুখ রবারের পাতলা চাদরে টান টান করে বেঁধে রাখলে যে অবস্থা দাঁড়ায় তার সংগে। এক্ষেত্রে ব্রেড দিয়ে পর্দার উপর একটি চিড় টানলে দেখা যাবে চিড় বরাবর একই তলে লম্বভাবে উভয় দিকে পর্দাটি ফাঁক হয়ে যাচ্ছে। কারণ ছেদের দুদিকে দুটি বিপরীতমুখী বল লম্বভাবে কাজ করছে। একইভাবে তরলপৃষ্ঠের টানটান পর্দার উপর একটি সরলরেখা বরাবর (কাল্পনিক) ছেদ টানলে পৃষ্ঠতল দুপাশে সরে যেতে চেষ্টা করবে। কিন্তু পৃষ্ঠতলের দুটি অংশকে এক রাখার জন্য যে বলের প্রয়োজন তাকে পৃষ্ঠটান বলা হয়। এই টান রেখার উপর লম্বভাবে একই তলে কাজ করে। অর্থাৎ “কোনও তরল পৃষ্ঠে অবস্থিত একক (1সে.মি/মিটার) দীর্ঘ একটি (কল্পিত) সরলরেখা বরাবর লম্বভাবে এবং একই তলে যে বল ক্রিয়া করে তাকে ঐ তরলের পৃষ্ঠটান (γ) বলে।”

C.G.S. পদ্ধতিতে পৃষ্ঠটানকে ডাইন প্রতি সেন্টিমিটারে প্রকাশ করা হয়, এবং S.I. এককে নিউটন প্রতি মিটার এককে প্রকাশ করা হয়।

পৃষ্ঠটানের কিছু উদাহরণ :

(ক) পৃষ্ঠটানের জন্য তরল পদার্থ গোলাকৃতি ধারণ করতে চায়। যেমন বৃষ্টির ফোঁটা, পারদের কণা, শিশির বিন্দু ইত্যাদি তরলের কণা গোলাকার হবার কারণ হল একই আয়তনের হলে গোলাকার বস্তুর ক্ষেত্রফল সবচেয়ে কম। এবং পৃষ্ঠটানের ফলে তরল সবচেয়ে কম ক্ষেত্রফল বিশিষ্ট আকার ধারণ করতে চায়।

(খ) পৃষ্ঠটানের জন্য জলের উপর সূচ ভাসানো যায়।

(গ) পৃষ্ঠটানের জন্য কর্পূর জাতীয় পদার্থ জলে এক প্রান্ত থেকে অপর প্রান্তে ছুটে বেড়ায়।

(ঘ) পৃষ্ঠটানের জন্য প্রদীপের তেল সলতে বেয়ে উপরে ওঠে।

(ঙ) ব্রটিং পেপার কালি শুষে নেয়।

(চ) মাটির নীচের জল উপরে উঠে আসায় মাটির উপরিভাগ সরস থাকে।

(ছ) ভাঙ্গা কাঁচের শেষ প্রান্ত উত্তাপে মসৃণ হয়ে গোলাকার হয়।

(জ) সাবান-জলের সংস্পর্শে এসে জলের পৃষ্ঠটান কমে এবং সহজে ছড়িয়ে পড়ে।

2A.6 পৃষ্ঠশক্তি (Surface energy) :

তরলের পৃষ্ঠটান কমাতে হলে তরলের পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল বাড়ানো প্রয়োজন। এরজন্য তরলের অভ্যন্তর থেকে অণুকে তরলপৃষ্ঠে আনতে হলে পৃষ্ঠতলের টানের বিরুদ্ধে কার্য করতে হবে। তরলপৃষ্ঠের ক্ষেত্রফল 1 বর্গ সে.মি. বৃদ্ধি করার জন্য যে 'কার্য' করা হয় তাকে 'মুক্ত পৃষ্ঠশক্তি' বলে।

পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠশক্তির সম্পর্ক :

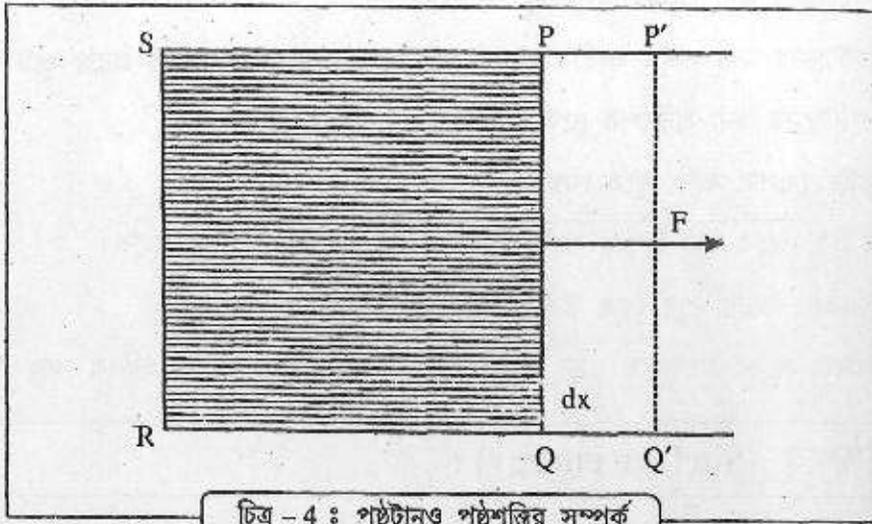
ধরা যাক তারের তৈরী একটি আয়তাকার কাঠামো PQRS এ একটি তরলের পাতলা পর্দা অনুভূমিক অবস্থায় আছে (চিত্র 4) এক্ষেত্রে PQ দিকটি বিনা আয়াসে সরানো যায়। পর্দাটি যাতে পৃষ্ঠটানের জন্য সংকুচিত না হতে পারে এবং PQ সরে না যায় PQ এর উপর বাইরের দিকে অভিলম্বে প্রযুক্ত বল দেওয়া আছে $F = \gamma \cdot 2l$ । যেখানে PQ এর দৈর্ঘ্য l , প্রতি একক দৈর্ঘ্যে পৃষ্ঠটান γ এবং পর্দার দুটি পিঠ আছে।

এখন পর্দাটিকে টানের বিরুদ্ধে dx দূরত্বে ($P'Q'$) সরাতে হলে কার্যের পরিমাণ হবে $W = F \times dx = \gamma \cdot 2l \cdot dx = \gamma \cdot \Delta A$. (2A.7)

$\Delta A =$ পর্দার দুই দিকের জন্য বর্ধিত ক্ষেত্রফল।

$\therefore \gamma = \frac{W}{\Delta A}$, এখানে γ প্রতি একক ক্ষেত্রফলে স্থিতি শক্তির সমান। সুতরাং পৃষ্ঠশক্তি ও পৃষ্ঠটানের একক আলাদা হলেও মান (γ) সমান।

$$\text{পৃষ্ঠশক্তি} = \frac{\text{কার্য}}{\text{ক্ষেত্রফল}} ; \text{পৃষ্ঠটান} = \frac{\text{বল}}{\text{দূরত্ব}}$$



■ পৃষ্ঠটানের একক ও মাত্রা (Unit and dimension) :

$$\text{পৃষ্ঠশক্তি} = \frac{\text{কৃত কার্য}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \frac{\text{বল} \times \text{দূরত্ব}}{\text{ক্ষেত্রফল}} = \frac{\text{ডাইন} \times \text{সে.মি.}}{(\text{সে.মি.})^2} = \frac{\text{ডাইন}}{\text{সে.মি.}} = \text{পৃষ্ঠটান}$$

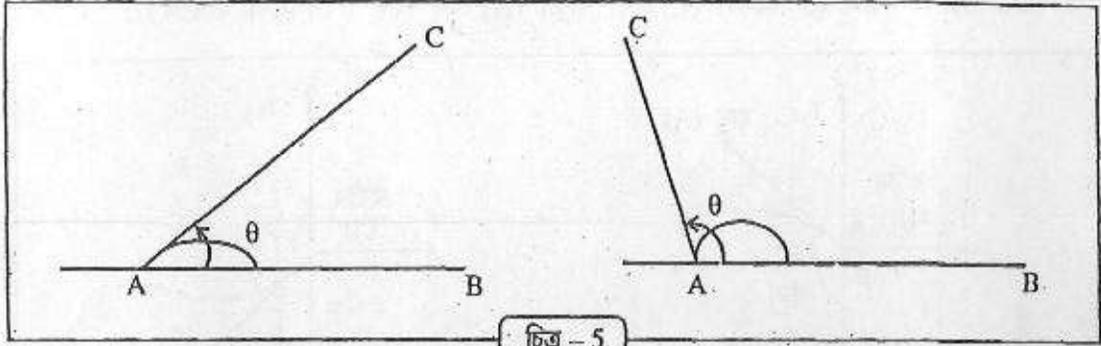
$$\begin{aligned} \text{পৃষ্ঠটান} &= \frac{\text{ডাইন}}{\text{সে.মি.}} = \frac{\text{ভর} \times \text{দ্রুতগতি}}{\text{সে.মি.}} = \frac{\text{ভর} \times \text{সে.মি./সেকেন্ড}^2}{\text{সে.মি.}} \\ &= \frac{[M][L][T^{-2}]}{[L]} = [M][T^{-2}] \end{aligned}$$

2A.7 স্পর্শকোণ (Contact angle) :

তরল ও কঠিন একে অপরের সংস্পর্শে এলে দুটি উপরিতলের মধ্যে একটি কোণ সৃষ্টি হয়।

“কঠিনতলের সীমারেখা এবং তরলপৃষ্ঠের স্পর্শকের মধ্যে উভয়ের স্পর্শ বিন্দুতে তরলের ভিতর দিকে স্পর্শ রেখার লম্বতলে (Vertical plane) যে কোণ উৎপন্ন হয় তাকে স্পর্শ কোণ বলে।”

(চিত্র নং 5) এ কঠিন তলের সংস্পর্শে তরল পৃষ্ঠের স্পর্শকের দ্বারা স্পর্শবিন্দুতে স্পর্শকোণ θ দেখানো হয়েছে।



চিত্র - 5

এখানে $AB =$ কঠিন তলের সীমারেখা

$AC =$ তরল পৃষ্ঠতলের স্পর্শবিন্দুতে একটি স্পর্শক

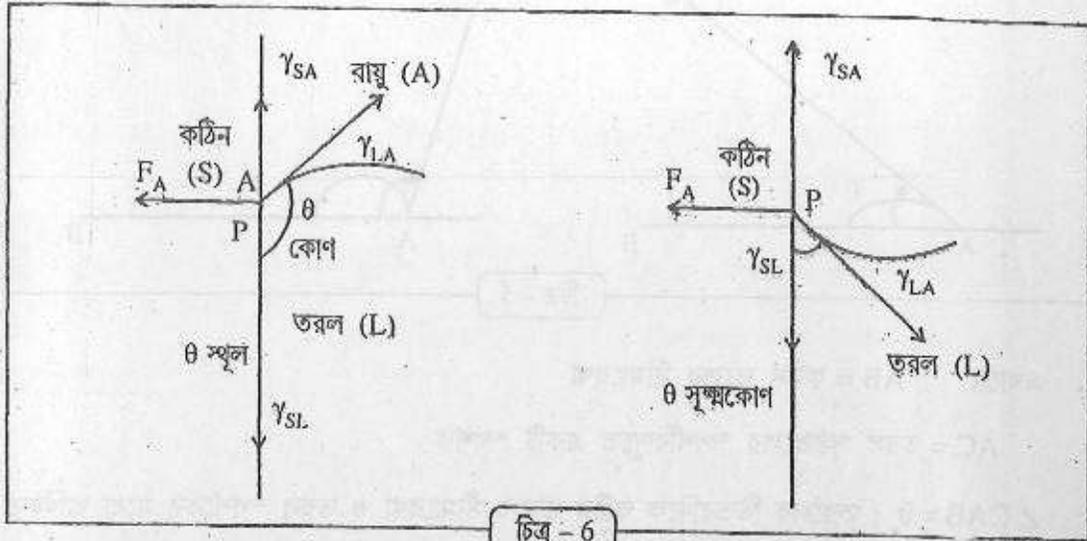
$\angle CAB = \theta$; তরলের ভিতরদিকে কঠিন তলের সীমারেখা ও তরল স্পর্শকের মধ্যে অঙ্কিত স্পর্শ কোণ θ এর মান প্রধানত, কঠিন ও তরলের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। θ সূক্ষ্মকোণ বা স্থূলকোণ হতে পারে। কাচের পরিষ্কার পাতের উপর এক ফোঁটা জল, কোহল বা বেনজিন ফেললে কাচের উপর ছড়িয়ে যায়। এক্ষেত্রে স্পর্শকোণ খুব কম (0° থেকে 90° এর নীচে)। কাচের উপর পারদ ($\theta = 140^\circ$) প্যারাক্সিন ($\theta = 126^\circ$) এবং তাপিন ($\theta = 117^\circ$) ছড়ায় না এবং কাচের উপর গুটিয়ে থাকে। এদের স্পর্শকোণ স্থূলকোণ অর্থাৎ 90° থেকে 180° এর মধ্যে।

প্রয়োজনীয়তা : জল প্যারাক্সিনের উপর গুটিয়ে থাকে, মেশে না কারণ এদের স্পর্শ কোণ 107° অর্থাৎ স্থূল। কিন্তু সাবান বা ডিটারজেন্টের সংস্পর্শে জল ও প্যারাক্সিনের স্পর্শকোণ স্থূল থেকে সূক্ষ্ম

হয় এবং জলের সংগে প্যারাক্সিন অবশেষে মিশে যায়। পরিহিত বস্তু, ধোঁয়া, ধূলা ইত্যাদি প্যারাক্সিন জাতীয় তৈলাক্ত বস্তুর সংগে আটকে থাকে। ডিটারজেন্ট মেশানো জল প্যারাক্সিন জাতীয় পদার্থ অপসারণের সংগে জামা কাপড়কে ময়লামুক্ত করে। অন্যদিকে ওয়টার প্রুফ বা জল-অভেদ্যক বস্তুর উপর জলের ফোঁটা পড়লে গুটিয়ে থাকে এবং ঝরে পড়ে কারণ এখানে অভেদ্যকের সংগে জলের স্পর্শকোণ স্থূল বা 90° এর বেশি হয়।

2A.8 স্পর্শকোণের সংগে সংশ্লিষ্ট পৃষ্ঠটানের সম্পর্ক:

(চিত্র 6) এ কঠিন (S), তরল (L) এবং বায়ুর (A) ছেদ বিন্দু P দেখানো হয়েছে।



চিত্র - 6

ধরা যাক কঠিন-তরলের স্পর্শতলে পৃষ্ঠটান $= \gamma_{SL}$, তরল-বায়ুর স্পর্শতলের পৃষ্ঠটান γ_{LA} এবং কঠিন-বায়ুর স্পর্শতলের পৃষ্ঠটান $= \gamma_{SA}$ । এখানে কঠিনের পৃষ্ঠটানের অভিত্বকে স্বীকার করা হয়েছে যদিও তা প্রকৃতপক্ষে সুপ্ত থাকে। γ_{LA} আসলে P বিন্দুতে তরল পৃষ্ঠের স্পর্শক বরাবর ক্রিয়াশীল যেখানে স্পর্শকটি কঠিন পৃষ্ঠের সংগে তরলের ভিতর দিয়ে স্পর্শকোণ θ রচনা করেছে।

আবার γ_{LA} বলের উপাংশ আসঞ্জন বল (adhesive force) F_p , কঠিনের অভিলম্বে থাকায় নিষ্ক্রিয়। কিন্তু তরল অংশে কঠিনের সমান্তরালে (বা γ_{SL} বলের সমান্তরাল) γ_{LA} এর উপাংশ $\gamma_{LA} \cos \theta$ কার্যকরী। সুতরাং P বিন্দুতে সাম্যাবস্থার শর্ত হল।

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta$$

$$\text{অথবা, } \cos \theta = \frac{\gamma_{SA} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LA}} \quad (2A.8)$$

এই সমীকরণ থেকে θ এর মান পাওয়া যায় যেমন—

- (i) $\gamma_{SA} > \gamma_{SL}$ হলে $\cos \theta$ ধনাত্মক, অর্থাৎ θ সূক্ষ্মকোণ হবে।
- (ii) $\gamma_{SA} < \gamma_{SL}$ হলে $\cos \theta$ ঋনাত্মক, অর্থাৎ θ স্থূলকোণ হবে।
- (iii) $\gamma_{SA} - \gamma_{SL} > \gamma_{LA}$ হলে $\cos \theta > 1$ হবে। কিন্তু এক্ষেত্রে P বিন্দুতে সাম্য থাকা সম্ভব নয়। সেক্ষেত্রে তরল কঠিনের উপর প্রসারিত হবে।

একই ভাবে কোন তরলের উপর এক ফোঁটা অন্য তরল রাখলে সাম্যের যুক্তি একই হবে।

2A.9 পৃষ্ঠটান নির্ণয় প্রণালী (Methods for Determination of Surface Tension) :

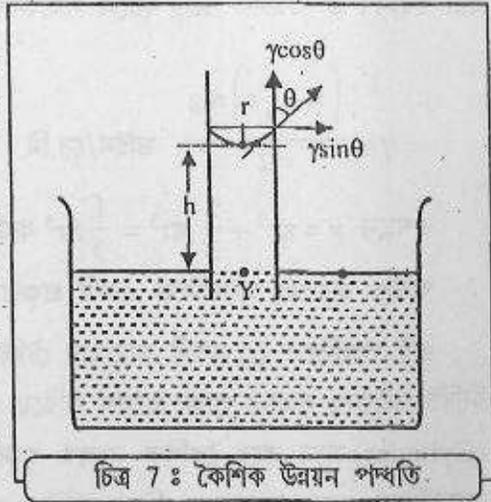
পৃষ্ঠটান নির্ণয়ের বিভিন্ন প্রণালীর মধ্যে দুটি পদ্ধতি নিয়ে এখানে আলোচনা করা হল।

(i) কৈশিক উত্থান প্রণালী (Capillary rise method) :

যে সব তরল কাচনল ভেজাতে সমর্থ হয়, কৈশিক নলে যাদের তরলের উপরিতল অবতল এবং কাচনলের সংগে স্পর্শকোণ θ সূক্ষ্মকোণ হয় তাদের ক্ষেত্রে এই প্রণালী বিশেষ কার্যকরী।

একটি কাচের কৈশিক নল (খুব সরু কাচের তৈরী নল) সম্পূর্ণ পরিষ্কার ও শুষ্ক অবস্থায় লম্বভাবে জল বা কোন তরলে আংশিক ডোবালে দেখা যায় তরল কৈশিক নলের মধ্যে দিয়ে একটি নির্দিষ্ট উচ্চতায় ওঠে।

এই উচ্চতা কৈশিক নলের প্রস্থচ্ছেদ, তরলের ঘনত্ব এবং পৃষ্ঠটানের উপর নির্ভর করে।



ধরা যাক পাত্রে তরল পৃষ্ঠ থেকে নলের তরলের অবতল পৃষ্ঠতলের কেন্দ্র পর্যন্ত উচ্চতা h সে.মি., তরলের ঘনত্ব d গ্রাম/(সে.মি.)³, কৈশিক নলের ব্যাসার্ধ r সে.মি. এবং পৃষ্ঠটান γ ডাইন/সে.মি. (চিত্র-7)।

কৈশিক নলে তরল পৃষ্ঠের সংগে কাচের কোণ θ হওয়ায় স্পর্শ বিন্দুতে পৃষ্ঠটানের উর্ধ্বমুখী উপাংশ $\gamma \cos \theta$ । আবার নলের স্পর্শরেখার দৈর্ঘ্য $2\pi r$ । সুতরাং পৃষ্ঠটান জনিত মোট উর্ধ্বমুখী বল $2\pi r \gamma \cos \theta$ ডাইন। বিপরীতে তরলের মোট নিম্নমুখী বল = তরল স্তরের ওজন = $\pi r^2 h d g$;

অভিকর্ষজ ত্বরণ = g সে.মি./সেকেন্ড²

সুতরাং তরল স্তরের সাম্যাবস্থায়

$$2\pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h d g$$

$$\text{অথবা } \gamma = \frac{r h d g}{2 \cos \theta} \text{ ডাইন/সে.মি.} \quad (2A.9)$$

কাচ ও জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে দেখা যায় $\theta =$ শূন্য অর্থাৎ $\cos \theta = 1$ সুতরাং

$$\gamma = \frac{r h d g}{2} \text{ ডাইন/সে.মি.} \quad (2A.10)$$

এই গণনায় অবতল পৃষ্ঠের কেন্দ্র বিন্দুর উর্ধ্বে চারিপাশের তরলের ওজন (চিত্রে ঘন দাগের অংশ) ধরা হয়নি। ঐ ওজনটি $v d g$ ধরলে সমীকরণটি হবে

$$\gamma = \frac{\left(h + \frac{1}{3} r\right) r d g}{2} \text{ ডাইন/সে.মি.} \quad (2A.11)$$

এখানে $v = \pi r^3 - \frac{2}{3} \pi r^3 = \frac{1}{3} \pi r^3$ ধরা হয়েছে

অর্থাৎ অবতল অংশটিকে একটি প্রকৃত অর্ধবৃত্ত ধরা হয়েছে।

এই পদ্ধতিতে (i) একটি আয়তন টেলিস্কোপের সাহায্যে h পরিমাপ করা হয়। (ii) কৈশিক নলে নির্দিষ্ট ওজনের সামান্য পারদ প্রবেশ করিয়ে পারদের দৈর্ঘ্য মাপা হয় এবং নলটিকে সম্পূর্ণ বেলনাকার (Cylinder) মনে করে কৈশিক নলের ব্যাসার্ধ নির্ণয় করা হয়। (iii) তরলের ঘনত্ব নির্ণয়ের জন্য আপেক্ষিক গুরুত্ব বোতল বা পিকনোমিটার ব্যবহার করা হয়।

প্রত্যক্ষ প্রণালীগুলির মধ্যে কৈশিক উত্থান প্রণালীই সর্বাধিক প্রচলিত।

অন্যভাবে বলা যায় কৈশিক নল তরলে ডোবালে এবং $\theta < 90^\circ$ হলে তরলের মুক্ত তল অবতল (Concave) হয় এবং অবতল অংশের চাপ বা বায়ুর দিকে চাপ $P_{\text{বায়ু}}$, অপর পৃষ্ঠ বা তরল পৃষ্ঠের চাপ $P_{\text{তরল}}$ থেকে $\frac{2\gamma}{r}$ বেশী হয় যেখানে $\gamma =$ পৃষ্ঠটান এবং $r =$ কৈশিক নলের ব্যাসার্ধ। সেক্ষেত্রে $P_{\text{বায়ু}} - P_{\text{তরল}} = \frac{2\gamma}{r}$ । এখন এই চাপ দূর করার জন্য তরল (জল) কৈশিক নলে h উচ্চতা পর্যন্ত ওঠে যখন তরলের (জলের) চাপ hdg হয় এবং $\frac{2\gamma}{r} = hdg$, অর্থাৎ $P_{\text{বায়ু}} - P_{\text{তরল}} = \frac{2\gamma}{r} = hdg$ হয়। তখন Y বিন্দুতে নলের ভিতর ও বাহিরে চাপ সমান ($P_{\text{বায়ু}}$) হয়, (চিত্র-7)।

অন্যদিকে তরল (পারদ) কাঁচের নলকে সিক্ত না করলে মুক্ততল (চন্দ্রক menisum) উপরের দিকে উত্তল (Convex) হয় অর্থাৎ $\theta > 90^\circ$ হয়। সেক্ষেত্রে তরল তলের অবনমন ঘটে অর্থাৎ তরল উপরের দিকে না উঠে নলের মধ্যে নীচের দিকে প্রয়োজনীয় গভীরতায় নামে।

(ii) বিন্দু ওজন প্রণালী (Drop weight method) :

এটি একটি পরোক্ষ প্রণালীর উদাহরণ। এখানে আপেক্ষিক পদ্ধতিতে পৃষ্ঠটান মাপা হয়।

একটি কৈশিক নলের নিম্ন প্রান্ত থেকে যখন কোন তরলের বিন্দু ধীরগতিতে সম্পূর্ণ হয়ে পড়ে তখন বিচ্ছিন্ন হওয়ার মুহূর্তে বিন্দুটির উপর ক্রিয়াশীল পৃষ্ঠটান জনিত উর্ধ্বমুখী বল এবং বিন্দুটির ওজন সমান হবে।

এখানে পৃষ্ঠটান জনিত উর্ধ্বমুখী বল $2\pi r\gamma$

[$\gamma =$ পৃষ্ঠটান এবং $r =$ কৈশিক নলের ব্যাসার্ধ]

এরং একটি বিন্দুর ওজন $= mg$ [$m =$ একটি বিন্দুর ভর $= vd$ যেখানে $v =$ তরলের একটি বিন্দুর আয়তন এবং $d =$ ঘনত্ব]

$$\text{সুতরাং } 2\pi r\gamma = mg = vdg \quad [g = \text{অভিকর্ষজ ত্বরণ}] \quad (2A.12)$$

যেহেতু এখানে দুটি তরলের পৃষ্ঠটানের মধ্যে তুলনা করা হয় এবং একই উপকরণ ব্যবহার করা হয়

$$\text{সুতরাং } \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{v_1 d_1}{v_2 d_2} \quad (2A.13)$$

1 ও 2 সংখ্যা দ্বারা দুটি ভিন্ন তরলকে চিহ্নিত করা হয়েছে।

পৃষ্ঠটান মাপার জন্য এখানে স্ট্যালাগমোমিটার (Stalagmometer) ব্যবহার করা হয়। এটি মূলত একটি বাল্বযুক্ত কাচের নল যার শেষ দিকে কিছুটা অংশে কৈশিক নল আছে। বামের উভয় পাশে আয়তন নির্ণয়ের জন্য যথাক্রমে A ও B দাগ কাটা আছে। (চিত্র 8) তরলটিকে একটি রবার নলের সাহায্যে মুখ দিয়ে টেনে A দাগের উপরে তোলা হয় এবং যন্ত্রটিকে খাড়া অবস্থায় রেখে A ও B দাগের মধ্যস্থ 'V' আয়তনের তরল কৈশিক নলের মধ্য দিয়ে প্রবাহিত হওয়ার সময় বিন্দু সংখ্যা গণনা করা হয়। দেখা হয় প্রতিটি বিন্দু যাতে পূর্ণাঙ্গ আকারে তৈরী হয়। ধরা যাক 1 নং তরলের ক্ষেত্রে V আয়তনের জন্য বিন্দুর সংখ্যা n_1 এবং 2 নং তরলের ক্ষেত্রে একই আয়তনের জন্য বিন্দুর সংখ্যা n_2 । এখন 1 নং তরলের একটি বিন্দুর আয়তন হবে $v_1 = V/n_1$ । এবং 2 নং তরলের জন্য একটি বিন্দুর আয়তন $v_2 = V/n_2$ ।

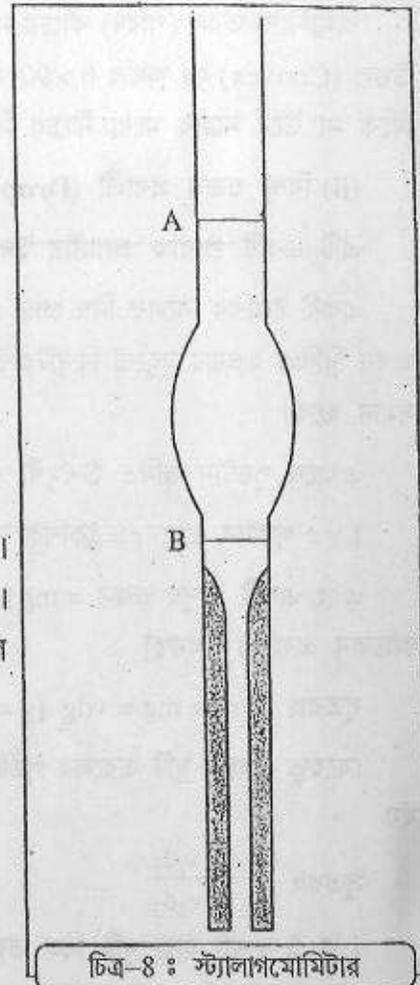
$$\text{সুতরাং } \frac{v_1}{v_2} = \frac{\frac{V}{n_1}}{\frac{V}{n_2}} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2A.14)$$

অতএব সমীকরণ (2A.13) এ বসিয়ে পাওয়া যায়

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2} \quad (2A.15)$$

$$\text{অথবা, } \gamma_1 = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2} \times \gamma_2 \quad (2A.16)$$

স্ট্যালাগমোমিটারের সাহায্যে n_1 ও n_2 গণনা করা হয়। আপেক্ষিক গুরুত্ব বোতলের সাহায্যে d_1 ও d_2 বার করা হয়। একটি নির্দেশক তরল (যেমন জল) এর পৃষ্ঠটান γ_2 জানা থাকলে প্রার্থিত তরলের পৃষ্ঠটান γ_1 গণনা করা যায়।



2A.10 পৃষ্ঠটানের উপর উষ্ণতার প্রভাব (Influence of temperature on Surface tension) :

উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে সংগে তরলের অণুগুলির আন্তঃআণবিক আকর্ষণ কমে এবং গতিশক্তি বৃদ্ধি পায়। ফলে তরলের পৃষ্ঠটানও কমেতে থাকে। ক্রান্তীয় উষ্ণতায় তরল ও বাষ্পের বিভেদ তলটি বিলুপ্ত হয়। ফলে ঐ উষ্ণতায় পৃষ্ঠটানও বিলুপ্ত হবে।

ধরা যাক কোন তরলের মোলার আয়তন MV ; যেখানে V = আপেক্ষিক আয়তন বা এক গ্রামের আয়তন এবং M = আণবিক ওজন। এক মোলার তরল যদি গোলকের আকারে থাকে এবং তার ব্যাসার্ধ যদি R হয় তবে

$$\text{এক মোলার তরলের মোট আয়তন } MV = \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$\text{এবং উহার পৃষ্ঠদেশের ক্ষেত্রফল } S = 4\pi R^2$$

$$\therefore S = 4\pi \times \left(\frac{MV}{4/3\pi} \right)^{2/3} = k_1 (MV)^{2/3} \quad (2A.17)$$

এবং ক্ষেত্রফল \times পৃষ্ঠটান = পৃষ্ঠশক্তি = $k_1 \gamma (MV)^{2/3}$ উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে পৃষ্ঠটান কমেতে থাকে। ইয়েটভস (Eötvos) প্রস্তাব দেন, মোলার পৃষ্ঠশক্তি এবং উষ্ণতার মধ্যে একটি সরলরৈখিক সম্পর্ক বর্তমান যার নতি দেখা যায় ঋণাত্মক। ইয়েটভসের সমীকরণটি হল

$$k_1 \gamma (MV)^{2/3} = -k_2 t + C_1 \quad (\text{ধ্রুবক})$$

$$\text{অথবা } \gamma (MV)^{2/3} = -kt + C \quad (\text{ধ্রুবক}) \quad (2A.18)$$

ক্রান্তীয় উষ্ণতায় $\gamma = 0$, $\therefore C = +kt_c$ যেখানে t_c = ক্রান্তীয় উষ্ণতা

সুতরাং $\gamma (MV)^{2/3} = k(t_c - t)$; k = ইয়েটভস ধ্রুবক

পরবর্তী কালে র্যামজে এবং শীল্ডের (Ramsay and Shield) পরীক্ষালব্ধ ফল অনুযায়ী সমীকরণটি লেখা যায়।

$$\gamma (MV)^{2/3} = k(T_c - t - 6) \quad (2A.19)$$

অর্থাৎ ক্রান্তীক উষ্ণতায় পৌছবার ছয় ডিগ্রী পূর্বেই পৃষ্ঠটানের বিলোপ ঘটে। বাস্তবিক ক্রান্তীক উষ্ণতার কয়েক ডিগ্রী नीচেই তরলের বিভেদতল অদৃশ্য হয়।

k এর মান সাধারণ তরলের ক্ষেত্রে 2-1 পাওয়া যায়। তরলের অণুগুলি সংযোজিত (associated) হলে k এর মান 2-1 এর থেকে ভিন্ন হয়।

বিভিন্ন তরলের পৃষ্ঠটান (ডাইন/সে.মি.) 20°C উষ্ণতায়—

| তরল | γ | তরল | γ |
|----------------------|----------|------------------|----------|
| জল | 72.8 | মিথাইল অ্যালকোহল | 22.6 |
| বেনজিন | 28.9 | ইথাইল অ্যালকোহল | 22.6 |
| টলুইন | 28.4 | প্রিসারল | 65.2 |
| অ্যাসেটিক অ্যাসিড | 27.6 | ইথাইল অ্যাসিটেট | 23.9 |
| কার্বনটেট্রাক্লোরাইড | 26.8 | ক্রোরোফর্ম | 27.1 |
| অ্যাসিটোন | 23.7 | নাইট্রোবেঞ্জিন | 41.8 |
| ক্রোরোবেঞ্জিন | 33.2 | n-হেক্সেন | 22.6 |

2A.11 সান্দ্রতা (Viscosity) :

ইতিপূর্বে পদার্থের গ্যাসীয় অবস্থার (1A) এককে (1A-20) পরিচ্ছেদে সান্দ্রতা সম্পর্কে আলোচনা করা হয়েছে। এখানে প্রধান অংশসমূহ উল্লেখ করা হল।

সান্দ্রতা প্রবাহী পদার্থ অর্থাৎ তরল ও গ্যাসের বিশেষ ধর্ম যেখানে কৃন্তন বলের ক্রিয়া লক্ষ্য করা যায়। প্রবাহমান তরল বা গ্যাস অনেকগুলি স্তরে প্রবাহিত হয়। যে বস্তুর উপর দিয়ে প্রবাহিত হয় তার সংশ্লিষ্ট স্তরের গতিবেগ সবচেয়ে কম। কঠিন তলের থেকে দূরত্ব বৃদ্ধির সংগে গতিবেগ বর্ধিত হতে থাকে যতক্ষণ না সর্বোচ্চ বেগে পৌছায়। ফলে গতিবেগের একটি ক্রমমাত্রা বা নতি $\frac{dv}{dz}$ তৈরী হয়।

স্তরগুলি পাশাপাশি থাকে এবং দুটি স্তরের মধ্যে মশ্বর স্তর এবং স্রুততর স্তরের মধ্যে ঘর্ষণজনিত কৃন্তন বলের প্রভাবে তাদের আপেক্ষিক বেগ কমে যায়। এই বলের প্রকৃতি স্পার্শক (Tangential)।

স্পর্শক বল দুটি স্তরের স্পর্শ তলে ক্রিয়া করে। মূলতঃ স্তরে এর ক্রিয়া গতির বিপরীতে এবং স্তরের তলে গতি অভিমুখে হয়।

স্পর্শক বলের (Tangential force) মান

(i) স্পর্শতলের ক্ষেত্রফল (A) এবং (ii) বেগের নতি বা স্তরের দূরত্বের সংগে বেগের পরিবর্তনের হারের $\left(\frac{dv}{dz}\right)$ উপর নির্ভর করে। সাদ্রতা স্পর্শক বলের উপর নির্ভর করে।

তরলের ক্ষেত্রে স্পর্শক বল অথবা সাদ্রতা তরলের সংসক্তি (cohesive) ও আসঞ্জন (adhesive) বলের থেকে সৃষ্টি হয়। অন্যদিকে গ্যাসের ক্ষেত্রে সাদ্রতার কারণ উভয় স্তরের অণুগুলির ভর বেগের বিনিময়ের হারের উপর নির্ভর করে।

ফলে তরলের সাদ্রতা তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে কমে যায় এবং তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে গ্যাসের সাদ্রতা বৃদ্ধি পায়।

তরলের সাদ্রতা মলের প্রবেশপথ এবং নির্গমন পথের চাপের পার্থক্যের উপর নির্ভর করে। গ্যাসের সাদ্রতা ঘনত্বের উপর নির্ভর করে।

সাদ্রতা নির্ণয়ের জন্য তরলের প্রবাহ শান্ত বা ধারাবাহিক হওয়া প্রয়োজন যাতে বিভিন্ন স্তরের মধ্যে সর্বদা একই অবস্থা বজায় থাকে।

সাদ্রতা গুণাঙ্ক η নিউটনের সূত্র

ধারাবাহিক ও স্তরিত প্রবাহের ক্ষেত্রে পাশাপাশি অবস্থিত দুটি তরল স্তরের মধ্যে ক্রিয়াশীল স্পর্শক বল (Tangential force) F, স্পর্শতলের ক্ষেত্রফল A এবং বেগের নতি $\left(\frac{dv}{dz}\right)$ এর সমানুপাতিক হয়। একে নিউটনের সাদ্রতা সূত্র বলে। অর্থাৎ

$$F \propto A \cdot \frac{dv}{dz} \text{ বা } F = \eta A \cdot \frac{dv}{dz} \quad (2A.20)$$

η কে সাদ্রতা গুণাঙ্ক বলে। যখন $A = 1$, $\frac{dv}{dz} = 1$

$$\text{এক্ষেত্রে } F = \eta \quad (2A.21)$$

স্পর্শক বল এখানে কৃন্তন বল হওয়ায় গতির বিপরীতে কাজ করে এবং অনেকক্ষেত্রে ঋণাত্মক চিহ্ন দিয়ে প্রকাশ করা হয়।

“বেগের একক নতিমাত্রায় বর্তমান তরলের দুটি স্তরের একক বর্গক্ষেত্রের মধ্যে ক্রিয়াশীল স্পর্শক বলকে তরলের সান্দ্রতা গুণাঙ্ক বা সংক্ষেপে সান্দ্রতা বলে।

η এর মাত্রা :

$$\text{সান্দ্রতা গুণাঙ্ক } \eta = \frac{\text{স্পর্শক বল}}{\text{ক্ষেত্রফল} \times \text{বেগের নতি}}$$

$$\text{অথবা } \eta = \frac{[F]}{[A][dv/dz]} = \frac{MLT^{-2}}{L^2 \cdot \frac{LT^{-1}}{L}} = ML^{-1} T^{-1}$$

সি.জি.এস. পদ্ধতিতে η এর একক গ্রাম সেন্টি^{-১} সেকেন্ড^{-১}

অথবা ডাইন-সেকেন্ড/বর্গসেন্টি বা পয়েজ (Poise) এককে প্রকাশ করা হয়।

S.I. পদ্ধতিতে η এর একক N.S/m²।

নিউটনীয় এবং অ-নিউটনীয় তরল :

সে সব তরল সান্দ্রতা সম্পর্কিত নিউটনের সূত্রটি মেনে চলে তাকে নিউটনীয় তরল বলে। অন্যথা হলে তরলকে অ-নিউটনীয় তরল বলে যেমন অসমসত্ত্ব দ্রবণ, কলয়ডিয় দ্রবণ, রক্ত, রং ইত্যাদি অ-নিউটনীয় দ্রবণ।

2A.12 তরলের সান্দ্রতা নির্ণয় (Determination of Viscosity of liquids) :

(1) পয়েজুলের সমীকরণের সাহায্যে—অস্টওয়াল্ড প্রণালী :—

এই প্রণালীতে দুটি তরলের সান্দ্রতা গুণাঙ্কের মধ্যে তুলনা করা হয়। একটি তরলের সান্দ্রতা জানা থাকলে অপরটির সান্দ্রতা নির্ণয় সম্ভব হয়। এটি একটি আপেক্ষিক পদ্ধতি।

পয়েজুলের (Poiseuille) সমীকরণটি হল

$$v = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2)}{8\eta l} \quad (2A.22)$$

v = নল থেকে প্রতি সেকেন্ডে প্রবাহিত তরলের আয়তন। ধরা যাক নলের দুই দিকে প্রবাহিত তরলের চাপের পার্থক্য $(P_1 - P_2) = P$ এবং t সেকেন্ড সময়ে প্রবাহিত তরলের আয়তন

$$V = v \times t = \frac{\pi r^4 P t}{8 \eta l} \quad (2A.23)$$

যেখানে নলের দৈর্ঘ্য = l এবং ব্যাসার্ধ = r

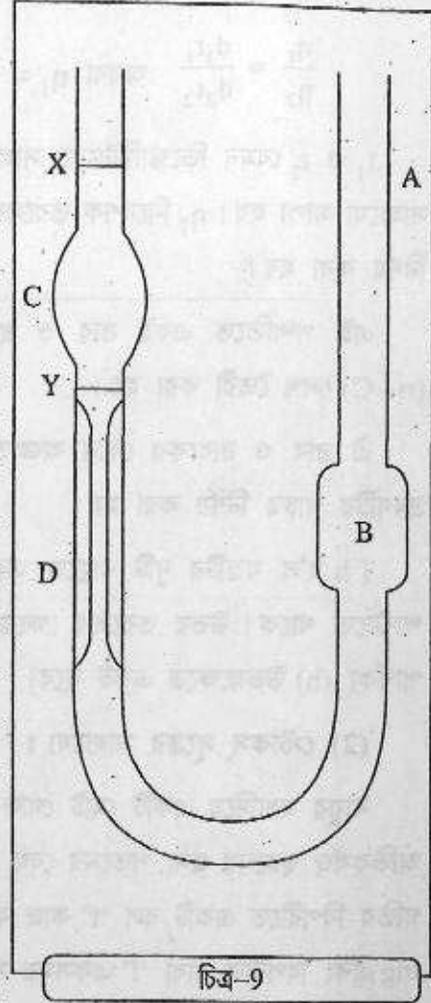
যেহেতু r এর মান নির্ণয় করা কষ্ট সাধ্য আপেক্ষিক পদ্ধতি অনুসরণ করা হয়।

এখন তরল পূর্ণ নলটি খাড়া অবস্থায় রাখলে (অষ্টওয়াল্ড ভিস্কোমিটারের কৈশিক নলের ক্ষেত্রে) P হবে উদস্থিতি চাপের সমান। এবং $P = h d g$ যেখানে $d =$ তরলের ঘনত্ব এবং $h =$ দুটি তরলপৃষ্ঠের পার্থক্য। $g =$ অভিকর্ষজ ত্বরণ।

সুতরাং (2A.23) সমীকরণটিকে লেখা যায়

$$\eta = \frac{\pi r^4 t h d g}{8 V l} \quad (2A.24)$$

তরলের সান্দ্রতামাপক যন্ত্র হিসাবে অষ্টওয়াল্ড ভিস্কোমিটার ব্যবহার করা হয় (চিত্র নং 9)। এটি কাচ নির্মিত U আকৃতির নল। চিত্রানুযায়ী ডানদিকের নলটি (A) অপেক্ষাকৃত প্রশস্ত যার নীচের দিকে একটি কুণ্ড B আছে। এবং বামদিকের নলের উপরের দিকে একটি অপেক্ষাকৃত ছোট কুণ্ড C থাকে। কুণ্ডের উপরে ও নীচে দুটি দাগ X ও Y থাকে এবং Y দাগের নীচে নলে কিছুটা অংশ (D) কৈশিক থাকে। ভিস্কোমিটারটিকে ভালভাবে পরিষ্কার করে ডানদিকের প্রশস্ত বাহুতে নির্দিষ্ট আয়তনের (15-20cc) প্রথম তরলটি নেওয়া হয়। বাঁদিকের নলে রবার নল যুক্ত করে মুখ দিয়ে টেনে তরলটি X চিহ্নের উপর পর্যন্ত তুলে ছেড়ে দেওয়া হয়। ভিস্কোমিটারটি খাড়া অবস্থায় রেখে X → Y দাগ পর্যন্ত (V আয়তন) প্রবাহিত হতে তরলের যে সময় (t_1) লাগে একটি বিরাম ঘড়ির (Stop watch) সাহায্যে তা দেখা হয়। দ্বিতীয় তরলের ক্ষেত্রেও একই আয়তনের (15-20cc) তরল একই ভাবে X → Y দাগ (V আয়তন) অতিক্রম করতে কত সময় (t_2) নেয় দেখা হয়।



একই ভিস্কোমিটারে উভয় তরলের সান্দ্রতা নির্ণয় করার জন্য r, l, V অপরিবর্তিত থাকে। এবং প্রতিবার একই আয়তনের তরল নিয়ে কাজ করলে h এক থাকবে।

প্রথম ও দ্বিতীয় তরলের সান্দ্রতা গুণাংক যথাক্রমে

$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 t_1 h d_1 g}{8 V l} \quad \text{এবং} \quad \eta_2 = \frac{\pi r^4 t_2 h d_2 g}{8 V l}$$

\therefore দুটি তরলের সান্দ্রতা গুণাংকের অনুপাত

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \quad \text{অথবা} \quad \eta_1 = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \times \eta_2 \quad (2A.25)$$

t_1 ও t_2 যেমন ভিস্কোমিটারের সাহায্যে মাপা হয়। তেমনি d_1 ও d_2 আপেক্ষিক গুরুত্ব বোতলের সাহায্যে মাপা হয়। η_2 নির্দেশক তরলের (নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় জলের সান্দ্রতা) মান বসিয়ে η_1 এর মান নির্ণয় করা হয়।

এই পদ্ধতিতে একই দ্রাব ও দ্রাবকের কয়েকটি জ্ঞাত দ্রবণের সান্দ্রতা নির্ণয় করে প্রমাণ ($\eta-C$) লেখ তৈরী করা হয়।

ঐ দ্রাব ও দ্রাবকের কোন অজ্ঞাতমাত্রার দ্রবণের সান্দ্রতা নির্ণয় করে ঐ লেখতে মান বসিয়ে দ্রবণটির গাঢ়তা নির্ণয় করা হয়।

[h হ'ল যন্ত্রটির দুটি বাহুতে তরলের উপরিতলের পার্থক্য। পরীক্ষা চলাকালীন এই উচ্চতা পাল্টাতে থাকে। উভয় তরলের ক্ষেত্রে আয়তন একই নেওয়ার ফলে প্রাথমিক ও অন্তিম উচ্চতার পার্থক্য (h) উভয়ক্ষেত্রে একই হবে।

(2) স্টোকস সূত্রের সাহায্যে :

বায়ুর মধ্যদিয়ে একটি ছোট গোলক উপর থেকে ছেড়ে দিলে নীচের দিকে পড়তে থাকে এবং অভিকর্ষজ ত্বরণের জন্য পতনের বেগ ক্রমশ বৃদ্ধি পায়। কিন্তু তরলের ক্ষেত্রে সান্দ্রতার কারণে বস্তুর গতির বিপরীতে একটি বল 'f' কাজ করে। বস্তুর বেগ বাড়ার সঙ্গে বাধা 'f' ও বাড়ে। বস্তুর ওজন mg এবং বিপরীত বাধা 'f' একসময় সমতাপ্রাপ্ত হয় অর্থাৎ $mg = f$ হয়। তখন বস্তুটি একটি নির্দিষ্ট গতিতে পড়তে থাকে। এই বেগকে সীমান্ত বেগ (u) বলে।

স্টোকস্ প্রমাণ করেন যে স্থির তরলে নীচের দিকে পতনশীল গোলকটির উপর মন্দন সৃষ্টিকারী বিপরীত বল 'f' তরলের সান্দ্রতা η , গোলকের ব্যাসার্ধ r , এবং সীমান্ত বেগ বা গতির হার u এর উপর নির্ভর করে।

$$\text{সূত্রাং } f = 6\pi r\eta u$$

$$\begin{aligned} \text{অন্য দিকে পোলকের ওজন } w &= mg = V(d - d_1)g \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3 (d - d_1)g \end{aligned}$$

d = গোলকের ঘনত্ব, d_1 = তরলের ঘনত্ব, V = গোলকের আয়তন

$$\therefore 6\pi r\eta u = \frac{4}{3}\pi r^3 (d - d_1)g$$

$$\text{অথবা } \eta = \frac{2r^2(d - d_1)g}{9u} \quad (2A.26)$$

খুব ছোট ছোট লোহার বল তরলের মধ্য দিয়ে নীচে পড়ার সময় প্রতিক্ষেত্রে গতিবেগ u মাপা হয়। এই সমীকরণে বিভিন্ন মান বসিয়ে η নির্ণয় করা হয়।

2A.13 সান্দ্রতার উপর তাপমাত্রার প্রভাব:

ইতিপূর্বে আমরা দেখেছি উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে গ্যাসের সান্দ্রতা বৃদ্ধি পায়। এবং গ্যাসের সান্দ্রতা উষ্ণতার বর্গমূলের সংগে সমানুপাতিক। কিন্তু তরলের সান্দ্রতা উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে কমে। দেখা গেছে যে তরলের ক্ষেত্রে প্রতি ডিগ্রী উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য সান্দ্রতার মান 2% কমে। এর কারণ হিসাবে বলা হয় তাপমাত্রা বাড়লে তরলের অণুর সংসক্তি ও আসঞ্জন বল কমে যায়।

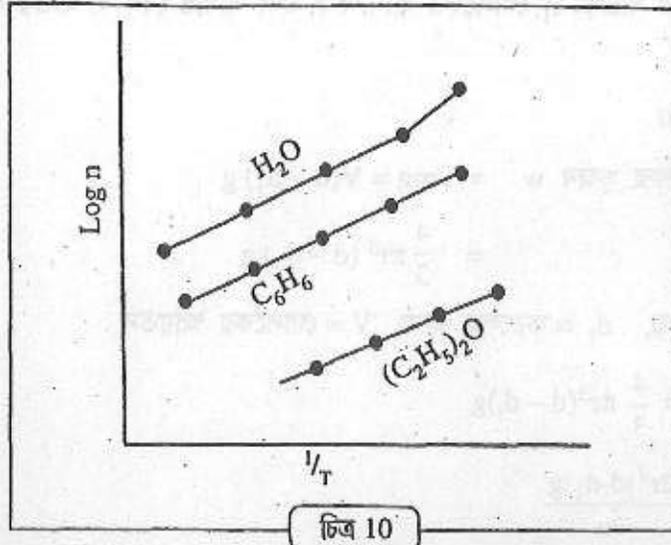
আরহেনিয়াস ও গুজম্যান (S. Arrhenius and J. de. Guzman) তরলের সান্দ্রতা গুণাংকের সংগে তাপমাত্রার সম্পর্কটি স্থির করেন

$$\eta = A e^{E/RT} \quad (2A.27)$$

$$\text{অথবা } \log \eta = \frac{B}{T} + C \quad (2A.28)$$

যেখানে A ও E অথবা B ও C তরল বিশেষের ধ্রুবক

$\log \eta$ কে $\frac{1}{T}$ এর সাপেক্ষে অঙ্কন করলে একটি সরল রেখা পাওয়া যায়। (চিত্র 10)



চিত্র 10

প্রবাহিতা (Fluidity) (θ) : সান্দ্রতা গুণাঙ্কের অন্বোন্যককে (reciprocal) প্রবাহিতা বা প্রবাহমানতা বলে অর্থাৎ $\theta = \frac{1}{\eta}$

2A.14 প্রতিসরণাঙ্ক (Refractive index) :

আলোক রশ্মি যখন এক মাধ্যম থেকে অন্যমাধ্যমে প্রবেশ করে তখন তার দিক পরিবর্তন ঘটে। এই দিক পরিবর্তনকে 'প্রতিসরণ' (refraction) বলে। যদি কোন রশ্মি বায়ু বা শূন্য মাধ্যম থেকে অপেক্ষাকৃত ঘন মাধ্যমে (তরল বা কঠিন) প্রবেশ করে এবং i ও r যথাক্রমে আপতন কোণ (angle of incidence) এবং প্রতিসরণ কোণ (angle of refraction) হয় তবে ঐ মাধ্যমে সূচক বা প্রতিসরণাঙ্ক (refractive index) n হবে নিম্নলিখিত অনুপাত।

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} \quad (2A.29)$$

n এর মান আলোর তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের উপর নির্ভর করে। বিভিন্ন আলোর প্রতিসরণাঙ্ক বিভিন্ন। তুলনামূলক আলোচনার ক্ষেত্রে সাধারণতঃ সোডিয়াম ডি রেখা (Na-D line) আলোক রশ্মি রূপে ব্যবহার করা হয়।

2A.15 মোলার প্রতিসরণ (Molar refraction) :

H.A. Lorentz (1880) এবং L.V. Lorentz (1880) বৈজ্ঞানিকদ্বয় স্বতন্ত্রভাবে মাধ্যমের প্রতিসরণাঙ্ক (n) এর সংগে ঘনত্বের (d) নিম্নলিখিত সম্পর্কের সমীকরণটি প্রকাশ করেন।

$$R_s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{1}{d} \right) \quad (2A.30)$$

R_s কে মাধ্যমের আপেক্ষিক প্রতিসরণ বলা হয়।

এই সমীকরণকে উভয়দিকে আণবিক গুরুত্ব M দিয়ে গুণ করে পাওয়া যায়।

$$R_s \times M = R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{M}{d} \right) \quad (2A.31)$$

n যেহেতু একটি অণুপাত (প্রকৃত পক্ষে গতিবেগের অণুপাত) সুতরাং সংখ্যা মাত্র। অতএব R_M এর একক মোলার আয়তনের একক হবে। সাধারণতঃ R_M এর একক সি.সি./মোল ধরা হয়। প্রতিসরণাঙ্ক সূচক n এর মান ইমারসন রিফ্র্যাক্টোমিটার (immersion refractometer) এর সাহায্যে নির্ণয় করা যায়। মোলার প্রতিসরণ সংযোজী (additive) এবং সংগঠনী (constitutive) ধর্ম মেনে চলে।

মোলার প্রতিসরণের সংযোজী ধর্ম থাকার জন্য বিভিন্ন যৌগের পরীক্ষালব্ধ মানের মধ্যে যোগ ও বিয়োগ পদ্ধতির মাধ্যমে বিভিন্ন পরমাণুর প্রতিসরণ তুল্যাঙ্ক নির্ণয় করা যায়। এবং বিপরীতে পরমাণুর প্রতিসরণ তুল্যাঙ্কের যোগফল থেকে কোন যৌগের অণুর প্রতিসরণ তুল্যাঙ্ক গণনা করা যায় এবং গণনাকৃত মানের সংগে পরীক্ষালব্ধ মান এক হতে দেখা যায়। একইভাবে সংগঠনী ধর্ম থাকার জন্য দ্বিযোজী বন্ধন ও ত্রিযোজী বন্ধন এর জন্য আলাদা প্রতিসরণ তুল্যাঙ্কের মান পাওয়া যায়।

নিম্নতালিকায় কয়েকটি প্রতিসরণতুল্যাঙ্কের মান দেওয়া হল।

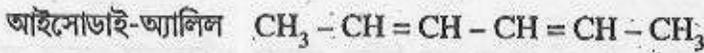
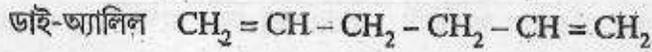
তালিকা - Na-D রেখার জন্য প্রতিসরণ তুল্যাঙ্ক

| | | | |
|------------------------|------|---------------|-------|
| কার্বন | 2.42 | ক্লোরিন | 5.97 |
| হাইড্রোজেন | 1.10 | ব্রোমিন | 8.87 |
| অক্সিজেন (কার্বনিল) | 2.21 | আয়োডিন | 13.90 |
| অক্সিজেন (ইথার) | 1.64 | দ্বিযোজীবন্ধন | 1.73 |
| অক্সিজেন (হাইড্রক্সিল) | 1.53 | ত্রিযোজীবন্ধন | 2.40 |

উদাহরণ :

(1) C ও H পরমাণুর R_M এর মান যথাক্রমে 2.418 ও 1.10, এক-বন্ধনী দ্বারা যুক্ত একটি O পরমাণুর R_M এর মান 1.525। সুতরাং CH_3OH এর গণনাকৃত মান হবে $R_M = 2.418 + 3 \times 1.1 + 1.525 + 1.1 = 8.343$ সি.সি./মোল। এই মান (2A.31) সমীকরণ থেকে পরীক্ষালব্ধ 'n' ও d এর মান বসিয়ে পাওয়া ফলের সংগে সামঞ্জস্যপূর্ণ। সরল অণুর ক্ষেত্রে দুটি মানের মধ্যে মিল পাওয়া যায়।

(2) মুক্তশৃঙ্খল দ্বিবন্ধন যুক্ত অণুর ক্ষেত্রে যেমন ডাই-অ্যালিল অণুর মোলার প্রতিসরণের পরীক্ষালব্ধ মান এবং গণনাকৃত মান এক (28.78 সিসি/মোল) হলেও আইসো ডাই-অ্যালিল অণুর পরীক্ষালব্ধ মান (29.87) সিসি/মোল গণনাকৃত মান (28.78 সিসি/মোল) অপেক্ষা বেশী। এর কারণ হিসাবে বলা যায় Conjugated double bond যুক্ত মুক্ত শৃঙ্খল যৌগের ক্ষেত্রে এধরণের বৃদ্ধি দেখা যায়। এই ঘটনাকে Optical exaltation বলে। বেঞ্জিন বলয়ে Conjugated দ্বিবন্ধন থাকলেও সেখানে মানের কোন পরিবর্তন হয় না।

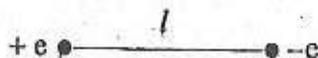


2A.16 দ্বিমেরু ভ্রামক (Dipole moment) :

অণুগুলি ধনাত্মক নিউক্লিয়াস সমূহ এবং ঋণাত্মক ইলেকট্রন কণা দ্বারা গঠিত। ধনাত্মক কণাগুলির ক্রিয়াকেন্দ্র বা ভরকেন্দ্র এবং ঋণাত্মক কণা (ইলেকট্রন) গুলির ক্রিয়াকেন্দ্র অণুর অভ্যন্তরে একই স্থানে অবস্থান করতে পারে অথবা নাও করতে পারে। ধনাত্মক ক্রিয়াকেন্দ্র এবং ঋণাত্মক ক্রিয়াকেন্দ্র একই স্থানে অবস্থান করলে অণুটিকে অধুবীয় (non-polar) অণু বলে। যে সব অণুর ক্ষেত্রে তড়িৎ আধান কেন্দ্র দুটি একস্থানে অবস্থান করে না তাদের ধুবীয় (polar) অণু বলে। অধুবীয় অণুর উদাহরণ H_2 , Cl_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 ইত্যাদি। এবং ধুবীয় অণুর উদাহরণ HCl , H_2O , NH_3 ইত্যাদি।

অণুগুলি মোটের উপর তড়িৎ নিরপেক্ষ। সুতরাং ধুবীয় অণুর ধনাত্মক তড়িতাধান $+e$ হলে ঋণাত্মক তড়িতাধান হবে $-e$ । উভয়ের ব্যবধান l হলে একটি তড়িৎ ভ্রামকের (electric moment) সৃষ্টি হয়, একে দ্বিমেরু ভ্রামক (dipole moment) বলে যার মান

$$\mu = \text{তড়িতাধান} \times \text{ব্যবধান} = e \times l \quad (2A.32)$$



দ্বিমেরু ভ্রামক একটি ভেক্টর রাশি, এর মান ও দিক উভয়ই আছে। প্রতিটি মেরুর তড়িতাধান যদি একটি হিলেকট্রনের তড়িতাধান $= 4.8 \times 10^{-10}$ ই.এস.ইউ এর

সমান এবং ব্যবধান 1 অ্যাংস্ট্রম $= 1 \times 10^{-8}$ সে.মি. হয়

$$\begin{aligned} \text{তবে দ্বিমেরু ভ্রামক } \mu &= 4.8 \times 10^{-10} \times 10^{-8} \text{ ই.এস.ইউ. -সে.মি.} \\ &= 4.8 \text{ ডিবাই (Debye)} \end{aligned} \quad (2A.33)$$

যেখানে 1 ডিবাই (D) $= 10^{-18}$ ই.এস.ইউ. -সে.মি. ধরা হয়।

বিজ্ঞানী ডিবাই এর নামানুসারে দ্বিমেরু ভ্রামক (Dipole moment) এর একক হল ডিবাই (D).

অধুবীয় অণুর ক্ষেত্রে $l = 0$ সুতরাং $\mu = 0$

অধুবীয় অণুগুলির দ্বিমেরু ভ্রামক থাকে না। কিন্তু শক্তিশালী তড়িৎ ক্ষেত্রের মধ্যে রাখলে অণুগুলির দুটি ভিন্নধর্মী তড়িতাধান সাময়িকভাবে বিচ্ছিন্ন হয় এবং পরস্পরের মধ্যে দূরত্ব তৈরী হওয়ার ফলে আবিষ্ট দ্বিমেরু ভ্রামকের (induced dipole moment) এর সৃষ্টি হয়। এই ঘটনাকে ধ্রুবণ (Polarisation) বলে।

আবিষ্ট দ্বিমেরু ভ্রামককে লেখা যায়

$$\mu_i = \alpha F \text{ যেখানে} \quad (2A.16.3)$$

α = অণুর ধ্রুবণ ক্ষমতা (Polarisability)

এবং F = তড়িৎ ক্ষেত্রের শক্তি (Electric field strength)।

যখন $F = 1$, $\mu_i = \alpha$ অর্থাৎ একক শক্তির তড়িৎ ক্ষেত্রে দ্বিমেরু ভ্রামক এবং ধ্রুবণ ক্ষমতার মান সমান।

সাধারণভাবে কোণ পদার্থের দ্বিমেরু বলতে স্থায়ী দ্বিমেরু ভ্রামকই বোঝায়। যেমন HCl। একটি হাইড্রোজেন পরমাণু এবং একটি ক্লোরিন পরমাণু সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ কিন্তু দুটি পরমাণুর ইলেকট্রন আকর্ষণ করার ক্ষমতা ভিন্ন। ফলে তীব্রতর তড়িৎ-ঋণাত্মক পরমাণু (Cl) অপেক্ষাকৃত মৃদু তড়িৎ ঋণাত্মক পরমাণু এক্ষেত্রে হাইড্রোজেন অপেক্ষা বন্ধনকৃত ইলেকট্রন যুগলকে নিজের দিকে বেশী আকর্ষণ করে। ফলে ক্লোরাইড পরমাণুর উপর সামান্য বেশী ঋণাত্মক আধান (δ^-) যুক্ত হয় এবং অন্য পরমাণু হাইড্রোজেনের উপর সমপরিমাণ ধনাত্মক তড়িৎ আধান (δ^+) জমা হয়। ফলে নিয়ম অনুযায়ী ধনাত্মক মেরু H-পরমাণু থেকে ঋণাত্মক মেরু Cl-পরমাণুর দিকে দ্বিমেরু ভ্রামকের

একটি বন্ধনীর দুই দিকে দুটি বিপরীত তড়িৎ আধানযুক্ত পরমাণু দ্বারা যে দ্বিমেরু ভ্রামক সৃষ্টি হয় তাকে বন্ধন ভ্রামকও বলে।

সমেরু বা ধ্রুবীয় অণুর ক্ষেত্রে স্থায়ী দ্বিমেরু থাকায় দুটি অণুর বিপরীত মেরুর মধ্যে আকর্ষণ থেকে যায়। ফলে তরল যৌগে যেমন জল, অ্যাসেটিক অ্যাসিড প্রভৃতিতে সংযোজন প্রবণতা সৃষ্টি হয়। এবং অণুগুলির মধ্যে সংগুণন (association) প্রভৃতি গুণাবলী দেখা যায়।

2A.17 দ্বিমেরুভ্রামক ও আণবিক গঠন :

দ্বিমেরু ভ্রামকের মান থেকে একটি অণুর আণবিক গঠন এবং অণুটির প্রতিসমতা (symmetry) সম্পর্কে বিভিন্ন তথ্য জানা সম্ভব।

H_2 , N_2 , Cl_2 ইত্যাদি অণুর দ্বিমেরু ভ্রামক শূন্য কারণ বন্ধনকারী ইলেকট্রন যুগল পরমাণু দ্বয়ের ঠিক মধ্যস্থানে আছে এবং ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আধানকেন্দ্র দুটি একই স্থানে অবস্থান করে। অন্যদিকে CO_2 অণুর ক্ষেত্রে C-O বন্ধন ভ্রামকের একটি মান থাকা সত্ত্বেও CO_2 অণুটি অমেরু বা অধ্রুবীয়। কারণ এটি একটি প্রতিসম (Symmetric) অণু। CO_2 অণুটি সরল-রৈখিক এবং মধ্যের C পরমাণুর দুপাশে সমদূরত্বে O পরমাণু থাকার ফলে দুটি ভিন্নমুখী C-O বন্ধন ভ্রামকের মান সমান এবং মধ্যস্থ কোণ 180° হওয়ায় ভেক্টর যোগফলের মান শূন্য। CS_2 অণুটির ক্ষেত্রেও একইভাবে বলা যায় অণুটি সরলরৈখিক এবং অধ্রুবীয়।

আবার H_2O অণুর স্থায়ী দ্বিমেরু ভ্রামক আছে। কারণ দুটি H-O বন্ধনের মধ্যে কোণ 105° অর্থাৎ 180° এর কম হওয়ায় দুটি বন্ধন ভ্রামকের লব্ধিমান 1.84 অর্থাৎ অণুটি ধ্রুবীয় এবং আকৃতি ত্রিভুজের এর মত। একইভাবে SO_2 , H_2S কৌণিক হওয়ায় বন্ধন ভ্রামকের লব্ধিমান শূন্য হতে পারে না।

CH_4 এবং CCl_4 এ যথাক্রমে C-H ও C-Cl বন্ধনীর বন্ধন ভ্রামক থাকলেও কার্বন যোজ্যতার চতুস্তলকীয় বিন্যাসের কারণে চারটি বন্ধন ভ্রামকের ভেক্টর যোগফল শূন্য হবে। সুতরাং CH_4 ও CCl_4 অণু দুটি অধ্রুবীয়। বেনজিন ও ন্যাপথ্যালিন অণুগুলির বন্ধন ভ্রামকের লব্ধি মান শূন্য হওয়ার অর্থ অণুগুলি সমতলিক (Planer)।

বেনজিন নিউক্লিয়াস অধ্রুবীয় হলেও একটি Cl-মূলক দ্বারা প্রতিস্থাপনের জন্য C_6H_5Cl ধ্রুবীয় যেহেতু C-Cl এর বন্ধন ভ্রামক আছে এবং তা C-H বন্ধন ভ্রামকের থেকে আলাদা। আবার বেনজিনের দুটি H-পরমাণুর দুটি Cl-পরমাণু দ্বারা প্রতিস্থাপিত হলে o, m এবং p-ডাইক্লোরো বেঞ্জিন

তৈরী হয় যেখানে দুটি C-Cl মধ্যবর্তী কোণ যথাক্রমে 60°, 120° এবং 180° থাকে। এবং o, m এবং p-ডাইক্লোরো বেনজিন দ্বিমেরু ভ্রামকের পরিমাণ যথাক্রমে 2.6D, 1.5D এবং 0.0D। কিন্তু p-ক্লোরো-নাইট্রোবেনজিনের ক্ষেত্রে দুটি ভিন্ন মূলকের জন্য ভিন্ন বন্ধন ভ্রামক থাকায় p-অণু ধ্রুবীয়। (চিত্র-11) এ কয়েকটি অণুর আকার ও দ্বিমেরু ভ্রামক দেখান হল।

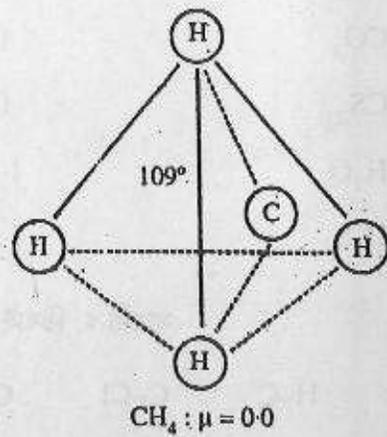
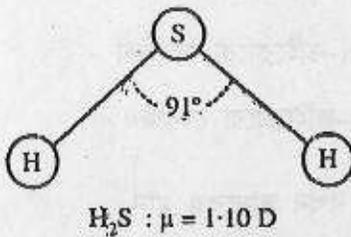
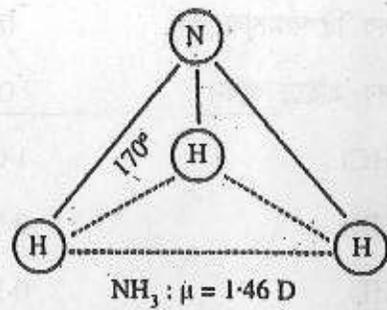
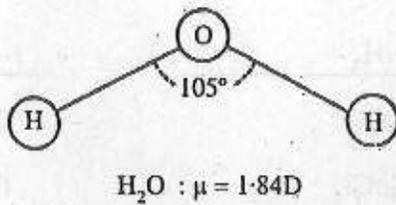
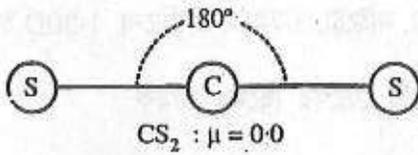
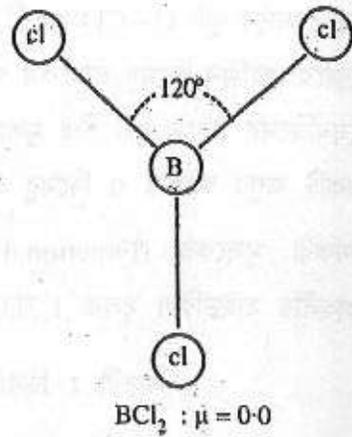
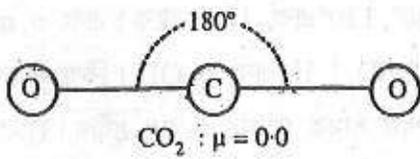
কার্যকরী মূলকের (Functional group) দ্বিমেরু ভ্রামক এর মান নির্দিষ্ট থাকে। যেমন অ্যালকোহলীয় হাইড্রক্সিল মূলক 1.7D, কিটোন 2.70D, নাইট্রো 3.74D, এ্যামিনো 1.30D ইত্যাদি।

সারণী : ডিবাই এককে কয়েকটি যৌগের দ্বিমেরু ভ্রামক

| অণু | μ | অণু | μ |
|---------------------|-------|----------------------|-------|
| সব দ্বিপরিমাণুক অণু | 0.0 | SO ₂ | 1.62 |
| সব হাইড্রোকার্বন | 0.0 | NH ₃ | 1.46 |
| HCl | 1.03 | CCl ₄ | 0.0 |
| HBr | 0.74 | SnCl ₄ | 0.0 |
| HI | 0.38 | CH ₃ Cl | 1.86 |
| CO | 0.12 | CH ₃ OH | 1.70 |
| CO ₂ | 0.0 | CH ₃ COOH | 1.74 |
| CS ₂ | 0.0 | p-ডাই ক্লোরোবেনজিন | 0.0 |
| H ₂ O | 1.84 | m-ডাইক্লোরো বেনজিন | 1.48 |
| H ₂ S | 1.10 | o-ডাইক্লোরো বেনজিন | 2.25 |

সারণী : ডিবাই এককে বিভিন্ন বন্ধন ভ্রামকের মান

| H-C | C-Cl | C-O | C=O | H-O | H-N |
|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| 0.4 | 1.5 | 0.7 | 2.3 | 1.6 | 1.3 |



চিত্র : 11 কয়েকটি অণুর আকার ও বিমেরু ভ্রামক

2A.18 সারাংশ :

- তরল $\begin{matrix} \xrightarrow{\text{বাষ্পীভবন}} \\ \xleftarrow{\text{তরলীভবন}} \end{matrix}$ বাষ্প

বাষ্পচাপ (i) তরলের উচ্চতার উপর এবং (ii) তরলের অণুগুলির মধ্যে আকর্ষণ বলের উপর নির্ভর করে।

প্রমাণ স্ফুটনাংকে তরলের বাষ্পচাপ এক অ্যাটমস্ফিয়ার (760 mm. Hg) বায়ু চাপের সমান।

বাষ্পচাপ এবং পরম উচ্চতার সম্পর্কটি লেখা যায় $\log P = \frac{A}{T} + B$, A ও B ধ্রুবক।

তরলের স্ফুটনাংক এবং ক্রান্তিক উচ্চতার মধ্যে সম্পর্ক $\frac{T_B}{T_C} = 0.67$

- কোনও তরলপৃষ্ঠে অবস্থিত একক (1 সে.মি./মিটার) দীর্ঘ একটি (কল্পিত) সরলরেখা বরাবর লম্বভাবে একই তলে যে বল ক্রিয়া করে তাকে ঐ তরলের পৃষ্ঠটান (γ) বলে।
C.G.S. পদ্ধতিতে পৃষ্ঠটানের একক ডাইন/সে.মি. এবং S.I. একক নিউটন/মিটার।
তরলপৃষ্ঠের ক্ষেত্রফল 1 বর্গ সে.মি. বৃদ্ধি করতে যে কার্য করা হয় তাকে পৃষ্ঠশক্তি বলে।
পৃষ্ঠশক্তির একক = আর্গ/বঃসে.মি. পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠশক্তির একক আলাদা কিন্তু মান এক।
- যে সব তরল কাঁচকে ভেজাতে সমর্থ হয় কৈশিক নলে তাদের স্পর্শকোণ সূক্ষ্ম হয়। তরলের উপরিতল অবতল হয় এবং তরল কৈশিকনলে পৃষ্ঠটানের জন্য একটি নির্দিষ্ট উচ্চতায় ওঠে।
এবং γ -এর মান

$$\gamma = \frac{hrdg}{2} \text{ ডাইন/সে.মি. } r = \text{নলের}$$

ব্যাসার্ধ, h = তরলের উচ্চতা এবং d তরলের ঘনত্ব।

বিন্দু ওজন পদ্ধতিতে $\gamma_1 = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2} \times \gamma_2$ যেখানে 1 = তরল এবং 2 = নির্দেশক তরল।

উচ্চতা বাড়লে পৃষ্ঠটান কমে যতক্ষণ না ক্রান্তীয় উচ্চতার নিকটে পৃষ্ঠটান বিলুপ্ত হয়। রামজে ও শীভের সমীকরণ অনুযায়ী $\gamma(MV)^{2/3} = K(t_c - t - 6)$ হয়।

- $F = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dz}$; $F = \eta$ যখন $A = 1$ এবং $\frac{dv}{dz} = 1$

“বেগের একক নতিমাত্রায় বর্তমান থাকলে তরলের দুটি স্তরের একক বর্গক্ষেত্রের মধ্যে ক্রিয়াশীল স্পর্শক বলকে তরলের সান্দ্রতা গুণাঙ্ক বা সান্দ্রতা বলে।” সান্দ্রতা তরলের গতির বিপরীতে কাজ করে।

তরলের সান্দ্রতা মাপা হয় :

- (i) পয়েজুলের সমীকরণের সাহায্যে $\eta_1 = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \times \eta_2$; $d =$ ঘনত্ব এবং $t = v$ আয়তনের জন্য নির্ধারিত সময়, 1 = তরল এবং 2 = নির্দেশক তরল।
- (ii) স্টোকস সূত্রের সাহায্যে

$$\eta = \frac{2r^2(d-d_1)g}{9u}$$

প্রত্যেকটি পদের ব্যাখ্যা পূর্বেই দেওয়া আছে।

তরলের সান্দ্রতা উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে কমে $\log \eta = \frac{B}{T} + C$, B ও C ধ্রুবক

- প্রতিসরণাঙ্ক $n = \frac{\sin i}{\sin r}$

$$\text{মোলার প্রতিসরণ } R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{M}{d} \right)$$

R_m এর একক সি.সি./মোল

মোলার প্রতিসরণ সংযোজী ও সংগঠনী উভয় ধর্ম মেনে চলে।

- দ্বিমেরু ভ্রামক :

$$\mu = c \times l ; e = \text{তড়িতাধান, } l = \text{দূরত্ব দ্বিমেরু ভ্রামকের একক ডিভাই}$$

1 ডিভাই = 10^{-18} হু. এস. ইউ. -সে. মি.

একটি ইলেকট্রনের ক্ষেত্রে $\mu = 4.8D$

দ্বিমেরু ভ্রামক থেকে কোন বস্তুর আণবিক গঠনের অনেক তথ্য জানা যায়।

2A.19 গাণিতিক উদাহরণ :

উদাহরণ 1. একটি কৈশিক নল (ব্যাস 0.021 সে.মি.) 0.8 গ্রাম/সি.সি. ঘনত্ব বিশিষ্ট তরলে নিমজ্জিত করার ফলে তরল 6.25 সে.মি. উচ্চতায় ওঠে। তরলের পৃষ্ঠটান নির্ণয় করুন।

উত্তর : আমরা জানি $\gamma = \frac{1}{2} r h d g$

এখানে $h = 6.25$ সে.মি., $d = 0.8$ গ্রাম/সি.সি.,

$$r = \frac{0.021}{2} = 0.0105 \text{ সে.মি.}$$

$$\begin{aligned} \therefore \gamma &= \frac{1}{2} \times 0.0105 \times 0.8 \times 6.25 \times 980 \text{ ডাইন/সে.মি.} \\ &= 26.75 \text{ ডাইন/সে.মি.} \end{aligned}$$

উদাহরণ 2. 0.25 সে.মি. ব্যাসার্ধযুক্ত একটি গোলাকার ধাতব বল (ঘনত্ব 1.45 গ্রাম/সি.সি.) জলের (ঘনত্ব 0.944 গ্রাম/সি.সি.) মধ্য দিয়ে 10 সে.মি. পতনের জন্য কত সময় লাগে নির্ণয় করুন। জলের উষ্ণতা 27°C এবং $n = 8.95 \times 10^{-3}$ গ্রাম/সে.মি./সে.

উত্তর : প্রয়োজনীয় সমীকরণ

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{2}{9 \times \eta} r^2 (d - d_1) g$$

$dx = 10$ সে.মি., $r = 0.25$ সে.মি. $d = 1.45$ গ্রাম/সি.সি.।

$d_1 = 0.94$ গ্রাম/সি.সি. $g = 980$ সে.মি./সেকেন্ড² এবং $\eta = 8.95 \cdot 10^{-3}$ গ্রাম/সে.মি./সে.

$$\begin{aligned} \therefore dt &= \frac{10 \times 8.95 \times 10^{-3} \times 9}{2 \times (0.25)^2 (1.45 - 0.944) \times 980} \\ &= \frac{0.0895 \times 9}{2 \times 0.0625 \times 0.506 \times 80} \\ &= 1.444 \times 10^{-3} \times 9 \text{ সেকেন্ড} \\ &= 1.30 \times 10^{-2} \text{ সেকেন্ড} \end{aligned}$$

উদাহরণ 3. একটি দ্রাবের ($M = 154$) ঘনত্ব 1.60 গ্রাম/সি.সি. এবং প্রতিসরণাঙ্ক 1.457 । ঐ দ্রাবের মোলার প্রতিসরণ কত?

উত্তর : প্রয়োজনীয় সমীকরণ

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} ; M = 154 \text{ গ্রাম, } d = 1.60 \text{ গ্রাম/সি.সি.}$$
$$n = 1.457$$

$$\therefore R_M = \frac{(1.457)^2 - 1}{(1.457)^2 + 2} \times \frac{154}{1.6} = 26.21 \text{ সি.সি./মোল}$$

উদাহরণ 4. বিশুদ্ধ জলের 25°C উষ্ণতায় আপেক্ষিক প্রতিসরণ 0.207 হলে তার প্রতিসরণাঙ্ক কত হবে? (ঘনত্ব = 0.99 গ্রাম/সি.সি.)

উত্তর : নির্ণেয় সমীকরণ

$$R_s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

$$R_s = 0.207$$

$$d = 0.99$$

$$n = ?$$

$$\therefore 0.207 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{0.99}$$

$$\begin{aligned} \text{অথবা } (n^2 - 1) &= (0.207 \times 0.99)(n^2 + 2) \\ &= 0.20493 n^2 + 2 \times 0.20493 \end{aligned}$$

$$\text{অথবা } n^2(1 - 0.20493) = 1 + 0.40986$$

$$\text{অথবা } n^2 = 1.77325$$

$$\therefore n = 1.33$$

উদাহরণ 5. HI অণুর দ্বিমেরু ভ্রামক 0.39D এবং H ও I এর পরমাণু দূরত্ব 1.62Å। HI অণুর বন্ধনীর মধ্যে শতকরা আয়ণীয় ধর্ম কত?

উত্তর : সংকেত—e আধান যুক্ত 1Å দূরত্ব সম্পন্ন একটি ইলেকট্রনের দ্বিমেরু ভ্রামক $\mu = 4.8D$ । সুতরাং যদি HI এর বন্ধন সম্পূর্ণ আয়ণীয় হত তাহলে দ্বিমেরু ভ্রামকের মান হবে $4.8 \times 1.62 = 7.8D$ ।

$$\begin{aligned} \therefore \text{HI এর শতকরা আয়ণীয় ধর্ম} &= \frac{0.39}{7.8} \times 100 \\ &= 5\% \end{aligned}$$

$$\text{শতকরা সমযোজী ধর্ম} = (100 - 5) = 95\%$$

উদাহরণ 6. একটি তরলের ঘনত্ব 1.3 গ্রাম/সিসি এবং পৃষ্ঠটান (γ) 65 ডাইন/সেমি, একটি 0.1 মি.মি. ব্যাসের কৈশিক নলে ঐ তরল কত উচ্চতায় উঠবে ($g = 980$ সেমি/সে²)?

$$\text{উত্তর : সংকেত—নির্ণেয় সমীকরণ } \gamma = \frac{1}{2} r h d g$$

$$r = \frac{0.1}{2} \text{ মি.মি.} = 0.005 \text{ সে.মি.}, \quad d = 1.3 \text{ গ্রাম/(সে.মি)}^3$$

$$\therefore h = \frac{2\gamma}{r \cdot d \cdot g} = \frac{2 \times 65}{0.05 \times 1.3 \times 980} = 20.41 \text{ সে.মি.}$$

উদাহরণ 7. কোনও পাত্রের তলায় ছোট একটি ছিদ্র আছে। পাত্রটির ছিদ্রটিকে জলের 40 cm. নীচে চেপে ধরে রাখলে ঐ ছিদ্র দিয়ে জল 40 cm. উচ্চতায় ওঠে। ছিদ্রটি ব্যাস কত? [জলের পৃষ্ঠটান 73 ডাইন/সে.মি.]

উত্তর : সংকেত—পাত্রটির ছিদ্রটি জলের 40 cm. নীচে রাখলে 40 cm. উচ্চতা পর্যন্ত জল ওঠে। ধরা যাক ছিদ্রটির ব্যাসার্ধ r অর্থাৎ ব্যাস হল $2r$ । সুতরাং কৈশিক সূত্র অনুসরণ করে পাই

$$\gamma = \frac{r h \cdot d \cdot g}{2}, \quad \gamma = 73 \text{ ডাইন/সে.মি.}, \quad h = 40 \text{ cm.}$$

$$g = 980 \text{ cm/s}^2, \quad d = 1 \text{ gm/cc.}$$

$$\text{অর্থাৎ } r = \frac{2 \times \gamma}{h \cdot d \cdot g} = \frac{2 \times 73}{40 \times 1 \times 980}$$

$$= 0.0037 \text{ cm.}$$

$$= 0.037 \text{ m.m.}$$

$$\therefore \text{ব্যাস} = 2r = 0.074 \text{ মি.মি.}$$

উদাহরণ 8. একটি ওসওয়াল্ড সাল্পতা মাপক যন্ত্রে জলের ও ইথাইল বেঞ্জিন এর প্রবাহ-সময় যথাক্রমে 59.2 সেকেন্ড এবং 46.2 সেকেন্ড। 25°C তাপমাত্রায় পরীক্ষা করা হয় এবং ঐ তাপ মাত্রায় ইথাইল বেঞ্জিনের ও জলের ঘনত্ব যথাক্রমে 0.867 গ্রাম/সিসি এবং 0.9967 গ্রাম/সিসি। জলের সাল্পতা গুণাংক (η) 0.895 সেন্টিপয়েস হলে ইথাইল বেঞ্জিনের সাল্পতা কত?

$$\text{সংকেত : } \eta_1 = \eta_{\text{water}} \times \frac{d_1 t_1}{d_{\text{water}} \times t_{\text{water}}}$$

$$= 0.895 \times \frac{0.867 \times 46.2}{0.9967 \times 59.2}$$

$$= 0.607 \text{ সেন্টি পয়েস।}$$

উদাহরণ 9. একটি গভীর পাত্রে 54 পয়েস সাল্ফতা এবং 1.8 গ্রাম/সি.সি. ঘনত্ব সম্পন্ন একটি তরলের মধ্যে 2 মি.মি. ব্যাসার্ধের কতগুলি লোহার গুলি ফেলে দেওয়া হল। কিছুদূর যাবার পর বলগুলি 1 সে.মি./সেকেন্ড সমবেগে অর্জন করল। লোহার ঘনত্ব কত ?

$$\text{উত্তর : } \eta = \frac{2r^2(d-d_1)g}{9u}$$

$$\therefore (d-d_1) = \frac{\eta \times 9u}{2r^2 \times g}$$

$$\begin{aligned} \therefore d &= \frac{54 \times 9 \times 1}{2 \times (0.2)^2 \times 980} + 1.8 \\ &= 6.1989 + 1.8 \\ &= 7.9989 \text{ গ্রাম/সি.সি.} \end{aligned}$$

উদাহরণ 10. 0.4 সে.মি. ব্যাসার্ধ যুক্ত এক বিন্দু জল 125 টি ছোট ছোট বিন্দুতে বিভক্ত হ'ল। পৃষ্ঠশক্তির বৃদ্ধি কতটা হবে ? [$\gamma_{\text{জল}} = 72$ ডাইন/সে.মি.]

উত্তর : জলের একটি ক্ষুদ্র বিন্দুর ব্যাসার্ধ r হলে

$$\frac{4}{3} \pi (0.4)^3 = \frac{4}{3} \pi r^3 \times n = \frac{4}{3} \pi r^3 \times 125$$

$$\therefore r^3 = \frac{(0.4)^3}{125} = \left(\frac{0.4}{5}\right)^3 = (0.08)^3$$

$$\therefore r = 0.08 \text{ সে.মি.}$$

$$\begin{aligned} \text{পৃষ্ঠতলে মোট ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি} &= 4\pi(0.08)^2 \times 125 - 4\pi(0.4)^2 \\ &= 4 \times 3.14 [0.0064 \times 125 - 0.16] \\ &= 4 \times 3.14 [0.80 - 0.16] \\ &= 4 \times 3.14 \times (0.64) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{পৃষ্ঠশক্তির মোট বৃদ্ধি} &= \text{ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি} \times \text{পৃষ্ঠটান} \\ &= 4 \times 3.14 \times 0.64 \times 72 \text{ ডাইন সে.মি.} \\ &= 578.76 \text{ আর্গ} \end{aligned}$$

2A.20 প্রশ্নাবলী :

I

1. তরল ও কঠিন এবং তরল ও গ্যাসের ধর্মের মিল ও অমিল কী কী ?
[পাঠের প্রস্তাবনা দেখুন]
2. (i) তরলের বাষ্পচাপ বলতে কী বোঝায় ? [2A.2 দেখুন]
(ii) তরলের বাষ্পচাপ উষ্ণতার সংগে কিভাবে পরিবর্তিত হয় ? [2A.2 দেখুন]
(iii) বাষ্পীভবনকে গভীরতমের ভিত্তিতে কীভাবে ব্যাখ্যা করা যায় ? [2A.2 দেখুন]
(iv) তরলের বাষ্পচাপ পরিমাপের একটি পদ্ধতি বর্ণনা করুন। [2A.3 দেখুন]
3. (i) তরলের পৃষ্ঠটান কাকে বলে ?
(ii) পৃষ্ঠটানের একক কী ?
(iii) পৃষ্ঠটানের উৎপত্তির কারণ কী ?
(iv) আমাদের দৈনন্দিন জীবনে পৃষ্ঠটানের প্রয়োগের দুটি উদাহরণ দিন। [2A.5 দেখুন]
4. পৃষ্ঠশক্তি বলতে কী বোঝায় ? পৃষ্ঠটান ও পৃষ্ঠশক্তির মধ্যে সম্পর্ক কী ? [2A.6 দেখুন]
5. কৈশিক উন্নয়ন পদ্ধতিতে কীভাবে তরলের পৃষ্ঠটান নির্ণয় করা হয় ? [2A.9 দেখুন]
6. পৃষ্ঠটানের উপর উষ্ণতার প্রভাব আলোচনা করুন। [2A.10 দেখুন]
7. স্পর্শকোণ কাকে বলে ? স্পর্শ কোণ 90° থেকে (ক) কম এবং (খ) বেশি হলে তরল কঠিনের সংস্পর্শে কীভাবে থাকে ছবি এঁকে দেখান। [2A.7 দেখুন]
8. সরু কৈশিক নলে জলের উন্নয়ন ও পারদের অবনয়ন হয় কেন ? [2A.9 দেখুন]
9. তরলের সান্দ্রতা ও সান্দ্রতা গুণাঙ্ক কাকে বলে ? এর একক কী ? [2A.11 দেখুন]
10. তরলের সান্দ্রতা নির্ণয়ের পয়েজুলের পদ্ধতিটি আলোচনা করুন। [2A.12 দেখুন]
সান্দ্রতা মাপার সময় দুটি তরল এক পরিমাণে না নিলে কী হবে ?
[এক্ষেত্রে h -এর মান আলাদা হবে।] [2A.12 দেখুন]
11. তরলের সান্দ্রতা কীভাবে উষ্ণতার সংগে পরিবর্তিত হয় আলোচনা করুন। [2A.13 দেখুন]
12. উচ্চ সান্দ্রতা সম্পন্ন তরলের উদ্বায়ীতা কম হবে কেন ? [সংসক্তি বেশি]

13. গ্রিসারিনের সান্দ্রতা জল অপেক্ষা বেশি কেন? [আন্তঃ আণবিক সংসক্তি বেশি]
14. কোনও তরলের মধ্য দিয়ে পতনশীল বস্তুর সীমান্ত বেগ কী-কী কারণের উপর নির্ভর করে।
(i) বস্তুর ভর (ii) বস্তুর পতনের উচ্চতা (iii) তরলের সান্দ্রতা (iv) পতনকাল এর উপর [(i), (iii)]
15. সান্দ্রতা নির্ণয়ে সান্দ্রতা-মাপককে কীভাবে রাখতে হবে? (i) অনুভূমিক রাখতে হবে। (ii) উল্লম্ব রাখতে হবে। (iii) যে কোন-কোণে খাড়া রাখলেই হবে। [(ii)]
16. তাপমাত্রার সংগে তরল ও গ্যাসের সান্দ্রতার পরিবর্তন আলোচনা করুন। [2A.11 দেখুন]
17. (a) তরলের প্রতিসরণাঙ্ক বলতে কী বোঝায়? [2A.14 দেখুন]
(b) পদার্থের মোলার প্রতিসরণ কাকে বলে? [2A.15 দেখুন]
(c) এর একক কী?
(d) এর একটি ব্যবহার উল্লেখ করুন।
18. উদাহরণ সহ সংজ্ঞা দিন।
(i) অবস্থাগত ধর্ম (ii) পরিমাণগত ধর্ম (iii) সংযোজী ধর্ম (iv) সংগঠনী ধর্ম (v) সমষ্টিগত ধর্ম।
19. ব্যাখ্যা করুন :
(i) CH_4 অধুবীয় কিন্তু CHCl_3 ধুবীয়
(ii) CO_2 এর ঘিমেরু ভ্রামক শূন্য কিন্তু জলের 1.84D।
(iii) CO_2 এবং SO_2 অণুর ঘিমেরু ভ্রামক তুলনা করুন। [2A.16 & 17]
20. নিম্নলিখিত যৌগের কোনটি ধুবীয় এবং কোনটি অধুবীয় কারণসহ লিখুন।
(i) N_2 (ii) HBr , (iii) CH_3Cl , (iv) CCl_4 , (v) m-ডাই নাইট্রোবেনজিন
(vi) p-ডাই-ক্লোরোবেনজিন। [2A.16 & 17]
21. NH_3 ও BCl_3 -র আণবিক সংকেত একই ধরণের হওয়া সত্ত্বেও NH_3 ধুবীয় কিন্তু BCl_3 অধুবীয় কেন?

উত্তর : দুটি পরমাণুর তড়িৎ ঋণাত্মকতা বিভিন্ন হওয়ায় N-H ও B-Cl উভয় বন্ধনেরই নিজ নিজ বন্ধন ভ্রামক আছে। কিন্তু BCl_3 এর তিনটি B-Cl বন্ধন সমতলিক এবং পরস্পর 120° কোণে অবস্থান করায় বন্ধন ভ্রামকগুলির লব্ধি মান শূন্য। অন্যদিকে NH_3 এর গঠন পিরামিডাকৃতি যার শীর্ষে N-পরমাণু এবং ত্রিভুজাকৃতি ভূমির তিন কোণে তিনটি

হাইড্রোজেন-পরমাণু অবস্থিত হওয়ায় বন্ধন ভ্রামকগুলির লব্ধিমান শূন্য হয় না। তাই
আণবিক সংকেত এক রকম হলেও BCl_3 অধুবীয় কিন্তু NH_3 ধুবীয়।

II

22. 10 সে.মি. একটি নলের একদিকের চাপ 1.8 অ্যাটমস্ফিয়ার ও অন্যপ্রান্তে স্বাভাবিক
বায়ুমণ্ডল চাপ। 25°C উষ্ণতায় টিউবের মধ্য দিয়ে প্রতি মিনিটে 1.20 লিটার জল প্রবাহিত
হলে ঐ নলের ব্যাসার্ধ কত? (জলের সান্দ্রতা গুণাঙ্ক 0.01 পয়েজ)।

$$\text{সংকেত : } \eta = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2) \cdot t}{8lV}$$

$$\eta = 0.01 \text{ পয়েজ} = 0.01 \text{ dynes cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$l = 10 \text{ cm. } V = 1.20 \text{ litre} = 1200 \text{ সি.সি., } t = 60 \text{ second.}$$

$$(P_1 - P_2) = (1.8 - 1) = 0.8 \text{ atm.} = 0.8 \times 1.013 \times 10^6 \text{ dynes cm}^{-2}$$

$$\text{অথবা, } r^4 = \frac{8lV \times \eta}{\pi(P_1 - P_2) \times t} = \frac{8 \times 10 \times 1200 \times 0.01}{3.14 \times 0.8 \times 1.013 \times 10^6 \times 60}$$

$$r = [0.05] \text{ c.m.}$$

23. 20°C উষ্ণতায় একটি ভিস্কোমিটারের মধ্য দিয়ে জল ও একটি তরলের প্রবাহ সময়
যথাক্রমে 2 মি. 24 সে. ও 1 মি.। জলের $\eta = 1$ সেক্টিপয়েজ 20°C উষ্ণতায় এবং ঘনত্ব
1 গ্রাম/সি.সি., তরলের ঘনত্ব 0.8 গ্রাম/সি.সি. হলে তরলের সান্দ্রতা গুণাঙ্ক কত হবে?

$$\text{সংকেত : } \eta_1 = \frac{d_1 t_1}{d_2 t_2} \times \eta_2$$

$$d_1 = 0.8 \text{ গ্রাম/সিসি}$$

$$d_2 = 1 \text{ গ্রাম/সি.সি}$$

$$t_1 = 60 \text{ সে:}$$

$$t_2 = 144 \text{ সে:}$$

$$\eta_2 = 0.01 \text{ পয়েজ}$$

24. 5×10^{-2} সে. মি. ব্যাসার্ধ যুক্ত ও 1.10 গ্রাম/সি.সি ঘনত্ব যুক্ত কোস কঠিন গোলক একটি
তরলের (ঘনত্ব 1.00 গ্রাম/সি.সি., সান্দ্রতা 1.00 পয়েজ) ভিতর দিয়ে নির্দিষ্ট গতিতে পতিত
হয়। ঐ গতির মান কত?

$$[\text{সংকেত : } u = \frac{2}{9 \times \eta} r^2 (d - d_1) g.]$$

$$r = 5 \times 10^{-2} \text{ সে.মি. } d = 1.10 \text{ গ্রাম/সি.সি গোলকের ঘনত্ব}$$

$$d_1 = 1.0 \text{ গ্রাম/সি.সি তরলে } \eta = 1.00 \text{ পয়েজ।}$$

$$g = 980 \text{ সে.মি. / [সেকেন্ড]}^2$$

25. 2 মি মি ব্যাসার্ধ বিশিষ্ট জলের একটি গোলাকার ফোঁটা বিভক্ত হয়ে 0.1 মি মি ব্যাসার্ধ বিশিষ্ট ছোট ছোট ফোঁটা উৎপন্ন হলে পৃষ্ঠটান কতটা বৃদ্ধি পাবে ?

$$[\text{সংকেত : জলের বড় ফোঁটার আয়তন } \frac{4}{3} \pi (2)^3]$$

$$\text{এবং নিয়মানুসারে } \frac{4}{3} \pi (2)^3 = \frac{4}{3} \pi (0.1)^3 \times n$$

$$\therefore \text{বর্ধিত ক্ষেত্রফল } 4\pi (0.1)^2 \times n - 4\pi (2)^2$$

$$\text{এবং বর্ধিত পৃষ্ঠশক্তি} = \text{ক্ষেত্রফল বৃদ্ধি} \times \text{পৃষ্ঠটান}$$

$$= 4\pi [(0.1)^2 \times n - (2)^2] \times 72 \text{ আর্গ}$$

26. 10 সেন্টি পয়েজ সাল্পিতা যুক্ত কোনো তরল 1.00 মি.মি. ব্যাসযুক্ত 0.1 মিটার লম্বা সরু নলের ভিতর দিয়ে প্রবাহিত হয়। প্রতি 2 মিনিটে যদি 10 সি.সি. তরল প্রবাহিত হয় তাহলে ঐ নলের দুই প্রান্তের চাপের পার্থক্য কত হবে ?

$$[\text{সংকেত : } \eta = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2) t}{8lV}]$$

$$\eta = 0.1 \text{ পয়েজ, } l = 10 \text{ সে.মি., } r = 0.05 \text{ সে.মি.}$$

$$V = 10 \text{ সি.সি. } t = 120 \text{ সেকেন্ড। } (P_1 - P_2) = ?]$$

একক 2B □ পদার্থের কঠিন অবস্থা এবং কেলাসিত অবস্থা
[Solid State of matter and its crystalline state]

গঠন

2B.1 প্রস্তাবনা

2B.2 উদ্দেশ্য

2B.3 কেলাস বিজ্ঞানের সূত্র

2B.4 স্টেনোর কেলাস কোণের স্থিরতা সূত্র

2B.5 প্রতিসাম্য সূত্র

(i) তল প্রতিসাম্য

(ii) অক্ষ প্রতিসাম্য

(iii) কেন্দ্র প্রতিসাম্য

2B.6 কেলাস জালক (জাফরী)

2B.7 একক কোষ

2B.8 মূলদ-সূচক সূত্র-কেলাসতলের নামকরণ

2B.9 সাতটি কেলাস তন্ত্র

2B.10 ব্রেভাইস জালক

2B.11 ঘনকাকার কেলাসে দুটি কেলাসতলের মধ্যবর্তী দূরত্ব

2B.12 ব্যাণের সমীকরণ

2B.13 কেলাস গঠন নির্ণয়

2B.14 ঘনকাকার কেলাসের একক কোষে গড়ে পরমাণু, অণু বা আয়নের সংখ্যা

2B.15 সোডিয়াম ক্লোরাইড, পটাসিয়াম ক্লোরাইড এবং সিজিয়াম ক্লোরাইডের গঠনাকৃতি

2B.16 কঠিনের শ্রেণী বিভাজন (বন্ধনীর ভিত্তিতে)।

(ক) আয়নীয় কেলাস

(খ) সমযোজী কেলাস

(গ) ধাতব কেলাস

(ঘ) ভ্যান্ডার ওয়ালস ধর্মীকেলাস

2B.17 কঠিন পদার্থের তাপগ্রহিতা :

(ক) ডুলং পেটিটের সূত্র

(খ) শক্তির সমবন্টন নীতির সাহায্যে ব্যাখ্যা

2B.18 প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

2B.19 সারাংশ

2B.20 গাণিতিক প্রমাণাবলী

2B.21 ছোট প্রশ্নসমূহ

2B.22 প্রশ্নাবলী (বড় প্রশ্ন)

2B.1 প্রস্তাবনা :

গ্যাসীয় ও তরল পদার্থের মত প্রবাহমানতা এবং সংনম্যতা কঠিন পদার্থের নেই। বিপরীতভাবে লা যায় কঠিনের উপাদান কণাগুলির (পরমাণু, অণু বা আয়ন) মধ্যে আন্ত-আণবিক (বা আন্তঃকণা)

বল অত্যন্ত বেশী থাকার ফলে কণাগুলি সুসংবদ্ধ। এদের সামগ্রিক স্থানান্তকরণ সম্ভব হয় না কেবল গড় অবস্থানের সাপেক্ষে কণাগুলি মৃদু কম্পনে অভ্যস্ত থাকে। ফলে কঠিন পদার্থের বৈশিষ্ট্য হল এর নির্দিষ্ট আয়তন এবং আকৃতি বর্তমান।

কঠিন পদার্থের দুটি অবস্থা সম্ভব—কেলাসাকার (Crystalline) এবং অনিয়তাকার (amorphous)। উভয়েরই আণবিক বিন্যাসে দৃঢ়তা এবং অসংনম্যতা বর্তমান।

কেলাসের সংজ্ঞা : যে সব কঠিনের উপাদান কণাগুলি ত্রিমাত্রিক তলে বিশেষ বিশেষ জ্যামিতিক আকৃতিতে সুসজ্জিত এবং পুনরাবৃত্ত সজ্জায় বর্তমান থাকে তাদের কেলাস বলে। পুনরাবৃত্ত সজ্জার কারণে কেলাসের একটি ক্ষুদ্র অংশকে বৃহৎ অংশের প্রতিভূ বলা চলে। যেমন NaCl, S, চিনি ইত্যাদি।

কাচ, রবার, প্লাস্টিক ইত্যাদি অনিয়তাকার কঠিন পদার্থের দৃঢ়তা (rigidity) এবং কাঠিন্য (hardness) বর্তমান থাকলেও কণাগুলির অবস্থানের মধ্যে কোন জ্যামিতিক আকৃতি এবং তার পুনরাবৃত্তি দেখা যায় না।

কেলাসাকার প্রতিটি পদার্থের নির্দিষ্ট গলনাঙ্ক আছে এবং এই গলনাঙ্কে কঠিনটির গলন সম্পূর্ণ না হওয়া পর্যন্ত উষ্ণতা স্থির থাকে। এই স্থির উষ্ণতায় এক গ্রাম কেলাসিত কঠিন পদার্থ সম্পূর্ণ তরলে পরিণত হতে যে তাপের প্রয়োজন হয় তাকে উক্ত কঠিন পদার্থের গলনের লীন তাপ (Latent heat of fusion) বলে। অপরপক্ষে অনিয়তাকার কঠিনের কোন সুনির্দিষ্ট গলনাঙ্ক থাকে না। যেমন কাচ উষ্ণতা বৃদ্ধির সংগে সংগে নরম হতে থাকে এবং অনেকটা উষ্ণতার ব্যাপকতায় ধীরে ধীরে তরলে পরিণত হয়। X-রশ্মির পরীক্ষায় দেখা গেছে কাচের অণু বা পরমাণুর সুশৃঙ্খল বিন্যাস নেই। ফলে প্রকৃত কঠিন বলতে কেলাসাকার কঠিন পদার্থই বোঝায়।

তৃতীয়তঃ তাপীয় প্রসারণ, প্রতিসরণ, স্থিতিস্থাপকতা, দ্রাব্যতা প্রভৃতি ধর্মগুলির মান অনিয়তাকার কঠিনের ক্ষেত্রে সব দিকে সমান তাই পদার্থগুলি সমদৈশিক (Isotropic)। কিন্তু কেলাসাকার কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে এইসব ধর্মগুলি বিভিন্ন দিকে বিভিন্ন হয় অর্থাৎ অসমদৈশিক (Anisotropic)।

সূত্রাং কেলাসের বৈশিষ্ট্য হল :

- (ক) ত্রিমাত্রিকতলে কঠিনের উপাদান কণা-পরমাণু, অণু বা আয়নের বিশেষ জ্যামিতিক সজ্জা।
- (খ) নির্দিষ্ট গলনাঙ্ক
- (গ) অসমদৈশিকতা।

2B.2 উদ্দেশ্য :

এই এককটি পাঠের উদ্দেশ্য হল :

- কঠিন পদার্থের গঠন ও কেলাসাকৃতির বিশেষত্ব ব্যাখ্যা করা।
- কেলাসের সূত্র অনুসারে কঠিন পদার্থের গঠন নির্ধারণ করা।
- এক্স-রশ্মির বিচ্ছুরণের মাধ্যমে কেলাসের আভ্যন্তরীণ গঠন কেমন হবে জানা।
- ঘনকাকার কেলাসের একক কোষের শ্রেণী ভিত্তিক বিশ্লেষণ করা এবং বিন্দু (অণু, পরমাণু বা আয়নের) সংখ্যা সম্বন্ধে জানা।
- বিভিন্ন প্রকার বন্ধনীর ভিত্তিতে কেলাসাকার কঠিনের শ্রেণীবিভাগ সম্পর্কে জানা।
- কঠিনের তাপগ্রাহিতাজনিত সূত্রগুলি সম্পর্কে আলোচনা করা।

2B.3 কেলাস বিজ্ঞানের সূত্র :

কেলাসের জ্যামিতিক আকার এবং গঠন সম্পর্কে সুনির্দিষ্ট ধারণা পেতে হলে কেলাস বিজ্ঞানের তিনটি মূল সূত্রকে জানতে হবে।

- (ক) স্টেনোর কেলাস-কোণের স্থিরতা সূত্র (Steno's law of Constancy of crystal angles)
- (খ) প্রতিসাম্য সূত্র (Law of symmetry)
- (গ) বিজ্ঞানী 'হয়' এর মূলদ সূত্র (Hauy's Law of rational indices)

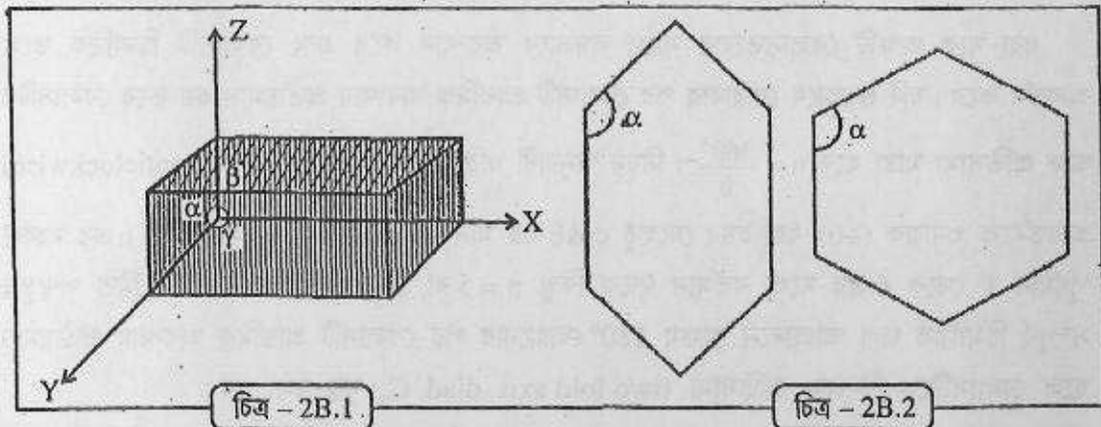
2B.4 স্টেনোর কেলাস-কোণের স্থিরতা সূত্র :

দ্রবণ থেকে কেলাস তৈরী হবার সময় কেলাসের পৃষ্ঠগুলি সমতল থাকে। এই পৃষ্ঠগুলিকে তল বা আনন (face) বলা হয়। দুটি পৃষ্ঠতলের মধ্যবর্তী কোণ গুলিকে আন্তঃপৃষ্ঠীয় কোণ বা আন্তঃআননীয় কোণ (interfacial angle) বা কেলাস কোণ বলে। কেলাসের বাহ্যিক আকৃতি (external shape or habit) তথা অভ্যাস নির্ভর করে কেলাসনের পদ্ধতি এবং কী হারে বিভিন্ন পৃষ্ঠগুলি বাড়তে থাকে তার উপর। কিন্তু লক্ষণীয় বিষয় হল একই ধরণের পৃষ্ঠতলের আন্তঃপৃষ্ঠীয় কোণগুলির মান সর্বদা স্থির থাকে।

উদাহরণ স্বরূপ বলা যায় NaCl এর প্রশমিত দ্রবণ থেকে উৎপন্ন কেলাসগুলির আকৃতি ঘনক (cube) সদৃশ। দ্রবণে সামান্য ইউরিয়ার উপস্থিতিতে অক্টাহেড্রা-এর আকারে পাত্রের নীচে জমা হয়। দ্রবণে সামান্য গাম-আরবিং থাকলে NaCl এর কেলাসের আকার হয় গাছের মত (tree like)।

অন্যদিকে কেলাসনের হার অত্যন্ত ধীর গতিতে হলে কেলাসগুলির আকার বড় হয়। ফলে গবেষণাগারে তৈরী কেলাসের থেকে প্রকৃতিতে ধীর পদ্ধতিতে উৎপন্ন খনিজ কেলাসগুলি আকারে অনেক বড় হয়। এতে বোঝা যায় কেলাসের উপাদানগুলি এবং একককোষগুলি সঠিকভাবে সন্নিবেশিত হতে সময় নেয়।

সুতরাং কেলাসকোণের স্থিরতা সূত্র বলতে বোঝায়—কেলাসের বিভিন্ন তলের ক্রমাধ্বয়ে বৃদ্ধির তারতম্যের জন্য বহিরঞ্জের আকৃতি (habit) বিভিন্ন হয় কিন্তু একই ধরণের তলগুলির আন্তঃতলকোণের (interfacial angle) পরিমাপ সর্বদা একই হয় (দ্বিমাত্রিক তলে চিত্র নং 2B.2)। কেলাসের কোণগুলি গোলনিওমিটার (goniometer) যন্ত্রের সাহায্যে পরিমাপ করা হয়।



এই কারণে কেলাসের জ্যামিতিক প্রকাশের সময় কেলাসের তলগুলির সম্বন্ধে সমান কোণে আনত তিনটি প্রান্তরেখাকে অক্ষ হিসাবে ব্যবহার করা হয়। যেখানে তিনটি সম্বন্ধে মানই সমকোণ (90°) সেক্ষেত্রে প্রান্তরেখাগুলি অণুলম্ব অক্ষ হিসাবে গৃহীত হয়। (চিত্র নং 2B.1)।

2B.5 প্রতিসাম্য সূত্র :

একই পদার্থের সব কেলাসে একই ধরণের প্রতিসাম্য বর্তমান। কেলাস বিদ্যার আলোচনায় সাধারণতঃ তিন প্রকারের প্রতিসাম্য গুরুত্বপূর্ণ।

(i) তল প্রতিসাম্য (Plane of symmetry) বা প্রতিফলন প্রতিসাম্য : যখন কোন কেলাসকে একটি কাল্পনিক তল দ্বারা এমন দুটি ভাগে ভাগ করা যায় যার ফলে কেলাসের একটি অংশ অপর অংশের দর্পণ প্রতিবিম্ব (mirror image) হয় তখন ঐ কাল্পনিক তলকে প্রতিসাম্য তল (Plane of symmetry) বলে এবং কেলাসটিতে প্রতিফলন প্রতিসাম্য তল আছে বলা হয়।

প্রতিসাম্য তলকে σ দ্বারা বোঝানো হয়।

উদাহরণ : জলের কেলাসের ক্ষেত্রে দুটি লম্ব দর্পণতল থাকে যারা পরস্পরের সংগে 90° কোণে অবস্থান করে। এর মধ্যে একটি হল জলের অণুর তলের সমান্তরাল বা অণুর তল (σ_h) এবং অপরটি অণুর তলের সংগে সমকোণে থাকে অর্থাৎ লম্ব দর্পণ তল (σ_v)।

(ii) অক্ষ প্রতিসাম্য (axis of symmetry) : প্রতিসাম্য অক্ষ (axis of symmetry) কেলাস মধ্যস্থ এমন একটি কাল্পনিক অক্ষ যার চারপাশে কেলাসটিকে একবার সম্পূর্ণ অর্থাৎ 360° কোণে আবর্তন করলে একাধিক বার কেলাসটিকে একই আকৃতি বিশিষ্ট প্রতীয়মান (similar appearance) হয়।

ধরা যাক অক্ষটি কেলাসতলের সাথে লম্বভাবে অবস্থান করে এবং কেলাসটি দ্বিমাত্রিক তলে আবর্তন করে। যদি θ কোণে ঘোরাবার পর কেলাসটি প্রাথমিক অবস্থায় প্রতীয়মান হয় তবে কেলাসটির অক্ষ প্রতিসাম্য মাত্রা হবে $n = \frac{360^\circ}{\theta}$ । নিয়ম অনুযায়ী ঘড়ির কাঁটার বিপরীত দিকে (anticlockwise) আবর্তনকে ধনাত্মক (+ θ) ধরা হয়। যেহেতু $\cos\theta$ এর মান +1 থেকে -1 এর মধ্যে হয় n এর সম্ভাব্য পূর্ণমান 1 থেকে 6 এর মধ্যে বর্তমান থাকে কিন্তু $n = 5$ বা, C_5 অক্ষ সম্ভব নয়। নিয়মিত পঞ্চভুজ সম্পূর্ণ দ্বিমাত্রিক তলে আচ্ছাদনে অক্ষম 180° ঘোরানোর পর কেলাসটি প্রাথমিক অবস্থায় প্রতীয়মান হলে কেলাসটিকে দ্বি-অক্ষ প্রতিসাম্য (two fold axis, diad, C_2) যুক্ত বলা হয়।

অনুরূপে 120° অন্তর একই চেহায়ায় প্রতীয়মান হলে ত্রি-অক্ষ প্রতিসাম্য (three fold axis, triad, C_3), 90° এর পর সমরূপ হলে চতুর্থ-অক্ষ প্রতিসাম্য (Four fold axis, tetrad, C_4), 60° এর জন্য ষষ্ঠ অক্ষ প্রতিসাম্য (fold six axis, hexad C_6) ইত্যাদি বলা হয়। অর্থাৎ θ -এর সংগে n এর সম্পর্ক নিচের সারণীতে দেখান হল।

| θ | n | $\cos \theta$ |
|----------------------|-----|---------------|
| $0^\circ, 360^\circ$ | 1 | 1 |
| 180° | 2 | -1 |
| 120° | 3 | -1/2 |
| 90° | 4 | 0 |
| 60° | 6 | 1/2 |

$n > 6$ প্রতিসাম্য অক্ষ হওয়া সম্ভব নয়।

(iii) কেন্দ্র প্রতিসাম্য (Centre of Symmetry) : যদি একটি কেলাসের মধ্যে অবস্থিত, একটি কাল্পনিক বিন্দু থেকে যে কোন সরলরেখা উভয়দিকে বিস্তৃত হয়ে বিপরীত কেলাস তলকে সম দূরত্বে ছেদ করে তবে ঐ বিন্দুকে কেন্দ্র প্রতিসাম্য বলা হয়।

একটি কেলাসে একাধিক প্রতিসাম্য তল এবং একাধিক প্রতিসাম্য অক্ষ থাকতে পারে কিন্তু প্রতিসাম্য কেন্দ্র থাকবে কেবলমাত্র একটি।

প্রতিসাম্য কেন্দ্র (i) দিয়ে বোঝান হয়।

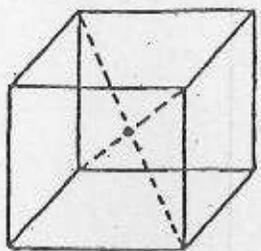
একটি কেলাসের প্রতিসাম্য উপাদান (elements of symmetry) নির্ভর করে কেলাসটির আকৃতির উপর। উদাহরণ স্বরূপ—ঘনক কেলাসের ক্ষেত্রে (NaCl-cubic) মোট প্রতিসাম্য উপাদান হবে 23টি (চিত্র—2B-3)।

- | | |
|--|--------|
| (i) কেন্দ্র প্রতিসাম্য আছে (i) | - 1 টি |
| (ii) xy, yz এবং zx তলের সমান্তরাল তল প্রতিসাম্য (σ_h) | - 3 টি |
| (iii) কোণাকুনি (diagonal) তল প্রতিসাম্য (σ_d) | - 6 টি |
| (iv) বিপরীত বাহুদ্বয়ের মধ্য দিয়ে যায় এমন দ্বি অক্ষ প্রতিসাম্যের সংখ্যা (C_2) | - 6 টি |

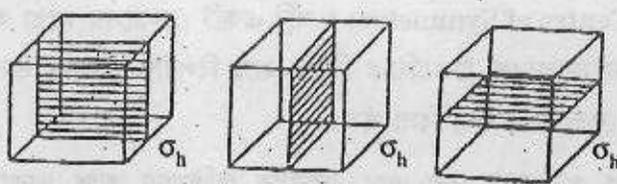
- (v) বিপরীত কোণিক বিন্দু দিয়ে যায় এমন
ত্রি-অক্ষ প্রতিসাম্যের সংখ্যা (C_3) - 4 টি
- (vi) বিপরীত তলের মধ্য দিয়ে অতিক্রম করে এমন
চার-মাত্রিক অক্ষ প্রতিসাম্য (C_4) - 3 টি
ঘনকের মোট প্রতিসাম্য সংখ্যা 23 টি

| প্রতিসাম্য বিন্দু (i) | 1 টি |
|-----------------------|----------|
| σ_h | 3 |
| σ_d | 6 |
| C_4 | 3 |
| C_3 | 4 |
| C_2 | 6 |
| মোট | <hr/> 23 |

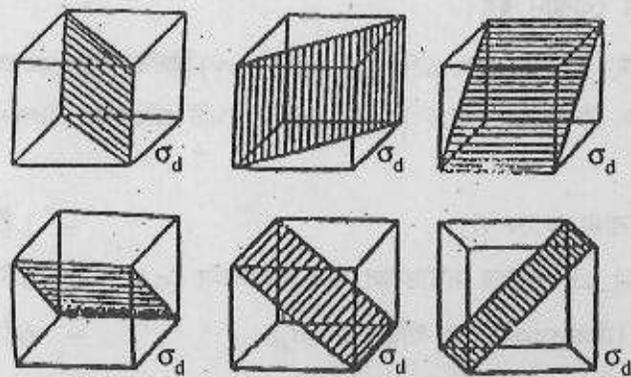
(i) প্রতিসাম্য বিন্দু



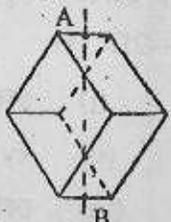
(ii) σ_h তলসমূহ



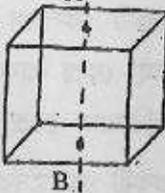
(iii) σ_d তলসমূহ



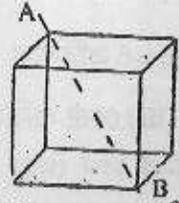
(iv) C_2 -অক্ষসমূহ (6টি)



(v) C_3 -অক্ষসমূহ (4টি)



(vi) C_4 -অক্ষসমূহ (3টি)



চিত্র - 2B.3

2B.6 কেলাস জালক (জাফরী) (Crystal lattice) :

কেলাসে কঠিন পদার্থের পরমাণু বা আয়নগুলিকে বিন্দু হিসাবে গণ্য করা হয়। একটি সরল রেখায় বিন্দুগুলি নির্দিষ্ট দূরত্ব অন্তর অবস্থান করলে একমাত্রিক জালকের সৃষ্টি হয়। বিন্দুগুলি দুই অক্ষ $(x - y)$ তলে নিয়মিত সজ্জায় বিন্যস্ত থাকলে দ্বিমাত্রিক জালকের সৃষ্টি হয়। কিন্তু বিন্দুগুলি তিনটি অক্ষ (x, y, z) সমন্বিত ত্রিমাত্রিক তলে পুনরাবৃত্ত সজ্জায় সজ্জিত হয়ে ত্রিমাত্রিক জালকের সৃষ্টি করে। ত্রিমাত্রিক তলে সংগঠিত জালককে কেলাস জালক বলে।

2B.7 একক কোষ (Unit Cell) :

কেলাস জালক বিন্দুরূপী পরমাণু বা আয়নের পুনরাবৃত্ত সজ্জায় গঠিত হয়। বিশেষ ক্ষেত্রে অণু যেমন CO_2 ও ব্যবহৃত হয়। ফলে কেলাসটিকে একটি ক্ষুদ্রতম বিন্যাস বা মূল সজ্জার (basic pattern) পুনরাবৃত্তির ফলে গঠিত হয়েছে বলা হয়। এই ক্ষুদ্রতম বিন্যাসকে একক কোষ (Unit cell) বলা হয়—যা কেলাস গঠনের মূল কাঠামো নির্দেশ করে। একক কোষকে এমনভাবে নির্বাচন করা হয় যার ফলে কেলাসের প্রতিসাম্য বৈশিষ্ট্যগুলি সঠিকভাবে প্রকাশিত হয়।

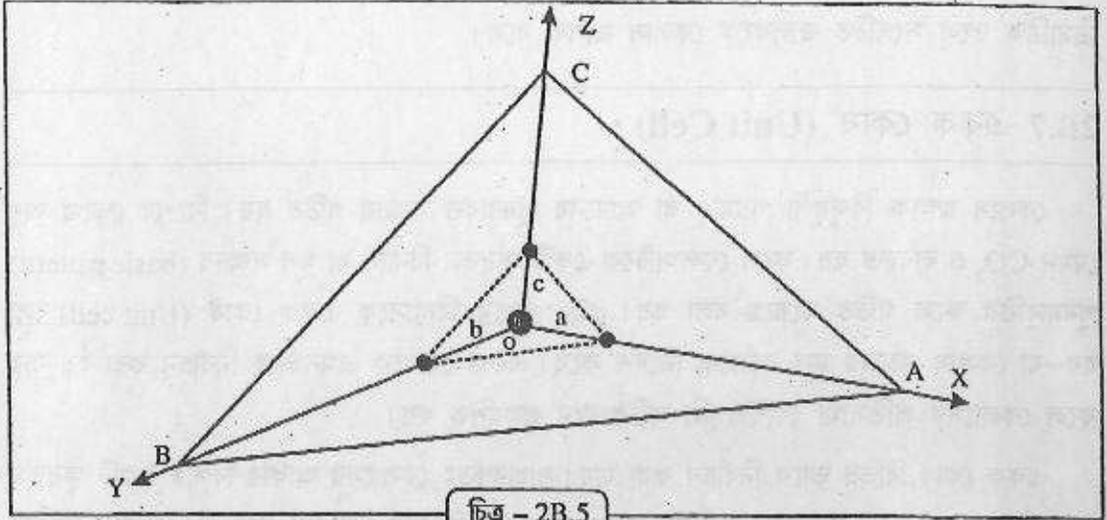
একক কোষ বিভিন্ন ভাবে নির্বাচন করা যায়। সাধারণতঃ কেলাসের আকার বিশিষ্ট একটি ক্ষুদ্রতম সামান্তরিক ঘনক (parallelepiped) দিয়ে একক কোষ নির্দেশ করা হয় যার অক্ষগুলি কেলাস অক্ষের সংগে সমান্তরাল থাকে (চিত্র 2B.1) মৌলিক পদার্থের ক্ষেত্রে কণাগুলি একই প্রকারের হয়। যৌগিক পদার্থের ক্ষেত্রে এক ধরনের কণার সারির (array) মধ্যে অন্য ধরনের সারির অনুপ্রবেশ ঘটে। যেমন $NaCl$ কেলাসের ক্ষেত্রে Na পরমাণু (বা আয়ন) দ্বারা তৈরী একটি ত্রিমাত্রিক কাঠামো ক্লোরিন পরমাণু (বা আয়ন) দ্বারা একই ধরনের ত্রিমাত্রিক কাঠামোর মধ্যে সুবিন্যস্ত থাকে।

2B.8 মূলদ-সূচক সূত্র (Law of Rational indices) বা কেলাস তলের নামকরণ :

কেলাসের সম্মুখতল সহ অন্যান্য তলগুলির নামকরণ করতে হলে প্রাথমিকভাবে ভাইস-সূচক (Weiss indices) ব্যবহার করা হলেও বর্তমানে মিলার সূচক (Miller indices) এর ব্যবহার সুপ্রচলিত।

কেলাসের পৃষ্ঠতলগুলির অবস্থান নির্দেশ করার জন্য তিনটি অক্ষ (x, y, z) নির্বাচন করা হয় যাদের মূল বিন্দু একই। কেলাস অক্ষগুলি পরস্পর লম্ব হওয়াটা আবশ্যিক নয়। বরং তিনটি অক্ষ এমনভাবে নির্বাচন করা হয় যে এক একটি অক্ষ কেলাসের এক একটি প্রান্তরেখার উপর সমপতিত হয় অথবা সমান্তরাল থাকে। এবং তিনটি সন্ধিকোণ (α, β, γ) প্রান্তরেখাগুলির সন্ধিকোণের সমান হয়।

একক কোষের ক্ষেত্রে x, y ও z অক্ষ বরাবর বাহুগুলির ছেদকে যথাক্রমে a, b ও c দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।



মনেকরি ABC একটি কেলাসতল (Crystal plane) যার x, y, z অক্ষ তিনটিকে A, B এবং C বিন্দুতে যথাক্রমে OA, OB ও OC দূরত্বে ছেদ করেছে যেখানে $OA = la$, $OB = mb$ এবং $OC = nc$ । সুতরাং কেলাস তলটির স্পর্শমাত্রা বা ছেদের সহগগুলি হল

$$l = \frac{OA}{a}, m = \frac{OB}{b} \text{ এবং } n = \frac{OC}{c}$$

যেখানে l, m এবং n সরল পূর্ণ সংখ্যা।

এক্ষেত্রে a, b, c এর সহগগুলিকে (Co-efficient) অর্থাৎ l, m, n কে ভাইস সূচক (Weiss indices) বলে এবং তল নির্দেশ করতে (l m n) দ্বারা করা হয়।

“কেলাসের কোন তল তিনটি অক্ষে যে ছেদ বা অন্তঃখণ্ডগুলির (intercepts) সৃষ্টি করে সেগুলি যথাক্রমে একক কোষের ছেদ বা অন্তঃখণ্ডগুলির সমান বা তাদের সরলগুণিতক হবে।”

■ এই সূত্রটিকে মূলদ-সূচক সূত্র (Law of rational indices or intercepts) বলে।

কোন তল যখন একটি অক্ষ যেমন z-অক্ষের সমান্তরাল হয় তখন সেই অক্ষের সংগে তলটি অসীমে (α) মিলিত হয়েছে ধরা হয়। কোন কেলাসে একক কোষের ছেদগুলির মান যেহেতু নির্দিষ্ট, কোন তল চিহ্নিত করতে হলে ভাইস সূচকটি হবে $(1/m \alpha)$ । কিন্তু কেলাস তলের বর্ণনায় α এর ব্যবহার দৃষ্টিকট। এই অসুবিধা দূর করার জন্য গুণিতক গুলির (ভাইস সূচকের) অন্যান্যক (reciprocal) অর্থাৎ $\frac{a}{OA}$, $\frac{b}{OB}$, $\frac{c}{OC}$ নেওয়া হয়। অন্যান্যকগুলির এক বা একাধিক সংখ্যা ভগ্নাংশ হলে ভগ্নাংশগুলির হর সমূহের ল. সা. গু. দিয়ে সবকটি সংখ্যাকে গুণ করার প্রয়োজন হয় যাতে সকলেই সরল পূর্ণ সংখ্যা হয়। পূর্ণ সংখ্যাগুলিকে যথাক্রমে h, k, l দ্বারা লেখা হয় এবং এদের মিলার সূচক (Miller indices) (h : k : l) বলা হয়। মিলার সূচকের সাহায্যে তলটির নামকরণ (hkl) করা হয়।

মিলার সূচকের সংজ্ঞা : কোন একটি কেলাসতল কেলাসের তিনটি অক্ষে একক কোষের পরিমিতির ভিত্তিতে যে ছেদমাত্রার (সংখ্যা) সৃষ্টি করে তাদের অন্যান্যকগুলিকে ক্ষুদ্রতম সংখ্যায় প্রকাশক করা হলে যে তিনটি সংখ্যা পাওয়া যায় তাকে ঐ তলের মিলার সূচক বলে।

মিলার সূচকের গুরুত্বপূর্ণ জ্ঞাতব্য বিষয় :

- (ক) একটি কেলাসে সমস্ত সমান্তরাল ও সমদূরত্ব সম্পন্ন তলের মিলার সূচক এক। অর্থাৎ মিলার সূচক একদল সমান্তরাল তলসমূহকে উপস্থাপনা করে।
- (খ) দুটি তলের মিলার সূচকের অনুপাত এক হলে (যেমন 422 এবং 211) একে অপরের সমান্তরাল হবে।
- (গ) মিলার সূচকে একক কোষের পরিমিতির মান না থাকায় একে 'চরম মান' হিসাবে গণ্য করা যায়।

একটি তলের মিলার সূচক নির্ণয় করতে হলে প্রয়োজনীয় ধাপগুলি হল :

- (ক) তলটি, তিনটি কেলাস অক্ষকে যে যে দূরত্বে ছেদ করে তার মান একক কোষের পরিমিতির গুণিতকে বার করতে হবে। চিত্র-2B.5

| X | Y | Z |
|----|----|----|
| OA | OB | OC |
| 2a | 3b | 2c |

(খ) এই সংখ্যাগুলিকে একক কোষের পরিমিতি দিয়ে ভাগ করতে হবে।

$$\begin{array}{ccc} X & Y & Z \\ \frac{2a}{a} = 2 & \frac{3b}{b} = 3 & \frac{2c}{c} = 2 \end{array}$$

সুতরাং ভাইস সূচক হবে 2 : 3 : 2

(গ) ঐ সংখ্যাগুলির অন্যান্যকগুলি হবে $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2}$

(ঘ) সংখ্যাগুলি ভগ্নাংশ হওয়ায় এদের হরের ল. সা. গু. পাওয়া যায় 6।

(ঙ) সংখ্যাগুলিকে ল. সা. গু. দিয়ে গুণ করে পাওয়া যায় 3 : 2 : 3।

সুতরাং তলটির মিলার সূচক (3 2 3)।

আবার কোন তলের ভাইস সূচক যদি 1 : 1 : α হয় তবে মিলার সূচক হবে 1 : 1 : 0 এবং তলটি হবে (110) তল।

উদাহরণ : (1) BCFG তলের মিলার সূচক কত ?

তলটি X অক্ষকে a দূরত্বে

Y অক্ষকে α দূরত্বে

এবং Z অক্ষকে α দূরত্বে ছেদ করেছে।

সুতরাং ছেদ বিন্দুগুলিকে লেখা যায়

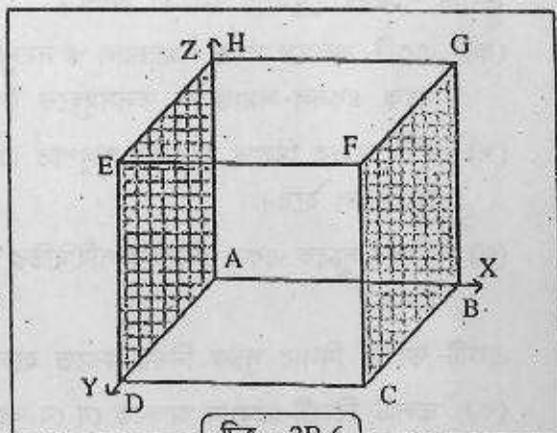
$$a : \alpha : \alpha$$

এবার একক পরিমিত দিয়ে ভাগ করে 1 : α

: α ভাইস সূচক পাওয়া যায়।

এদের অন্যান্যক 1 : 0 : 0 হল মিলার সূচক অতএব মিলার সূচকে তলটি হল (100)।

একই ভাবে কোন তল যদি x, y-অক্ষকে একক দূরত্বে ছেদ করে এবং z অক্ষের সংগে সমান্তরাল হয় তবে সেটির মিলার সূচক হবে (110)।



চিত্র - 2B.6

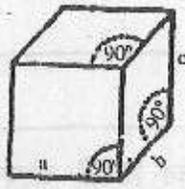
আবার কোন তল যদি x, y, z -অক্ষকে একক দূরত্বে ছেদ করে তবে মিলার সূচকে তলটি হবে (111)।

2B.9 সাতটি কেলাস তন্ত্র (Seven Crystal Systems)

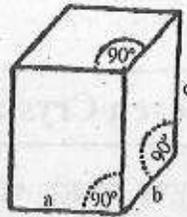
কেলাস জালক যেহেতু একক কোষের সমন্বয়ে গঠিত একক কোষের তিনটি অক্ষের ছেদের অনুপাত এবং কেলাস কোণগুলির মানের সম্পর্কের ভিত্তিতে কেলাসগুলি 7 টি মূল তন্ত্রে ভাগ করা যায়। সাতটি কেলাস তন্ত্র হল 1. ঘনকাকার (Cubic), 2. চতুষ্কোণিক (Tetragonal), 3. অর্ধোন্নয়িত (বিষমমিতিক), 4. মনোক্লিনিক (একাক্ষনতিক) 5. রম্বোহেড্রাল (ত্রি-মিতিক) 6. ষটকোণীয় (Hexagonal) 7. ট্রাইক্লিনিক (ত্রি-নতিক)।

সারণী 1 কেলাস-তন্ত্র সমূহ

| কেলাস তন্ত্র | অক্ষের ছেদের অনুপাত | কেলাস কোণের মান | উদাহরণ |
|---|---------------------|---|--|
| 1. ঘনকাকার (Cubic) | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | NaCl, KCl, হীরক |
| 2. চতুষ্কোণিক (Tetragonal) | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | Sn, SnO ₂ |
| 3. অর্ধোন্নয়িত (Orthorombic) (বিষমমিতিক) | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | BaSO ₄ , KNO ₃ |
| 4. মনোক্লিনিক (Monoclinic) (একাক্ষন-নতিক) | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90$ | Gypsum (জিপসাম) |
| 5. রম্বোহেড্রাল (Rombohedral) (ত্রি-মিতিক) | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | NaNO ₃ , Sb |
| 6. ষটকোণী বা ষটকোণীয় (Hexagonal) | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ | Zn, Graphite |
| 7. ট্রাইক্লিনিক (Triclinic) - ত্রিনতিক | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | K ₂ Cr ₂ O ₇ , CuSO ₄ , 5H ₂ O |



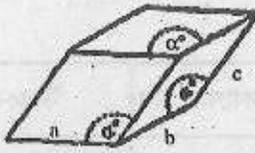
Cubic
ঘনকাকার



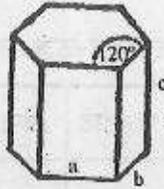
Tetragonal
চতুষ্কোণী বা
চতুষ্কোণিক



Orthorhombic
বিঘ্ন মিতিক



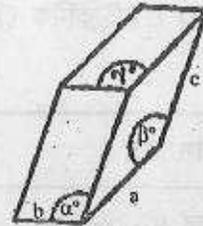
Rhombohedral
ত্রি-মিতিক



Hexagonal
ষটকোণীয়
বা ষড়কোণী



Monoclinic
একাক্ষনমিতিক



Triclinic
ত্রি-নতিক

চিত্র - 2B.7 সাতটি কেলাস তন্ত্র (শ্রেণী)

2B.10 ব্রেভাইস জালক :

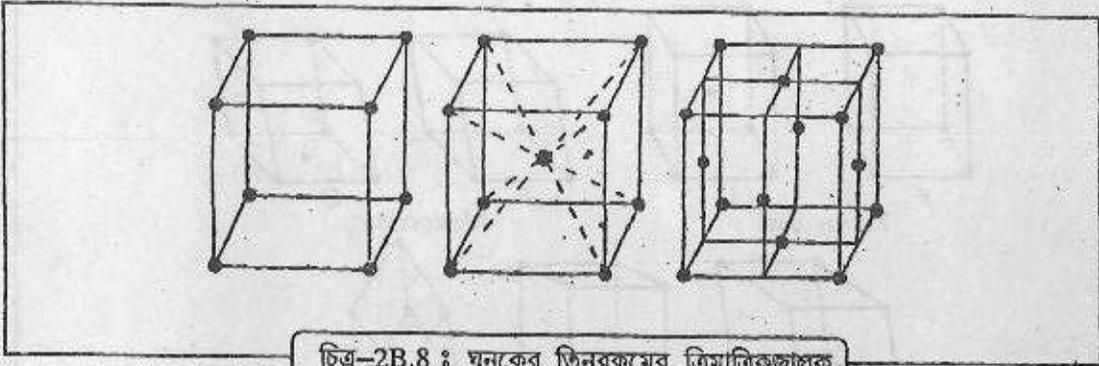
ব্রেভাইস (1848) দেখান যে কেলাস জালকের একক কোষগুলি 7 টি মূল শ্রেণী বা তন্ত্রে ভাগ করা হলেও প্রতিটি শ্রেণীর প্রতिसাম্য চরিত্রকে অপরিবর্তিত রেখে বিন্দুগুলির (পরমাণু, আয়ন বা অণু) অবস্থানের ভিত্তিতে এক বা একাধিক সংগঠন কাঠামোর সৃষ্টি হতে পারে এবং মোট 14 টি বিভিন্ন ধরনের কেলাস জালক পাওয়া সম্ভব। এবং সংগঠন কাঠামোগুলিকে আদি বা সরল (P), অবয়ব কেন্দ্রিক (I), পার্শ্বকেন্দ্রিক (F) এবং ভূমি কেন্দ্রিক (C) নামে চিহ্নিত করা হয়। যেমন, ঘনকাকার কেলাস জালককে তিনটি শ্রেণীতে ভাগ করা যায়। এই 14 টি জালককে “ব্রেভাইস জালক” বলে।

- (i) সরল ঘনকাকার (Simple cubic) : এক্ষেত্রে কেলাস জালকে একক কোষের আটটি কোণে আটটি কেলাস কণা থাকে। একে প্রাথমিক বা আদি বা Primitive (P) দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

(ii) অবয়ব কেন্দ্রিক ঘনকাকার (Body centered cubic) : এক্ষেত্রে জালকটির আটটি কোণ ছাড়াও ঘনকের কেন্দ্রে একটি কণা থাকে অর্থাৎ একটি ঘনকে 9টি কেলাস বিন্দু থাকে।
উদাহরণ CsCl. একে I দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

(iii) পৃষ্ঠকেন্দ্রিক বা পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার (Face centered Cubic) : এই ঘনকাকার জালকে আটটি কোণ ছাড়াও ঘনকের ছয়টি পার্শ্বের ছয়টি অর্থাৎ মোট 14টি কণা বর্তমান থাকে।
উদাহরণ—NaCl এই ধরনের জালককে F দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

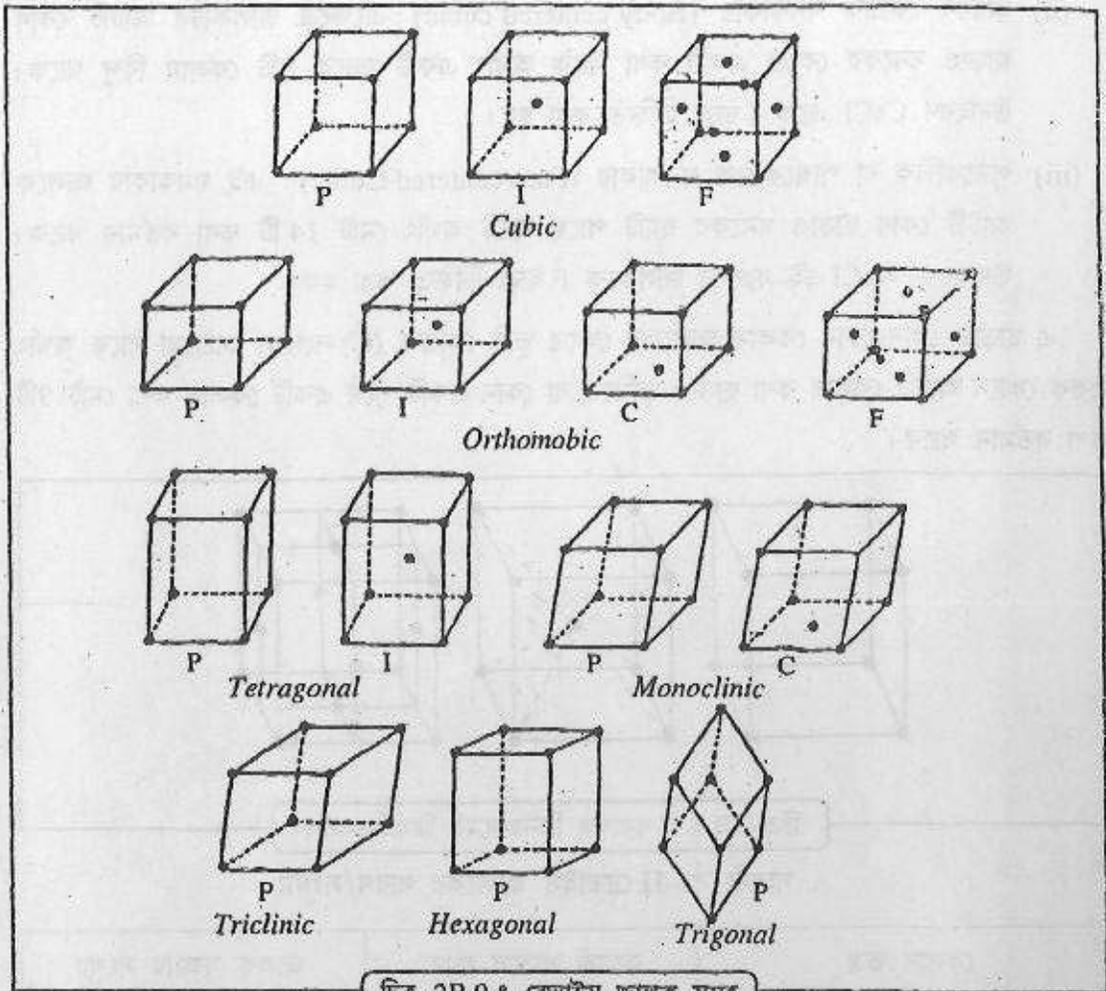
এ ছাড়াও কোন কোন কেলাস জালকের ক্ষেত্রে ভূমি কেন্দ্রিক (C) সংগঠন কাঠামো থাকে অর্থাৎ একক কোষে আটটি কেলাস কণা ছাড়াও ভূমিতে বা কোন একটি পৃষ্ঠে একটি কেলাস কণা মোট 9টি কণা বর্তমান থাকে।



চিত্র-2B.8 : ঘনকের তিনরকমের ত্রিমাত্রিকজালক

সারণী নং-II ব্রোভাইস জালকের ধারণ/সংখ্যা

| কেলাস তন্ত্র | জালক সজ্জার ধরণ | জালক সজ্জার সংখ্যা |
|--------------------------|-----------------|--------------------|
| ঘনকাকার (Cubic) | P, I, F | 3 |
| চতুষ্কোণিক (Tetragonal) | P, I | 2 |
| অর্থোরম্বিক (বিষমমিতিক) | P, I, F, C | 4 |
| মনোক্লিনিক (একাক্ষ-নতিক) | P, C | 2 |
| ট্রাইগোনাল (ত্রি-মিতিক) | P | 1 |
| হেক্সাগোনাল (ষটকোণীয়) | P | 1 |
| ট্রাইক্লিনিক (ত্রি-নতিক) | P | 1 |



চিত্র-2B.9 : ব্রভাইস জালক সমূহ

2B.11 ঘনকাকার কেলাসে দুটি কেলাস তলের মধ্যবর্তী দূরত্ব :

ঘনকের ক্ষেত্রে একক কোষের অক্ষগুলি সমান এবং পারস্পরিক সমকোণে থাকে। এক্ষেত্রে তলগুলির মিলার সূচক hkl হওয়ায় দুটি তলের লম্ব দূরত্ব জ্যামিতির নিয়মানুসারে

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{যেহেতু } a = b = c \quad \dots \quad \dots \quad \dots) \quad (2B.1)$$

ঘনকাকার কেলাসের ক্ষেত্রে তলগুলির মিলার সূচক 100, 110 এবং 111 দ্বারা চিহ্নিত করা যায়।
জ্যামিতির নিয়মানুসারে সরল ঘনকাকার কেলাসের ক্ষেত্রে তলগুলির মধ্যবর্তী দূরত্ব

$$\text{যথাক্রমে } d_{100} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = a, \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2B.2)$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2B.3)$$

$$\text{এবং } d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2B.4)$$

এবং এদের অনুপাত

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = a : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}} = 1 : 0.707 : 0.577 \dots \quad \dots \quad (2B.5)$$

পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসের ক্ষেত্রে সরল ঘনকাকার কেলাসের দুটি 100 তলের মধ্যে অতিরিক্ত একটি 100 তল এবং দুটি 110 তলের মধ্যে অতিরিক্ত একটি 110 তলের অনুপ্রবেশ ঘটে। ফলে তলগুলির ব্যবধানের অনুপাত হয়।

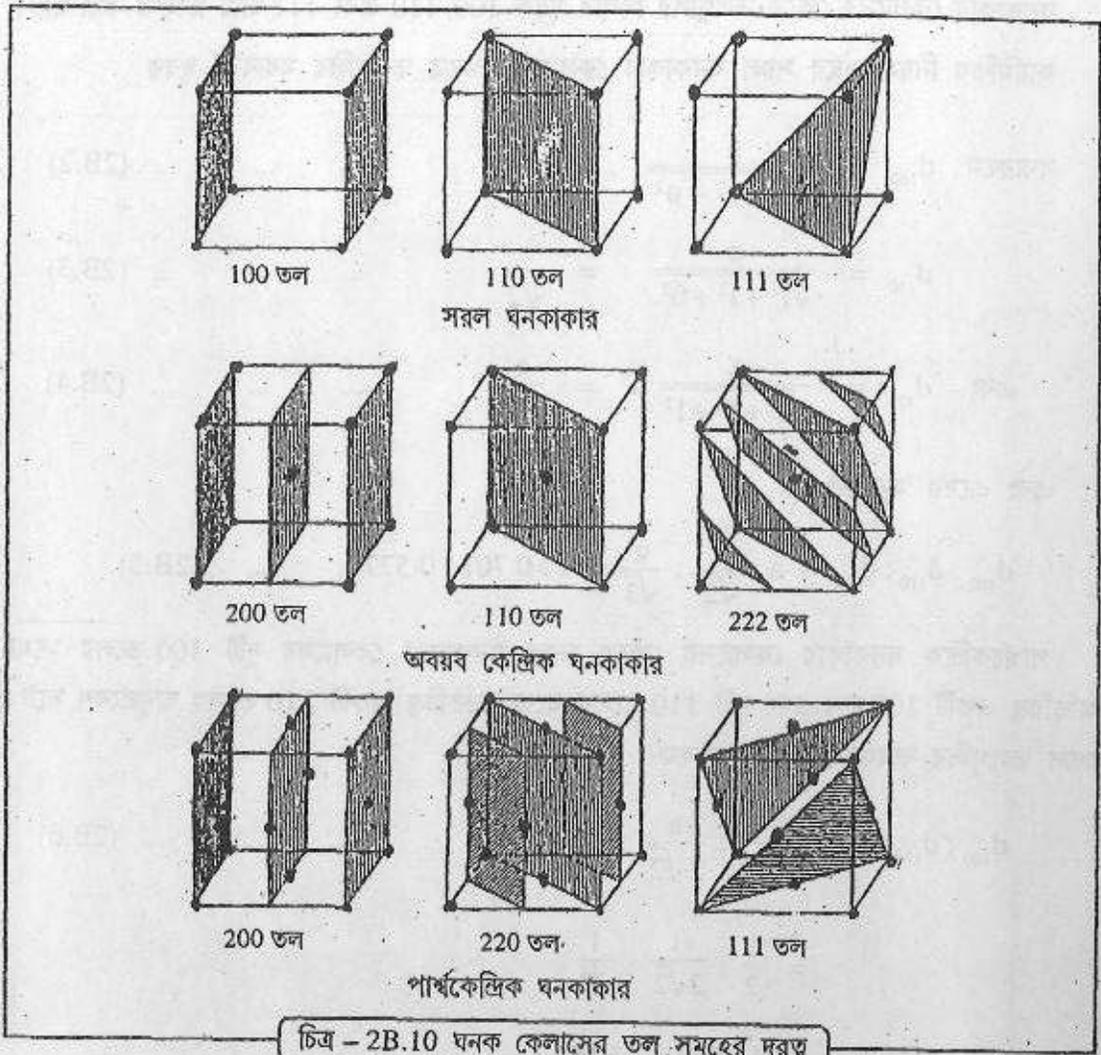
$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a}{2\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2B.6)$$

$$= \frac{1}{2} : \frac{1}{2\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$= 1 : 0.707 : 1.154$$

আবার অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসের ক্ষেত্রে সরল ঘনকাকার কেলাসের দুটি 100 তলের মধ্যে একটি অতিরিক্ত 100 তল এবং দুটি 111 তলের মধ্যে অপর একটি 111 তলের অনুপ্রবেশ ঘটে। ফলে তিন প্রকার তলের ব্যবধানের অনুপাত

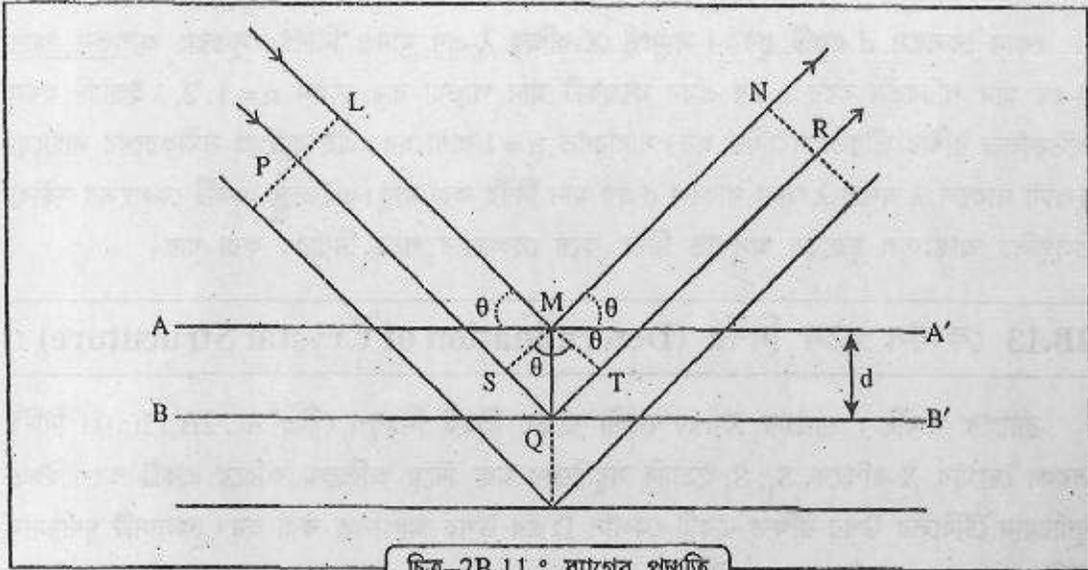
$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{2\sqrt{3}} = 1 : 1.414 : 0.577 \text{ হবে।} \quad \dots \quad \dots \quad (2B.7)$$



2B.12 ব্যাণের সমীকরণ :

কেলাসের ত্রিমাত্রিক জালকে কেলাস বিন্দুগুলি (পরমাণু বা আয়ন) অসংখ্য সমান্তরাল তলে সমদূরত্বে সজ্জিত থাকে। কেলাসের প্রতিটি পৃষ্ঠের ক্ষেত্রেই এই ধরনের সমান্তরাল তল বর্তমান। X-রশ্মি অতি ক্ষুদ্র তরঙ্গ দৈর্ঘ্য ($\lambda = 10^{-8}\text{cm}$) যুক্ত তড়িৎ-চুম্বকীয় রশ্মি যা কেলাস বিন্দুগুলির পারস্পরিক ব্যবধানের সংগে সামঞ্জস্য পূর্ণ। ফলে আপতিত X-রশ্মির ক্ষেত্রে কেলাস তল বিচ্ছুরণ

বায়ুরি (diffraction grating) বা 'অপবর্তন ছাঁদ' হিসাবে কাজ করে। প্রতিটি কণা বিচ্ছুরণ কেন্দ্রের কাজ করে। আপতিত রশ্মিগুচ্ছের একটি অংশ যেমন প্রথম তল থেকে প্রতিফলিত হয়। অন্য অংশগুলি ক্রমান্বয়ে দ্বিতীয়, তৃতীয় ইত্যাদি পরবর্তী তল থেকে প্রতিফলিত হয়ে থাকে। যদি প্রতিফলিত রশ্মিগুলি একই দশায় থাকে অর্থাৎ প্রথম থেকে দ্বিতীয়ের পথদৈর্ঘ্যের পার্থক্য যদি তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের পূর্ণ গুণিতক হয় তবে রশ্মিগুলি সংপোষী ব্যতিচারে (Constructive interference) সমৃদ্ধ হবে। অর্থাৎ প্রতিফলিত রশ্মি দুটি সমদশা-সম্পন্ন হওয়ার ফলে লম্বি তরঙ্গের তীব্রতা (intensity) বৃদ্ধি পাবে এবং উজ্জ্বল বিন্দুর সৃষ্টি হবে। অন্যথায় বিনাশী ব্যতিচারে (destructive interference) রশ্মির তীব্রতা বিলুপ্ত হবে। এই নীতির উপর ভিত্তি করে পিতা ও পুত্র যথা উইলিয়াম হেনরী ব্র্যাগ (W.H. Bragg) এবং উইলিয়াম লরেন্স ব্র্যাগ (W. L. Bragg) দেখান যে X-রশ্মির তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের সংগে কেলাস তলের ব্যবধানের মধ্যে একটি সম্পর্ক আছে।



চিত্র-2B.11 : ব্র্যাগের পদ্ধতি

মনেকরি একটি রশ্মি LM তল AA' এর M বিন্দুতে θ কোণে আপতিত হয়ে MN পথে θ কোণে প্রতিফলিত হয়। অপর একটি সমান্তরাল রশ্মি PQ তল BB' তে Q বিন্দুতে θ কোণে আপতিত হয়ে QR পথে প্রতিফলিত হয়। প্রতিফলিত রশ্মি MN ও QR ইলেক্ট্রোমিটারের ভিতর দিয়ে পাঠিয়ে প্রতিফলিত রশ্মির প্রাবল্য (intensity) মাপা হয়।

M-বিন্দু থেকে PQ এবং QR এর উপর দুটি লম্ব MS ও MT আঁকা হল। জ্যামিতিক নিয়মে দেখান যায় যে দ্বিতীয় রশ্মিটি প্রথম রশ্মি থেকে অতিরিক্ত দূরত্ব যায় (SQ+QT)। এখন প্রতিফলিত দুটি রশ্মি সমদশায় থাকবে যদি (SQ+QT) তরঙ্গ দৈর্ঘ্য λ -এর সমান বা তার পূর্ণগুণিতক হয়। ফলে এদের মিলনে লম্ব তরঙ্গের তীব্রতা বৃদ্ধি পাবে এবং উজ্জ্বল বিন্দুর সৃষ্টি হবে।

$$\text{এখন, } SQ = MQ \sin \theta = d \sin \theta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2B.8)$$

$$\text{এবং } QT = MQ \sin \theta = d \sin \theta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2B.9)$$

$d =$ দুটি তলের ব্যবধান এবং $\theta =$ আপতন অথবা নিক্ষেপ কোণ।

$$\text{সুতরাং } (SQ + QT) = n\lambda = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (2B.10)$$

$$\text{অথবা } d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{যেখানে } n \text{ একটি পূর্ণসংখ্যা } n \text{ কে প্রতিফলনের ক্রম বলা হয়। } \dots (2B.10))$$

এটি 'ব্র্যাগ সমীকরণ' নামে খ্যাত।

কোন কেলাসে d একটি ধ্রুবক। সমসত্ত্ব X-রশ্মির λ -এর মানও নির্দিষ্ট। সুতরাং আপতন কোণ θ -এর মান পরিবর্তন করে n এর এমন কয়েকটি মান পাওয়া যায় যেমন $n = 1, 2, 3$ ইত্যাদি যখন প্রতিফলিত রশ্মির তীব্রতা সর্বাধিক হয়। সাধারণত $n = 1$ রাখা হয়। এই ব্র্যাগের সমীকরণের সাহায্যে d জানা থাকলে λ অথবা λ জানা থাকলে d এর মান নির্ণয় করা যায়। এইভাবে একটি কেলাসের সম্ভাব্য তলগুলির আন্তঃতল দূরত্বের অনুপাত নির্ণয় করে কেলাসের পঠন নির্ধারণ করা যায়।

2B.13 কেলাস গঠন নির্ণয় (Determination of Crystal Structure) :

ব্র্যাগের পদ্ধতি : ব্র্যাগের X-ray বর্ণালী যন্ত্রের চিত্রটি নিম্নরূপ (চিত্র নং 2B.12(a))। নির্দিষ্ট তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের X-রশ্মিকে S_1, S_2 ইত্যাদি সরুছিদ্রের মধ্য দিয়ে অতিক্রম করিয়ে একটি অংশাঙ্কিত ঘূর্ণায়মান টেবিলের উপর রক্ষিত একটি কেলাস D এর উপর আপতিত করা হয়। কেলাসটি ঘূর্ণায়মান টেবিলের সাহায্যে ঘূর্ণনের ফলে নিক্ষেপ কোণ θ কে পরিবর্তন করা হয়। এখন যে θ কোণের জন্য প্রতিফলিত রশ্মির প্রাবল্য সর্বাধিক হবে তার জন্য $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$ । এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন তলে $\sin \theta$ এর মান নির্ণয় করা হয়।

$$\text{যখন } n = 1; \lambda = 2d \sin \theta_1 \text{ এবং}$$

$$n = 2; \lambda = 2d \sin \theta_2 \text{ ইত্যাদি}$$

সুতরাং $n=1$ এবং $n=2$ এর জন্য সর্বাধিক তীব্রতা সৃষ্টিকারী নিষ্ক্ষেপ কোণ হবে θ_1 এবং θ_2 ।

সুতরাং $\sin \theta_1 : \sin \theta_2 : \sin \theta_3 = 1 : 2 : 3 \dots \dots \dots (2B.12)$

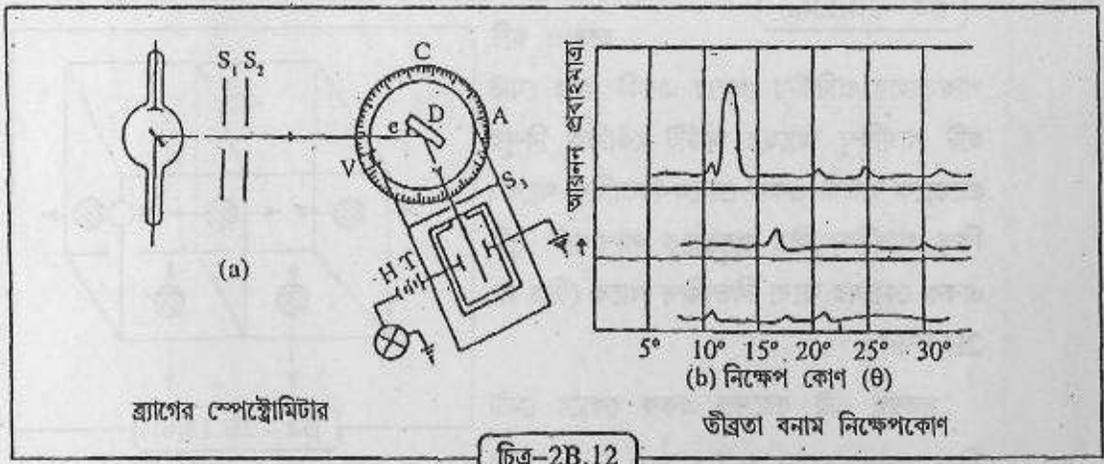
পরীক্ষালব্ধ ফল—আয়নন বিদ্যুৎ প্রবাহমাত্রার তীব্রতাকে নিষ্ক্ষেপ কোণের সাপেক্ষে আঁকলে লেখচিত্র পাওয়া যায়। (চিত্র 2B.12(b))।

উদাহরণ : সোডিয়াম ক্লোরাইড লবণের কেলাসকে ব্র্যাগ পদ্ধতিতে X-রশ্মির সাহায্যে বিশ্লেষণ করে দেখা গেছে $n=1$ এর ক্ষেত্রে (100), (110) এবং (111) তল থেকে যথাক্রমে 5.9° , 8.4° এবং 5.2° নিষ্ক্ষেপ কোণে সর্বাধিক তীব্রতার প্রতিফলন রশ্মি পাওয়া যায়। কেলাসটি কি ধরণের ঘনক হবে ? ব্র্যাগের সমীকরণ থেকে প্রথম ক্রমে প্রতিফলনের ক্ষেত্রে ($n=1$) পাওয়া যায়।

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \text{ যেহেতু } (n=1) \dots \dots \dots (2B.13)$$

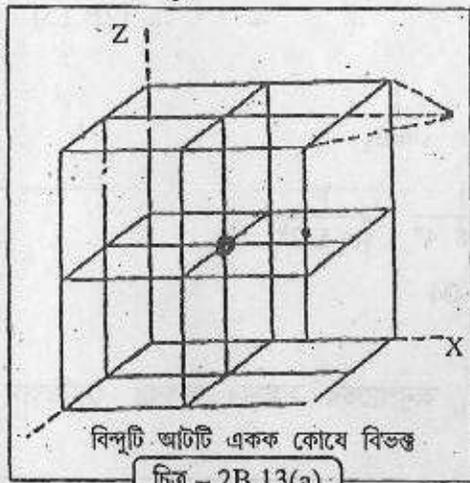
$$\begin{aligned} d_{100} : d_{110} : d_{111} &= \frac{1}{\sin \theta_1} : \frac{1}{\sin \theta_2} : \frac{1}{\sin \theta_3} \\ &= \frac{1}{\sin 5.9^\circ} : \frac{1}{\sin 8.4^\circ} : \frac{1}{\sin 5.2^\circ} \\ &= 9.73 : 6.84 : 11.04 \\ &= 1 : 0.703 : 1.14 \end{aligned}$$

অনুপাতটি পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকের $d_{100} : d_{110} : d_{111}$ অনুপাতের সমান। সুতরাং সোডিয়াম ক্লোরাইডকে পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাস বলা হয়।



2B.14 একটি ঘনকাকার কেলাসের একক কোষে গড়ে কয়টি পরমাণু, অণু বা আয়ন থাকতে পারে ?

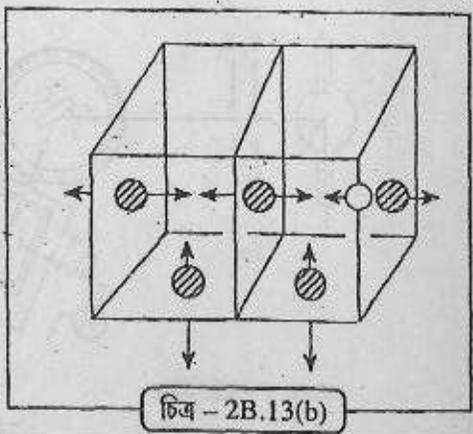
(ক) সাধারণ বা আদি ঘনকাকার (Simple Cubic) কেলাসের একটি কোষের আটটি কোণে একটি করে মোট আটটি বিন্দু আছে। আবার প্রতিটি কৌণিক বিন্দু আটটি একক কোষের মধ্যে সমান অংশে বিভক্ত থাকে। অর্থাৎ একটি একক কোষের একটি কৌণিক বিন্দুর $\frac{1}{8}$ অংশ ঐ কোষের অধিকারে থাকে। অতএব একটি একক কোষে গড়ে বিন্দুর সংখ্যা $8 \times \frac{1}{8} = 1$ (চিত্র নং 2B-13(a))।



(খ) অবয়ব কেন্দ্রিক (দেহ কেন্দ্রিক) (Body-Centered Cubic) ঘনকাকার কেলাসের একক কোষে আটটি কোণায় আটটি বিন্দু ছাড়াও অবয়ব কেন্দ্রে একটি বিন্দু আছে যেটি একটি কোষের নিজস্ব। অপরদিকে আটটি কৌণিক বিন্দুর প্রত্যেকে আটটি কোষে বিভাজিত। সুতরাং অবয়ব কেন্দ্রিক একক কোষে গড়ে মোট বিন্দু সংখ্যা = $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$

(গ) পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার (Face-centered cubic) কেলাসের একক কোষের আটটি কোণে আটটি বিন্দু ছাড়াও ছটি

পার্শ্বতলের প্রতিটির কেন্দ্রে একটি করে মোট ছটি পার্শ্ববিন্দু আছে। আটটি কৌণিক বিন্দুর প্রত্যেকে আটটি একক কোষে-বিভাজিত থাকে। কিন্তু পার্শ্ববিন্দুগুলির প্রত্যেকে পাশাপাশি দুটি একক কোষের মধ্যে বিভাজিত থাকে (চিত্র নং 2B.13b)।

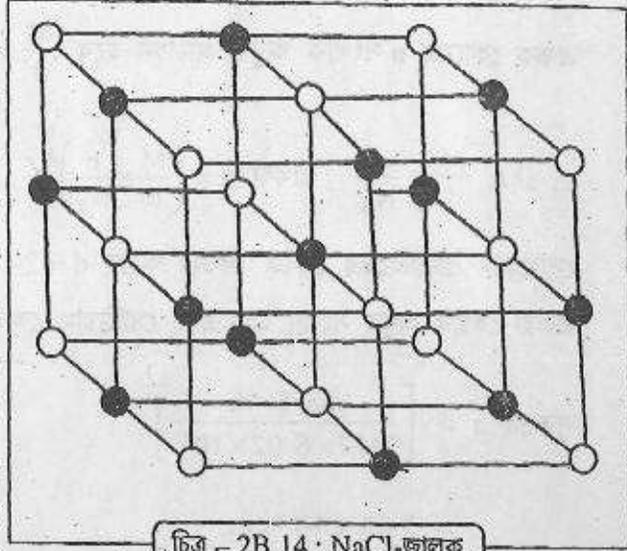


সুতরাং এই ধরনের একক কোষে মোট বিন্দু সংখ্যা (গড়ে) = $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$

2B.15 সোডিয়াম ক্লোরাইড, পটাশিয়াম ক্লোরাইড এবং সিজিয়াম ক্লোরাইডের গঠনাকৃতি।

2B.15 (a) সোডিয়াম ক্লোরাইডের ঘনকাকার কেলাসের বিভিন্ন তলের মধ্যবর্তী দূরত্বের অনুপাত $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1.00 : 0.707 : 1.154$ থেকে বলা যায় সোডিয়াম ক্লোরাইডের কেলাস পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার জালক দ্বারা গঠিত। চিত্র 2B-

14 এ দেখানো হয়েছে কালো গোলক Na^+ আয়ন কণা এবং সাদা ফাঁকা গোলক Cl^- আয়ন কণা। এটি প্রকৃতপক্ষে দুটি পরস্পরভেদী পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার একক কোষের সমন্বয়। একটি একক কোষ Na^+ দিয়ে এবং অপরটি Cl^- আয়ন দিয়ে তৈরী। চিত্রটি থেকে স্পষ্ট যে প্রত্যেকটি সোডিয়াম কণা (আয়ন) ছয়টি ক্লোরিন কণা (আয়ন) দ্বারা পরিবেষ্টিত এবং প্রত্যেকটি ক্লোরিন কণাও অনুরূপভাবে ছয়টি সোডিয়াম কণা দ্বারা পরিবেষ্টিত। সুতরাং এক্ষেত্রে সন্নিবেশ



সংখ্যা (Co-ordination number) ছয়। চিত্র নং 2B-14 এ আরও দেখান যায় যে, দুটি ক্লোরিন কণার মধ্যে একটি সোডিয়াম কণা এবং দুটি সোডিয়াম কণার মধ্যে একটি ক্লোরিন কণা অবস্থিত। অর্থাৎ একক কোষের পার্শ্ব দৈর্ঘ্য যদি দুটি ক্লোরিন কণা অথবা দুটি সোডিয়াম কণার দূরত্ব হয় তবে একটি ক্লোরিন কণা এবং একটি সোডিয়াম কণার দূরত্ব তার অর্ধেক হবে। চিত্রে আরও দেখা যায় যে ক্লোরিন কণার আটটি কোণে বর্তমান এবং প্রত্যেকে আটটি কোণে বিভক্ত অর্থাৎ $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ক্লোরিন কণার সমান এবং ছয়টি তলের কেন্দ্রে একটি ক্লোরিন কণা প্রত্যেকে পাশাপাশি দুটি কোণে বিভক্ত অর্থাৎ $6 \times \frac{1}{2} = 3$ টি ক্লোরিন কণার সমান। অর্থাৎ একটি একক কোষে 4টি ক্লোরিন কণা বর্তমান। আবার একক কোষের কেন্দ্রে একটি সোডিয়াম কণা এবং 12 টি পার্শ্বদৈর্ঘ্যের মধ্যস্থলে একটি করে সোডিয়াম কণার প্রত্যেকে 4টি কোণে বিভক্ত। অর্থাৎ একক কোষে মোট সোডিয়াম কণা = $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ টি সোডিয়াম কণা বিদ্যমান। অর্থাৎ একটি একক কোষে 4টি সোডিয়াম আয়ন এবং 4টি ক্লোরাইড আয়ন অর্থাৎ 4টি সোডিয়াম ক্লোরাইড অণু আছে।

এখন ধরি একটি ঘনকাকার একক কোষের আয়তন = v

এবং দৈর্ঘ্য = a এবং একক কোষের অণুর সংখ্যা = n ,

কঠিনটির আণবিক গুরুত্ব M , ঘনত্ব d এবং আণবিক আয়তনে অণুর সংখ্যা N_0 = অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা।

যেহেতু আণবিক আয়তন = $\frac{M}{d}$ তে অণুর সংখ্যা N_0

একক কোষের n সংখ্যক অণুর আয়তন হবে $\frac{M}{d} \times \frac{n}{N_0} = v = a^3$.

$$\therefore a^3 = \frac{M}{d} \times \frac{n}{N_0} \quad \text{অথবা} \quad a = \left(\frac{M}{d} \times \frac{n}{N_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

সোডিয়াম ক্লোরাইডের ক্ষেত্রে দেওয়া আছে $d = 2.17 \text{ c.c./gm}$.

একক কোষে অণুর সংখ্যা = 4 এবং সোডিয়াম ক্লোরাইডের আণবিক গুরুত্ব = 58.5.

$$\text{সুতরাং } a = \left[\frac{58.5 \times 4}{2.17 \times 6.02 \times 10^{23}} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$= 5.63 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

সুতরাং Na^+ এবং Cl^- এর মধ্যে দূরত্ব $r_0 = \frac{1}{2} \times 5.63 \text{ \AA}$

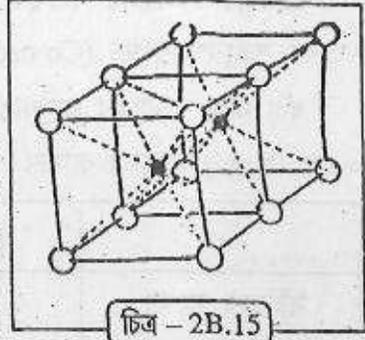
$$= 2.815 \text{ \AA}.$$

2B.15(b) পটাসিয়াম ক্লোরাইডের একক কোষ সোডিয়াম ক্লোরাইডের মতই পরস্পরভেদী পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার এবং Na^+ আয়ন যে কোন অসুপাতে K^+ কে প্রতিস্থাপিত করতে পারে। কিন্তু K^+ আয়ন এবং Cl^- এর ইলেকট্রনীয় বিন্যাস (Ar-এর বিন্যাস) এক হওয়ায় আয়ন দুটির আকার এক এবং X-রশ্মিকে বিচ্ছুরণ ক্ষমতা একই রকম। ফলে বাস্তবে পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাস হলেও 8টি ছোট ছোট সরল ঘনকাকার কেলাসে পরিণত হয় যাদের প্রত্যেকটি একটি NaCl একক কোষের $\frac{1}{8}$ ভাগ।

প্রকৃতপক্ষে X-রশ্মির সাপেক্ষে KCl কেলাসের বিভিন্ন তলের দূরত্বের অনুপাত পাওয়া গেছে

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} = 1 : 0.707 : 0.577$$

যা সরল ঘনকাকার কেলাসকেই প্রমাণ করে।



চিত্র - 2B.15

2B.15 (c) আবার CsCl এর কেলাসে আয়ন দুটির আকারে যথেষ্ট পার্থক্য থাকার ফলে অবয়ব কেন্দ্রিক ঘনকাকার জালকের আকারে থাকে। অর্থাৎ একক কোষের অবয়ব কেন্দ্রে সিজিয়াম (Caesium) এবং আটটি কোণে ক্লোরিন অথবা আটটি কোণে সিজিয়াম এবং কেন্দ্রে ক্লোরিন কণা থাকে। বরং বলা যায় দুটি সরল ঘনকাকার জালক একটি ক্লোরিন কণার এবং অপরটি সিজিয়াম কণার পরস্পরকে ভেদ করে থাকে। [চিত্র নং 2B-15]

2B.16 কঠিনের শ্রেণী বিভাজন (বন্ধনীর ভিত্তিতে) :

কেলাসে অবস্থিত বিভিন্ন পরমাণু বা আয়নের মধ্যে বিভিন্ন প্রকারের আকর্ষণ বল কাজ করে। তার ভিত্তিতে কঠিনকে কয়েকটি ভাগে ভাগ করা যায়।

(ক) আয়নীয় কেলাস : দুটি পরমাণু মধ্যে ইলেকট্রন বর্জন ও গ্রহণের ফলে যথাক্রমে ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের সৃষ্টি হয়। বিপরীত ধর্মী আয়নগুলির কুলম্বীয় আকর্ষণ বল অতিশয় প্রবল হওয়ার জন্য কেলাসটি উচ্চ বন্ধন শক্তি সম্পন্ন জালকের সৃষ্টি করে। X-রশ্মির পরীক্ষায় দেখা গেছে কণাগুলি পরমাণু নয় আয়ন।

এই ধরনের কেলাসের বৈশিষ্ট হল এদের গলনাঙ্ক এবং স্ফুটনাঙ্ক অতি উচ্চ কারণ এদের আয়নীয় শক্তি অতিক্রম করতে প্রচুর শক্তির প্রয়োজন হয়। আয়নীয় কঠিন কেলাস শুষ্ক ও বিশুদ্ধ অবস্থায় বিদ্যুতের অপরিবাহী কিন্তু গলিত হলে অথবা ধুবীয় দ্রাবকে দ্রবীভূত অবস্থায় সচল তড়িৎ বাহকের কাজ করে এবং তড়িৎ বিশ্লেষণ হিসাবে ব্যবহৃত হয়।

এরা জল বা ধুবীয় দ্রাবকে সহজে দ্রাব্য। কিন্তু অধুবীয় বা সমযোজী দ্রাবকে দ্রবীভূত হয় না। আয়নীয় কেলাস অত্যন্ত দৃঢ় কিন্তু অতিরিক্ত চাপে কেলাসাকৃতি বজায় রেখে কোন একটি তল বরাবর বিচ্ছিন্ন হয়।

উদাহরণ : NaCl, MgO, CsCl, KI, K₂O, LiH প্রভৃতি।

ব্যাসার্ধ অনুপাত নিয়ম :

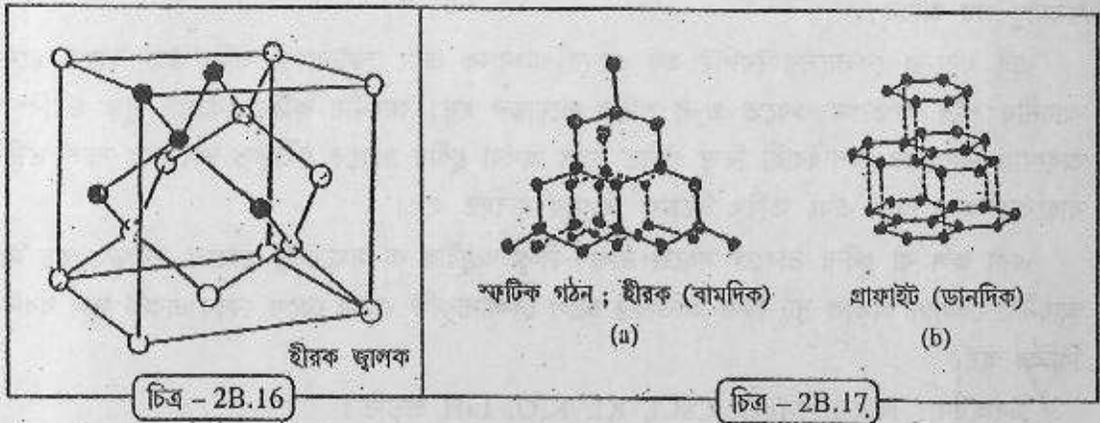
আয়নীয় কেলাসের ধনাত্মক ও ঋণাত্মক আয়নের আকারের (ব্যাসার্ধ) অনুপাত থেকে পাউলিং তাদের সম্মিলন সংখ্যা (Co-ordination number) নির্ণয় করেন।

ধরা যাক ব্যাসার্ধের অনুপাত $\rho = \frac{r_s}{r_c}$ । এখানে r_s = ছোট (Small) আয়নের ব্যাসার্ধ এবং r_c = বড় (large) আয়নের ব্যাসার্ধ। সাধারণত: 1 : 1 আয়নীয় যৌগের ক্ষেত্রে নিয়মটি নীচে দেওয়া হল।

| ρ | $\rho < 0.414$ | $0.414 < \rho < 0.732$ | $\rho = > 0.732$ |
|----------------|-----------------|------------------------|------------------|
| সম্মিলন সংখ্যা | 4 | 6 | 8 |
| গঠন | ত্রিভুজ ব্রেন্ড | NaCl | CsCl |

কেলাসের ব্যাসার্ধ অনুপাত জানা থাকলে তার গঠনাকৃতি সহজে ধারণা করা যায়।

(খ) সমযোজী কেলাস : ইলেক্ট্রন যুগলের পরস্পর ভাগাভাগির (Sharing) ফলে অর্থাৎ পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষকের (Valence Orbital) অভিলেপনের (Overlapping) ফলে সমযোজী বন্ধনের সৃষ্টি হয়। কার্বন পরমাণুর মত যে সমস্ত পরমাণু চারটি সমযোজী বন্ধন গঠন করে তারা সমযোজী বন্ধনের দ্বারা ত্রি মাত্রিক কেলাস গঠন করে। হীরক বা ডায়মন্ডের ক্ষেত্রে প্রতিটি কার্বন পরমাণু অপর ল্যাটিসের চারটি পরমাণু দ্বারা পরিবেষ্টিত। অর্থাৎ জালকটি যেন পরস্পর অন্তঃপ্রবিষ্ট যে কোন দুটি পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার জালকের সমন্বয়ে গঠিত [চিত্র নং 2B-16] প্রতিটি কার্বন পরমাণু যেন রেগুলার টেট্রাহেড্রনের এর কেন্দ্রে অবস্থিত থেকে (sp_3 সংকরায়ন জন্য) অপর চারটি সমদূরবর্তী C পরমাণুর সংগে সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ থাকে। পরমাণুগুলির পারস্পরিক দূরত্ব 1.54 \AA । হীরকের



কাঠিন্য (hardness) সম্ভবতঃ এই বন্ধনীর জন্য। বন্ধন কক্ষকগুলি সম্পূর্ণ সম্পৃক্ত হওয়ায় হীরক অপরিবাহী। হীরক কেলাস বিরাটাকার (Giant or macromolecule) অনু [চিত্র নং 2B.17(a)] হিসাবে প্রতীয়মান হয়।

গ্রাফাইটের কেলাস কতকগুলি সমতলীয় কার্বন পরমাণুর স্তর (Layer of Co-planar C-atoms) দ্বারা গঠিত। প্রতি স্তরের কার্বন পরমাণুগুলি সমযোজ্যতা সম্পন্ন (Sp^2 সংকরায়ন বন্ধনে আবদ্ধ) এবং উহাদের পারস্পরিক দূরত্ব 1.42Å । ছয় সদস্য যুক্ত বেনজিন বলয়ের পরমাণু সজ্জার মত হেক্সাগোনাল চাদর (sheet) তৈরী করে। এক একটি কার্বন পরমাণু অপর তিনটি পরমাণুর সংগে যুক্ত থাকে। সমস্ত চাদরে π ইলেকট্রন গতিশীল থাকে বলে তড়িৎ পরিবাহীতা দেখা যায়। দুই সমান্তরাল পাতের মধ্যে দূরত্ব থাকে 3.41Å যে কোন যোজক বন্ধনমাত্রার দূরত্ব অপেক্ষা বেশী। চাদরে (Sheet) অবস্থিত কার্বন পরমাণুর মধ্যে ক্রিয়াশীল বল (force) আন্তঃস্তরীয় আকর্ষণ বল থেকে-বেশী। ফলে গ্রাফাইট নরম ও পিচ্ছিল থাকে এবং চাপে পাতগুলি সহজে আলাদা হতে পারে। [চিত্র নং 2B-17(b)]।

(ক) সাধারণভাবে সমযোজী কেলাসের সন্নিবেশ সংখ্যা কম হওয়ায় কেলাসের ঘনত্ব কম।

(খ) সমযোজী কেলাস খুব শক্ত ও ভঙ্গুর হয়

(গ) গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক আয়নীয় কেলাসের তুলনায় অনেক কম।

(ঘ) প্রায় ক্ষেত্রেই এরা তড়িৎ কুপরিবাহী।

(গ) ধাতব কেলাসঃ ধাতব মৌল সাধারণতঃ তিনভাবে কেলাসিত হয়।

১। পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার (face centred cubic)

২। ঘনসন্নিবিষ্ট ষড়ভুজাকার (Close packed hexagonal)

৩। অবয়ব কেন্দ্রিক ঘনকাকার (body centred cubic)

পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার ও ঘনসন্নিবিষ্ট ষড়ভুজাকার জালকে প্রত্যেক পরমাণু অপর বারটি পরমাণুর সংগে সংশ্লিষ্ট (in contact) এবং অবয়বকেন্দ্রিক জালকে সন্নিহিত (adjacent) পরমাণু সংখ্যা আট পর্য্যন্ত হয়। পর্যায় সারণীর ৪র্থ শ্রেণীর মৌলগুলির পরমাণু সকলের মধ্যে যোজ্যতা ইলেকট্রন সংখ্যা চার এবং সর্বাধিক চার সংখ্যক পরমাণুর সংগে সমযোজী বন্ধনের দ্বারা যুক্ত হতে পারে। অন্য মৌলের ক্ষেত্রে এই সংখ্যা চার অপেক্ষা কম। ফলে ধাতুর পরমাণুগুলিতে সমযোজী বন্ধনে, যুক্ত হবার প্রয়োজনীয় যোজ্যতা ইলেকট্রন (valence electron) নেই।

ফলে ধাতব কেলাসে ধাতুর পরমাণুগুলি সংলগ্ন পরমাণুর সংগে যে বন্ধন শক্তি দ্বারা যুক্ত হয় তাকে ধাতব বন্ধন বলে। এখানে যোজ্যতা ইলেকট্রনগুলি ধাতব পরমাণু ছেড়ে মুক্ত অবস্থায় থাকে এবং সমগ্র

পাতটির বিভিন্ন পরমাণুর মধ্যে অবাধে বিচরণ করে এবং ধাতব পরমাণুগুলি ধনাত্মক আয়নে পরিণত হয়।

ধাতুর আয়নন বিভব অত্যন্ত কম হওয়ার জন্য ধাতব পাতের পরমাণুগুলির যোজ্যতা ইলেকট্রনগুলি মুক্ত অবস্থায় ইলেকট্রন মেঘ বা ইলেকট্রন গ্যাসের সৃষ্টি করে এবং সমস্ত ধাতব পাতটিকে আবৃত রাখে। ইলেকট্রন ছেড়ে দেওয়ার পর পরমাণুর ধনাত্মক আয়নগুলি স্থির তড়িতাকর্ষণ বলে আবদ্ধ থাকে।

ধাতব কেলাসের ধর্ম অন্য কেলাস থেকে আলাদা।

(ক) ধাতব আয়নগুলির সুযম বিন্যাসের জন্য এরা কেলাসাকার হয়।

(খ) ধাতুর গলনাঙ্ক মাঝারি থেকে উচ্চ হতে পারে।

(গ) ধাতুগুলি মুক্ত সচল ইলেকট্রনের প্রাচুর্যের জন্য তাপ ও বিদ্যুতের সুপরিবাহী।

(ঘ) আলোর সাপেক্ষে ধাতু অসচ্ছ। প্রকৃতপক্ষে ইলেকট্রন মেঘ আলোকে শোষণ করে।

(ঙ) ধাতব কেলাস আঘাতের ফলে বিকৃত হলেও অনেক সময় ভাঙে না।

(চ) ভ্যান্ডার ওয়ালস ধর্মী কেলাস : অণু বা পরমাণুর মধ্যে দৌদুলামান ডাইপোলার উপস্থিতির জন্য অণুগুলির মধ্যে যে সামান্য আকর্ষণ বল কাজ করে তার জন্য কেলাসের অণুগুলির মধ্যে এক শ্রেণীর বন্ধনের সৃষ্টি হয়। তাকে ভ্যান্ডার ওয়ালস বন্ধনী বলে। দুটি পাশাপাশি বন্ধনহীন নিউক্লিয়াসের অর্ধেক দূরত্বে ভ্যান্ডারওয়ালস ব্যাসার্ধ বলে। ভ্যান্ডারওয়ালস বল গ্যাসে অনুপস্থিত হলেও কম উষ্ণতায় তরল বা কঠিনের ক্ষেত্রে কার্যকরী হয়। লন্ডন বল, বিচ্ছুরণ বল, ধ্রুবীয়-ধ্রুবীয় বল, হাইড্রোজেন বন্ধনী জাতীয় দুর্বল মাত্রার বলগুলি ভ্যান্ডার ওয়ালস বলের সমার্থক। এই ধরণের কেলাসের গলনাঙ্ক এবং স্ফুটনাঙ্কের মান কম এবং এটি সহজেই বিকৃতি লাভ করে। N_2 , CCl_4 , C_6H_6 প্রভৃতি পদার্থের মধ্যে এ জাতীয় বল বর্তমান।

2B.17 কঠিন পদার্থের তাপ গ্রাহিতা (Heat Capacity of Solids) :

1819 খৃষ্টাব্দে বিজ্ঞানী ডুলং ও পেটিট (P.L. Dulong and A.T. Petit) কঠিন মৌল সমূহের আপেক্ষিক তাপ সংক্রান্ত একটি সূত্র আবিষ্কার করেন। সূত্রটি হল—

কঠিন মৌল পদার্থের পারমাণবিক তাপ অর্থাৎ আপেক্ষিক তাপ এবং পারমাণবিক গুরুত্বের গুণফল সবক্ষেত্রে এক এবং এর মান প্রায় 6.2 ক্যালরি/গ্রাম অণু/ডিগ্রী।

অন্যভাবে বলা যায় এক গ্রাম পরমাণু লিথিয়াম ($M = 6.94$ গ্রাম) এবং এক গ্রাম পরমাণু ইউরেনিয়াম ($M = 238.07$ গ্রাম) এক ডিগ্রী উষ্ণতা বৃদ্ধিতে প্রায় একই পরিমাণ তাপ গ্রহণ করবে। নীচের সারণীতে সাধারণ তাপমাত্রায় কয়েকটি কঠিন মৌলের পারমাণবিক তাপ দেওয়া হল।

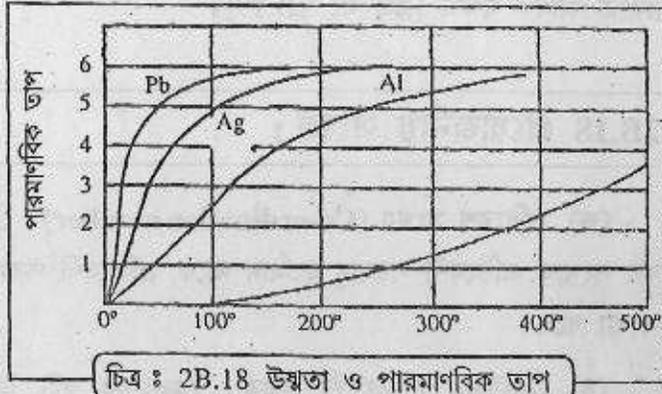
সারণী নং-III কয়েকটি কঠিন মৌলের পারমাণবিক তাপ

| মৌল | পারমাণবিক তাপ | মৌল | পারমাণবিক তাপ |
|-----|---------------|-----|---------------|
| Li | 6.53 | C | 1.37 |
| Na | 6.50 | B | 2.64 |
| Cu | 5.88 | Be | 3.4 |
| Pb | 6.52 | Si | 4.75 |

সারণীতে দেখা যায় নিম্ন পারমাণবিক ভর এবং উচ্চ গলনাঙ্ক সম্পন্ন কঠিন যেমন C, B, Be প্রভৃতি মৌলের ক্ষেত্রে সাধারণ উষ্ণতায় ডুলং ও পেটিটের সূত্রের ব্যতিক্রম দেখা যায়।

এই সব ক্ষেত্রে আপেক্ষিক তাপ উষ্ণতার সংগে পরিবর্তিত হয়। ফলে পারমাণবিক তাপও উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল। যথেষ্ট উচ্চ তাপমাত্রায় পারমাণবিক তাপের মান প্রায় 6.2 ক্যালরিতে পৌঁছায় [চিত্র 2B-18]।

ডুলং-পেটিটের সূত্রটিকে শক্তি সমবন্টন (Equipartition principle) থেকেও ব্যাখ্যা করা যায়। কঠিনের ক্ষেত্রে স্থানান্তরজনিত গতি (translational motion) এবং ঘূর্ণনজনিত গতির



(rotational motion) প্রকাশ সম্ভব হয় না। কেবল কম্পনজনিত গতি (Vibrational motion) ক্রিয়াশীল থাকে। কঠিন পরমাণুর তিনটি সম্ভাব্য দিকে কম্পন সম্ভব। প্রতিটি কম্পনজনিত স্পন্দনের স্বাধীনমাত্রা দুই। অর্থাৎ প্রতিটি কম্পনের সাপেক্ষে শক্তির পরিমাণ $2 \times \frac{1}{2} kT = kT$, যেখানে k বোলৎসমান ধ্রুবক (গ্যাসের পাঠ দ্রষ্টব্য)। তিনটি কম্পনজনিত স্বাভাবিক মাত্রার মোট শক্তি হবে $3kT$ । একমোল পরমাণুর জন্য মোট শক্তির পরিমাণ হবে $3kT \cdot N_0$, যেখানে N_0 অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা অর্থাৎ $3RT$ ।

সুতরাং $U = 3RT$ হলে $[U = \text{এক মোল কঠিনের মোট আভ্যন্তরিন শক্তি}]$

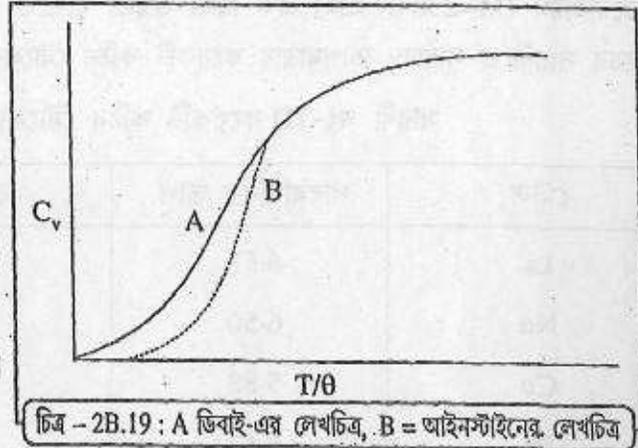
$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$= 3R = 6 \text{ ক্যালরি/মোল/ডিগ্রী}$$

$$= 25 \text{ জুল/মোল/ডিগ্রী}$$

যা ডুলং-পেটিটের সূত্রকে প্রমাণ করে।

কিন্তু কম তাপমাত্রায় এই সনাতনী তত্ত্ব বিফল হয়।



কোয়ান্টাম তত্ত্বকে স্বীকার করে নিয়ে

আইনস্টাইন এবং ডিভাই নিজ নিজ সমীকরণ প্রকাশ করেন। উচ্চ উষ্ণতায় উভয়ই কার্যকরী। উভয় সমীকরণই C_v বনাম T/θ লেখচিত্রের সাহায্যে ব্যাখ্যা করা যায়। অন্যদিকে অতি নিম্ন উষ্ণতায় ডিভাই এর তত্ত্ব যেমন বিশেষ কার্যকরী মধ্যম তাপমাত্রার ক্ষেত্রে আইনস্টাইনের মডেল তাপগাহীতার ব্যাখ্যা করতে অধিক সক্ষম [চিত্র নং 2B.19]।

2B.18 প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা :

(ক) সন্নিবেশ সংখ্যা (Co-ordination number) : কেলাসের একটি পরমাণু থেকে সমদূরত্বে যত সংখ্যক প্রতিবেশী পরমাণু বর্তমান থাকে, প্রতিবেশী পরমাণুর সেই সংখ্যাকে কেলাসটির সন্নিবেশ সংখ্যা বলে।

(খ) নিকটতম প্রতিবেশী দূরত্ব : কেলাসের দুটি নিকটতম পরমাণুর কেন্দ্রবিন্দুর দূরত্বকে নিকটতম দূরত্ব বলে। r একটি পরমাণুর ব্যাসার্ধ হলে, এই দূরত্ব হবে $2r$ ।

(গ) পারমাণবিক সংকলন গুণনীয়ক (Atomic Packing factor) (পা. স. গু) : কেলাসের একক কোষের মোট আয়তনের যে অংশ একক কোষে উপস্থিত পরমাণুগুলি দ্বারা অধিকৃত হয় তাকে পারমাণবিক সংকলন গুণনীয়ক বলে।

(ঘ) আদর্শ ঘনত্ব (Ideal density) : কেলাসের একক কোষের যে কটি পরমাণু, অণু বা আয়ন উপস্থিত থাকে তাদের ভরকে একক কোষের আয়তন দিয়ে ভাগ করলে যে ঘনত্ব পাওয়া যায় তাকে কেলাসটির আদর্শ ঘনত্ব বলে।

$$\text{আদর্শ ঘনত্ব } \rho = \frac{M \times n}{N_0 \times a^3} = \frac{M \cdot n}{N_0 \cdot a^3}$$

M = কঠিন পদার্থের পারমাণবিক অথবা আণবিক ওজন।

a = একক কোষের দৈর্ঘ্য; n = একটি কোষে

উপস্থিত পরমাণু বা অণুর সংখ্যা।

N_0 = অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা।

2B.19 সারাংশ :

- কঠিনের দুটি রূপ কেলাসাকার এবং অনিয়তাকার। উভয়েরই দৃঢ়তা এবং অসংনম্যতা বর্তমান।
- কেলাসের গঠন কয়েকটি সূত্র মেনে চলে যেমন—
 - (ক) কেলাস কোণের স্থিরতা সূত্র : একই বস্তুর কেলাসের বাহ্যিক আকৃতি যেমনই হ'ক একই ধরণের দুটি আন্তঃতলের মধ্যে কোণের পরিমাপ এক।
 - (খ) প্রতিসাম্য সূত্র : কেলাসে তিন প্রকারের প্রতিসাম্য সূত্র বর্তমান।
 - (i) তল প্রতিসাম্য (ii) অক্ষ প্রতিসাম্য (iii) কেন্দ্র প্রতিসাম্য।
 একটি বস্তুর কেলাসের প্রতিসাম্যগুলি একই হবে।
 - (গ) মূলদ সূচক সূত্র : এই সূত্র দুভাবে প্রকাশ করা যায় ভাইস সূচক এবং মিলার সূচক। মিলার সূচক বর্তমানে বিশেষ কার্যকরী। কোন তলের মিলার সূচক হবে (hkl) এবং একই রকম দুটি তলের দূরত্ব হবে d_{hkl} ।
- কেলাসের একক কোষগুলিকে—
 - (ক) তিনটি অক্ষের অন্তঃখণ্ডের পারস্পরিক সম্পর্ক এবং তিনটি কেলাস কোণের সম্পর্কের ভিত্তিতে ৭টি মূল শ্রেণীতে ভাগ করা যায়। এবং

(খ) প্রতিটি শ্রেণীর প্রতিসাম্য চরিত্র অপরিবর্তিত রেখে বিন্দুগুলির অবস্থানের ভিত্তিতে একাধিক সংগঠন কাঠামো তৈরী হয় এবং মোট 14 টি ব্রেভাইস জালকে ভাগ করা যায়।

- তিন প্রকার ঘনকাকার কেলাস জালকে বিভিন্ন প্রকারের তলের দূরত্বের অনুপাত নিম্নরূপ—

$$\text{সরল ঘনকাকার, } d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} = 1 : 0.707 : 0.577$$

$$\text{অবয়ব কেন্দ্রিক ঘনকাকার, } d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2\sqrt{3}} = 1 : 1.414 : 0.577$$

$$\text{পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার, } d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} = 1 : 0.707 : 1.154$$

- ব্র্যাগের সমীকরণ ; $n\lambda = 2d\sin\theta$ ব্র্যাগের সমীকরণে $\lambda = X$ -রশ্মির তরঙ্গ দৈর্ঘ্য $d =$ দুটি তলের ব্যবধান, $\theta =$ আপতন অথবা নিষ্ক্ষেপ কোণ। $n =$ প্রতিফলন ক্রম। অর্থাৎ X -রশ্মির তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের সংগে কেলাস তলের ব্যবধানের সম্পর্ক বর্তমান। এর সাহায্যে কেলাসের আভ্যন্তরীণ গঠনের চিত্ররূপ পাওয়া যায়।

- বিভিন্ন প্রকার ঘনকাকার কেলাসে উপস্থিত অণু, পরমাণু অথবা আয়নের প্রাপ্ত গড় সংখ্যা নিম্নরূপ :

সরল ঘনকাকার কেলাসে প্রাপ্ত গড় সংখ্যা = 1, অণু, পরমাণু বা আয়ন

অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসে প্রাপ্ত গড়সংখ্যা = 2

পার্শ্বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসে প্রাপ্ত গড় সংখ্যা = 4

- বন্ধন শক্তির বিচারে কেলাসকে চারটি শ্রেণীতে ভাগ করা যায়।

(ক) আয়নীয় কেলাস (খ) সমযোজী কেলাস (গ) ধাতব কেলাস এবং (ঘ) ভ্যান্ডার ওয়াল ধর্মী কেলাস।

- কঠিনের তাপগ্রাহিতা একটি ধ্রুবক রাশি :

6 ক্যালরি / মোল / ডিগ্রী অথবা 25 জুল / মোল / ডিগ্রী কঠিন মৌলের পারমাণবিক তাপ সম্পর্কিত ডুলং এবং পেটিটের সূত্রে এর প্রাথমিক সমর্থন মেলে। শক্তির সম-বন্টন নীতির দ্বারা এটি প্রমাণ করা যায়। কিন্তু C_v তাপমাত্রার সংগে পরিবর্তিত হয় এবং উচ্চ তাপমাত্রায়

পূর্ণ মানে পৌঁছায়। নিম্নতাপমাত্রায় তাপপ্রাহিতার নিম্নমানের ব্যাখ্যা করতে ডুলং পেটিটের সূত্রটি অঙ্কন। কোয়াটার্টাম তত্ত্বকে স্বীকার করে আইনস্টাইন এবং ডিবিই আলাদাভাবে যে তত্ত্বের অবতারণা করেন তাতে যথাক্রমে মধ্যম তাপমাত্রা এবং নিম্নতাপমাত্রায় প্রাপ্ত C_v এর মানের সমর্থন পাওয়া যায়।

2B.20 গাণিতিক প্রশ্নাবলী :

1. 2.30×10^{-8} cm. তরঙ্গ দৈর্ঘ্য বিশিষ্ট X-রশ্মির একটি কেলাস তলের প্রথম ক্রমের বিচ্ছুরণের মান $27^\circ 8'$ । আন্তঃতলের দূরত্ব কত ?

$$\text{সংকেত : } d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1 \times 2.3 \times 10^{-8}}{2 \sin 27^\circ 8'}$$

2. একটি তলের ভাইস সূচক $1, 1, \alpha$ হলে মিলার সূচক কত হবে ?

3. 4.2 \AA দৈর্ঘ্য বিশিষ্ট একটি ঘনক জাফরির তলের মিলার সূচক (220) হলে আন্তঃতলীয় দূরত্ব কত হবে ?

$$[\text{সংকেত : } d_{220} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + h^2 + l^2}} = \frac{4.2}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}} = \dots \text{ \AA}]$$

4. X, Y, Z অক্ষে কোন একটি কেলাস পৃষ্ঠের অন্তঃখণ্ড বা ছেদগুলি যথাক্রমে $\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}$ হলে ঐ পৃষ্ঠের মিলার সূচক কত হবে ? [উঃ 212]

5. ঘনকাকার সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসের (100), (110) এবং (111) তল থেকে দ্বিতীয় ক্রমের X-রশ্মি প্রতিফলন যথাক্রমে 11.85° , 17.0° এবং 10.5° কোণে ঘটে। প্রমাণ করুন কেলাসটি পার্বকেন্দ্রিক।

$$[\text{সংকেত : } d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{2\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda}{\sin \theta}]$$

$$\therefore d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{1}{\sin 11.85^\circ} : \frac{1}{\sin 17^\circ} : \frac{1}{\sin 10.5^\circ}]$$

6. কোন ঘনকাকার কেলাসের (100), (110) এবং (111) তল থেকে X-রশ্মির ($\lambda = 0.581 \text{ \AA}$) প্রথম ক্রম, প্রতিফলন যথাক্রমে $6^\circ 57'$, $4^\circ 54'$ এবং $12^\circ 14'$ কোণে হয়। জালকটির স্বরূপ কী হবে ?

$$\text{[সংকেত : } d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\begin{aligned} \therefore d_{100} : d_{110} : d_{111} &= \frac{1}{\sin 6^\circ 57'} : \frac{1}{\sin 4^\circ 54'} : \frac{1}{\sin 12^\circ 14'} \\ &= \frac{1}{\sin 6.95^\circ} : \frac{1}{\sin 4.9^\circ} : \frac{1}{\sin 12.23^\circ} \end{aligned}$$

উঃ অবয়ব কেন্দ্রিক ঘনকাকার।

7. পটাশিয়াম অবয়বকেন্দ্রিক ঘনক হিসাবে কেলাসিত হয়। এর ঘনত্ব $= 0.856 \times 10^3$ কেজি মিটার⁻³। ঘনকটির একক কোষের প্রান্ত দৈর্ঘ্য নির্ণয় করুন এবং (200) তলগুলির এবং (100) তলগুলির নিজেদের মধ্যকার অন্তর্বর্তী দূরত্ব নির্ণয় করুন। [K পরমাণুর ওজন = 39.1]

$$\text{সংকেত : (A) প্রান্ত দৈর্ঘ্য} = a, \text{ এবং } a = \left(\frac{Mn}{\rho \times N_0} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$M = 39.1$$

$$\begin{aligned} \rho &= 0.856 \times 10^3 \times 10^3 \times (10^3)^{-3} \text{ gm/cc.} \\ &= 0.856 \text{ gm/cc} \end{aligned}$$

$$N_0 = 6.02 \times 10^{23}$$

$$n = 2 \text{ [অবয়ব কেন্দ্রিক ঘনকের একক কোষে 2টি পরমাণু থাকে]}$$

$$\therefore a^3 = \frac{39.1 \times 2}{0.856 \times 6.02 \times 10^{23}} = \frac{39.1 \times 2}{0.856 \times 6.02} \times 10^{-24}$$

$$\begin{aligned} \therefore a &= 5.333 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= 5.333 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$(B) d_{200} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}} = \frac{5.333A^\circ}{2} = 2.666A^\circ$$

$$(C) d_{100} = \frac{5.333A^\circ}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = 5.333A^\circ$$

2B.21 ছোট প্রশ্নসমূহ :

সঠিক উত্তরটি চিহ্নিত করুন।

- সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসের গঠক কণা হল
 - Na⁺ আয়ন Cl⁻ আয়ন
 - Na এবং Cl পরমাণু
 - NaCl অণু।
- সোডিয়াম ক্লোরাইড এর একটি সোডিয়াম আয়নের চারিদিকে
 - 8 টি Cl⁻ আয়ন থাকে।
 - 6 টি Cl⁻ আয়ন থাকে।
 - 12 টি Cl⁻ আয়ন থাকে।
- KCl এর কেলাসটি সরল ঘনকাকার কারণ—
 - K⁺ এবং Cl⁻ আয়ন এর ইলেকট্রন বিন্যাস এক।
 - K⁺ এবং Cl⁻ আয়ন এর আয়তন সমান।
 - K ও Cl পরমাণু সাধারণ বল দ্বারা আকর্ষিত হয়।
- X-রশ্মির ক্ষেত্রে কেলাস তলকে অপবর্তন ছাঁদ বা বিচ্ছুরণ ঝাঁঝি হিসাবে ব্যবহার করা হয় কারণ—
 - X-রশ্মির তরঙ্গ দৈর্ঘ্য 10⁻⁸ সে.মি. স্কেলে হয়।
 - X-রশ্মির ভেদ ক্ষমতা তীব্র।
 - X-রশ্মির ছবি তুলতে কাজে লাগে।

5. কঠিনের তাপগ্রাহিতা—
 - (i) তাপমাত্রা নির্ভর।
 - (ii) তাপমাত্রার উপর নির্ভর করে না।
 - (iii) বিভিন্ন মডেলের জন্য বিভিন্ন হয়।
6. একই বস্তুর সকল কেলাসের
 - (i) প্রতিসাম্যগুলি এক হবে।
 - (ii) আয়তন এক হবে।
 - (iii) বহিঃগঠন এক হবে।

ছোট প্রশ্নের উত্তর :

1. (i) 2. (ii) 3. (i) 4. (i) 5. (i) 6. (i)

2B.22 প্রশ্নাবলী (বড় প্রশ্ন):

বড় আকারের প্রশ্ন :

1. কেলাস কাকে বলে ? কেলাসের সংগে অনিয়তাকার কঠিনের পার্থক্য কী ?
[উঃ 2B.1 দেখুন]
2. (a) কেলাস বিজ্ঞানের সূত্রগুলি কী কী ?
[উঃ 2B.3 দেখুন]
(b) কেলাস কোণের স্থিরতা সূত্র কী ? আলোচনা করুন।
[উঃ 2B.4 দেখুন]
3. কেলাস প্রতিসাম্য বলতে কী বোঝায় ? এর গুরুত্ব কী ?
[উঃ 2B.5 দেখুন]
4. কেলাসের অক্ষ প্রতিসাম্য বলতে কী বোঝায় ? C_2 অক্ষ প্রতিসাম্য সম্ভব নয় কেন ?
[উঃ 2B.5 দেখুন]
5. কেলাসের প্রতিসাম্য কয় প্রকার এবং কী কী ? ঘনক কেলাসের কয়টি প্রতিসাম্য আছে এবং কী কী ? চিত্র সহযোগে দেখান।
[উঃ 2B.5 দেখুন]
6. কেলাসের একক কোষের অক্ষ মাত্রা এবং কেলাস কোণের ভিত্তিতে সাতটি প্রধান কেলাস তন্ত্রের উল্লেখ করুন এবং উদাহরণ দিন।
[উঃ 2B.9 দেখুন]

7. (a) কেলাস জালক কী? [উঃ 2B.6 দেখুন]
 (b) একক কোষ বলতে কী বোঝায়?
 (c) সরল ঘনকের তলগুলি অঙ্কন করে দেখান।
 [উঃ চিত্র 2B.10 দেখুন] [উঃ 2B.7 দেখুন]
8. (a) মূলদ সূচক সূত্র বলতে কী বোঝায়?
 (b) ভাইস সূচক কাকে বলে?
 (c) মিলার সূচক কী এবং মিলার সূচকের তাৎপর্য কী? [উঃ 2B.8 দেখুন]
9. একটি কেলাসের মিলার সূচক নির্ণয় পদ্ধতি দেখান—উদাহরণ দিন। [উঃ 2B.8 দেখুন]
10. ব্রেভাইস জালক কী ও কয় প্রকার আলোচনা করুন। [উঃ 2B.10 দেখুন]
11. বিভিন্ন প্রকারের ঘনকাকার কেলাসের তলগুলির মধ্যবর্তী দূরত্বের অনুপাত নির্ণয় করুন।
 [উঃ 2B.11 দেখুন]
12. সরল ঘনকাকার, পার্শ্বকেন্দ্রিক ও অবয়বকেন্দ্রিক ঘনকাকার কেলাসের একটি এককে কয়টি পরমাণু আছে? কেলাসের তলগুলির মিলার সূচকগুলি কি হবে?
 [উঃ 2B.14, 2B.8 দেখুন]
13. ব্র্যাগের পদ্ধতি আলোচনা করুন। সমীকরণটি কী? সমীকরণটি কী নির্দেশ করে।
 [উঃ 2B.12 দেখুন]
14. ব্র্যাগের সমীকরণ নির্ণয় করুন। [উঃ 2B.12 দেখুন]
15. বিভিন্ন প্রকারের তলসমূহ থেকে অপবর্তিত রশ্মির তীব্রতার পার্থক্য হয় কেন?
 [উঃ 2B.12 দেখুন]
16. টীকা লিখুন : [উঃ 2B.16 দেখুন]
 (a) আয়নীয় কেলাস
 (b) সমযোজী কেলাস
 (c) ধাতব কেলাস
 (d) ভ্যান্ডারওয়ালস ধর্মী কেলাস
17. ডুলং ও পেটিটের সূত্রটি বিবৃত করুন এবং সূত্রটির কার্যকারিতা আলোচনা করুন।
 [উঃ 2B.17 দেখুন]
18. একটি ঘনক কেলাস জালকের (100), (110), (111) তলগুলি অঙ্কন করুন।
 [উঃ চিত্র 2B.10 দেখুন]

একক 3A □ পরমাণুর কেন্দ্রিক বহির্ভূত অংশের গঠন

গঠন

3.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

3.2 কক্ষবস্তুর বিকিরণ

3.2.1 প্ল্যাঙ্কের কোয়ান্টাম সমীকরণ

3.3 হাইড্রোজেন পরমাণুর বর্ণালী

3.4 বোরের তত্ত্ব

3.5 সমারফেল্ড মডেল

3.6 কোয়ান্টাম সংখ্যা ও তার তাৎপর্য

3.7 পাউলির অপবর্জন নীতি

3.8 হুন্ড নিয়ম

3.9 ইলেকট্রনের দ্বৈত ধর্ম — কণা ও তরঙ্গ

3.10 পরমাণুর কক্ষক — তাদের আকৃতি

3.11 পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস বা সজ্জা

আউফবাউ নীতি ও তার সীমাবদ্ধতা

3.12 সারাংশ

3.13 প্রশ্নাবলী

3.14 উত্তরমালা

3.1 প্রস্তাবনা

আপনি জানেন যে, কোন মৌলের ক্ষুদ্রতম অংশ যার মধ্যে মৌলের সমস্ত ধর্ম বজায় থাকে তাকেই বলা হয় পরমাণু। ডালটনের পরমাণুবাদে বলা হয় পরমাণু অব্যক্ত কিন্তু পরবর্তীকালে জানা গেছে যে ইলেকট্রন, প্রোটন, নিউট্রন প্রভৃতি কণা দিয়ে পরমাণু গঠিত। তাহলে স্বভাবতই আপনার মনে হবে — এই কণাগুলি পরমাণুর অভ্যন্তরে কিভাবে সঞ্চিত থাকে।

মৌলের পরমাণুর দুটি অংশ — (i) কেন্দ্রস্থ একটি ক্ষুদ্র অংশ যাকে বলা হয় কেন্দ্রক বা কেন্দ্রীয় (nucleus) যার ব্যাসার্ধ কয়েক ফার্মি। কেন্দ্রকে প্রোটন, নিউট্রন ইত্যাদি কণিকা থাকে। (ii) অপেক্ষাকৃত বেশি বিস্তৃত বহিরাংশ (Extra nuclear part) যার ব্যাসার্ধ পিকো মিটার ক্রমে। এই অংশে থাকে ইলেকট্রন।

$$\begin{aligned} 1 \text{ ফার্মি} &= 1 \text{ ফেমটো মিটার} \\ \text{ফেমটো} &= 10^{-15} \\ \text{পিকো} &= 10^{-12} \end{aligned}$$

এই অংশে নিউক্লিয়াস বহির্ভূত অংশ সম্বন্ধে আলোচনা করা হবে। এই এককটি পাঠ করে আপনি কোন পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস সম্বন্ধে জানবেন।

আলোর যেমন দ্বৈতধর্ম আছে — ইলেকট্রনেরও তেমন দ্বৈতধর্ম আছে। ইলেকট্রনের কোন কোন ধর্ম কণিকা সত্তার সাহায্যে ভালোভাবে বোঝা যায় — কিন্তু কোন কোন ধর্ম তরঙ্গসত্তার সাহায্য ছাড়া বোঝা যায়না। ইলেকট্রনের এই দ্বৈত সত্তাও এই এককে আলোচিত হবে।

উদ্দেশ্য : এই অংশটি পড়ে আপনি —

- পরমাণুর নিউক্লিয়াস বহির্ভূত অংশ সম্পর্কে জানতে পারবেন।
- ইলেকট্রনগুলি কক্ষপথে কি ভাবে থাকে তা জানতে পারবেন।
- ইলেকট্রনের দ্বৈত সত্তা সম্পর্কে আপনার ধারণা হবে।
- বিভিন্ন কোয়ান্টাম সংখ্যা সম্পর্কে অবহিত হবেন।
- কোন কক্ষপথে কতগুলি ইলেকট্রন থাকতে পারে তা নির্ণয় করতে পারবেন।
- বহু ইলেকট্রন সম্বলিত পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস নির্ণয় করতে পারবেন।
- ইলেকট্রন বিন্যাস অনুসারে মৌলগুলির শ্রেণীবিভাগ সম্পর্কে জানবেন।

3.2 কৃষ্ণবস্তুর বিকিরণ (Black body radiation)

প্রথমেই জানা দরকার কৃষ্ণবস্তু কি; যে বস্তু তার উপরে আপতিত সমস্ত বিকিরণ সম্পূর্ণভাবে শোষণ করে

তাকেই বলা হয় কৃষ্ণবস্তু। অর্থাৎ কৃষ্ণবস্তুর শোষণ মাত্রা (আপতিত বিকিরণের যতটুকু অংশ শোষিত হয়) এক। কৃষ্ণবস্তুর বিকিরণ ক্ষমতাও সর্বোত্তম।

3.2.1 প্ল্যাঙ্কের কোয়ান্টাম তত্ত্ব (Planck's Quantum Theory)

প্রচলিত তড়িৎ চুম্বকীয় (Electromagnetic) তত্ত্বের ভিত্তিতে কৃষ্ণবস্তুর বিকিরণের সম্যক ব্যাখ্যার সমস্ত প্রচেষ্টা ব্যর্থ হলো। সেই সময় ম্যাক্স প্ল্যাঙ্ক (Max Planck 1900) একটি যুগান্তকারী ধারণা নিয়ে এলেন। প্ল্যাঙ্কের মতে শক্তির শোষণ বা বিকিরণ ঘটে কেবলমাত্র নির্দিষ্ট মাত্রার গুণিতকে। এই নির্দিষ্ট মাত্রাকে বলা হয় কোয়ান্টাম। এই কোয়ান্টাম মাত্রা নির্ভর করে দোলক (oscillator) এর কম্পনমাত্রার উপর।

$$E = hu$$

E = এক কোয়ান্টাম বিকিরণের সঙ্গে যুক্ত শক্তির পরিমাণ।

h = প্ল্যাঙ্কের ধ্রুবক। এর মান 6.626×10^{-34} J. Sec

u = কম্পাঙ্ক

পরবর্তীকালে প্ল্যাঙ্কের কোয়ান্টাম তত্ত্ব ব্যবহারে করে পরমাণুর গঠন ব্যাখ্যা করা হয়েছে।

উদাহরণ 1 : 6200 \AA তরঙ্গদৈর্ঘ্য যুক্ত কোন বিকিরণে নির্গত ফোটনের শক্তি নির্ণয় করুন।

$$\text{উত্তর : } u = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{62 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.839 \times 10^{14} \text{ cycles S}^{-1}$$

$$E = hu = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 4.839 \times 10^{14} \text{ S}^{-1} \\ = 2.914 \times 10^{-19} \text{ J}$$

উদাহরণ 2 : 3800 \AA তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের তড়িৎচুম্বকীয় বিকিরণে নির্গত ফোটনের শক্তি K.Cal.mol⁻¹ এককে নির্ণয় করুন।

$$\text{উত্তর : } u = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{38 \times 10^{-8} \text{ m}} = 7.894 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{প্রতি ফোটনের শক্তি} &= hu \\ &= 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 7.894 \times 10^{14} \text{ S}^{-1} \\ &= 5.23 \times 10^{-19} \\ &= \frac{5.23 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}}{4.185} \text{ Cal.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$1 \text{ Cal} = 4.185 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{5.23 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}}{4.185 \times 10^{-3}} \text{ K. Cal. mol}^{-1} \\ &= 75.26 \text{ K. Cal. mol}^{-1} \end{aligned}$$

উদাহরণ 3 : এক ইলেকট্রন ভোল্ট শক্তিসূক্ত ফোটনের তরঙ্গদৈর্ঘ্য নির্ণয় করুন

উত্তর : $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

or $\lambda = \frac{hc}{E}$

$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ কুলম্ব}$

$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1.602 \times 10^{-19}} \text{ m}$

$= 12.42 \times 10^{-7} \text{ m}$

$= 12.42 \times 10^3 \text{ \AA}$

উদাহরণ 4 : 242 nm তরঙ্গদৈর্ঘ্য যুক্ত তড়িৎ চুম্বকীয় বিকিরণ সোডিয়াম পরমাণুকে আয়নিত করার জন্য ঠিক যথেষ্ট। সোডিয়ামের আয়নন শক্তি নির্ণয় করুন।

উদাহরণ : $1E = h\nu \text{ atom}^{-1}$

$= h \frac{c}{\lambda} \times N \text{ mol}^{-1}$ $N = \text{আভোগাড্রো সংখ্যা} = 6.023 \times 10^{23}$

$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^{10} \text{ ms}^{-1} \times 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{242 \times 10^{-19} \text{ m}}$

$= 4.94 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$

$= 494 \text{ KJmol}^{-1}$

অনুলীলনী - 1

- (1) কণাবল্ল বলতে কি বোঝেন?
- (2) কোয়ান্টাম কথাটির অর্থ বুঝিয়ে লিখুন।
- (3) কম্পাঙ্কের সঙ্গে শক্তির সম্পর্ক কি?
- (4) 300 nm তরঙ্গ দৈর্ঘ্য যুক্ত বিকিরণের সঙ্গে সংশ্লিষ্ট শক্তি KJ mol^{-1} এককে নির্ণয় করুন।

3.3 হাইড্রোজেন পরমাণুর বর্ণালী

একটি তড়িৎমোক্ষণ নলের মধ্যে নিম্নচাপে বিশুদ্ধ হাইড্রোজেন নিয়ে উচ্চ তড়িৎবিভব প্রয়োগ করলে হাইড্রোজেন পরমাণু উদ্দীপিত হয়। এর ফলে যে বর্ণালী সৃষ্টি হয় তা রেখা বর্ণালী (Line spectrum)। হাইড্রোজেন পরমাণু থেকে যদি সমস্ত রকম শক্তি নির্গত হত তাহলে যে বর্ণালী সৃষ্টি হত তা 'পাট-বর্ণালী' (band spectrum)। রেখা বর্ণালীর ব্যাখ্যা কেবলমাত্র কোয়ান্টাম তত্ত্বের সাহায্যেই দেওয়া সম্ভব। এতদ্ব্যতীত পরমাণুর ক্ষেত্রেই বর্ণালীর সৃষ্টি হয়। হাইড্রোজেন পরমাণুর একটিমাত্র ইলেকট্রন থাকায় এর বর্ণালী হলো রেখা বর্ণালী।

হাইড্রোজেন পরমাণুর বর্ণালীকে ছয়টি শ্রেণী (series) তে বিভক্ত করা হয়। প্রত্যেক শ্রেণীর নাম দেওয়া হয়েছে আবিষ্কারকের নামে। শ্রেণীগুলি হলো লীম্যান (Lyman), বামার (Balmer), পাশেন (Paschen), ব্র্যাকেট (Brackett), ফান্ড (Pfund) ও হাম্ফ্রে (Humphrey)। এদের মধ্যে লীম্যান শ্রেণী অতিবেগুনি অঞ্চলে, বামার শ্রেণী দৃশ্য অঞ্চলে এবং অন্যগুলি অবলোহিত অঞ্চলে।

বামার শ্রেণীর রেখাগুলি পরীক্ষা করে দেখা গেল (1885) যে হাইড্রোজেন বর্ণালীর বামার শ্রেণীর যে কোন রেখার তরঙ্গসংখ্যা (Wave number) $\bar{\nu}$ একটি সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়।

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

n হল দুই এর চেয়ে বেশি পূর্ণ সংখ্যা। R একটি ধ্রুবক। সুইডেনের বিজ্ঞানী রিডবার্গ (Rydberg) এর নামানুসারে একে বলা হয় রিডবার্গ ধ্রুবক। হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে এর মান $109\,677\,76\text{ m}^{-1}$ ।

পরবর্তী কালে দেখা গেছে অন্যান্য শ্রেণীর বর্ণালীর ক্ষেত্রেও এই সমীকরণ প্রযোজ্য।

| শ্রেণীর নাম | প্রযোজ্য সমীকরণ | n -এর মান |
|-------------|--|---------------|
| লীম্যান | $\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right]$ | 2, 3, 4, 5... |
| বামার | $\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$ | 3, 4, 5, 6... |
| পাশেন | $\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right]$ | 4, 5, 6, 7... |
| ব্র্যাকেট | $\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right]$ | 5, 6, 7... |
| ফান্ড | $\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right]$ | 6, 7, 8... |

অতএব, সাধারণভাবে বলা যেতে পারে — হাইড্রোজেন বর্ণালীর ক্ষেত্রে

$$\bar{\nu} = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

যেখানে n_1 ও n_2 পূর্ণ সংখ্যা এবং $n_2 > n_1$ ।

উদাহরণ 1 : হাইড্রোজেন বর্ণালীর বামার শ্রেণীর ক্ষেত্রে $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ রেখার তরঙ্গ দৈর্ঘ্য এবং শ্রেণী সীমা নির্ণয় করুন।

উত্তর :

$$H_{\alpha} \text{ র জন্য } \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right] = \frac{5R}{36}$$

$$\therefore \lambda = \frac{36}{5R} = \frac{36}{5 \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}} = 6.562 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$H_{\beta} \text{ র জন্য } \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right] = \frac{3R}{16}$$

$$\therefore \lambda = \frac{16}{3R} = \frac{16}{3 \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}} = 4.861 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$H_{\gamma} \text{ র জন্য } \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2} \right] = \frac{21R}{100}$$

$$\therefore \lambda = \frac{100}{21R} = \frac{100}{21 \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}} = 4.340 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$H_{\delta} \text{ র জন্য } \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right] = \frac{8R}{36}$$

$$\therefore \lambda = \frac{36}{8R} = \frac{36}{8 \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}} = 4.102 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\text{শ্রেণী সীমা } \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty^2} \right] = \frac{R}{4}$$

$$\therefore \lambda = \frac{4}{R} = \frac{4}{1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}} = 3.646 \times 10^{-7} \text{ m}$$

উদাহরণ 2 : হাইড্রোজেন পরমাণুর চতুর্থ কক্ষ থেকে পতিত কোন ইলেকট্রন লীম্যান শ্রেণীর যে বর্ণালী রেখা উৎপন্ন করে সেই বিকিরণের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য নির্ণয় করুন।

উত্তর :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{4^2} \right] = \frac{15R}{16}$$

$$\therefore \lambda = \frac{16}{15R} = \frac{16}{15 \times 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}} = 9.7 \times 10^{-8} \text{ m}$$

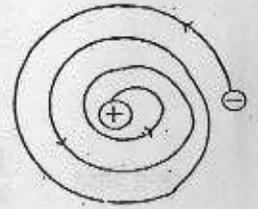
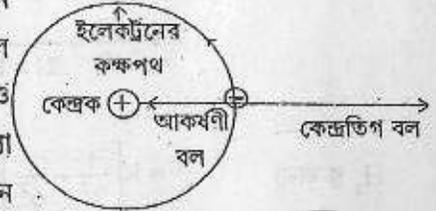
অনুশীলনী ২

- (1) হাইড্রোজেন পরমাণুর বর্ণালী পটি না রেখা?
- (2) হাইড্রোজেন বর্ণালীর বিভিন্ন শ্রেণীর নাম লিখুন।
- (3) রিডবার্গ ধ্রুবক কি? এর মান লিখুন।
- (4) হাইড্রোজেন পরমাণুর বর্ণালীর বামার শ্রেণীতে একটি রেখার সঙ্গে সংশ্লিষ্ট তরঙ্গ দৈর্ঘ্য 4344 \AA । ইলেকট্রন কত সংখ্যক কক্ষ থেকে পতিত হবার ফলে এই রেখা সৃষ্ট হয়েছে?

3.4 বোরের তত্ত্ব

আপনি জানেন যে হাইড্রোজেন পরমাণুর অভ্যন্তরে আছে ধনাত্মক আধানযুক্ত তুলনামূলকভাবে ভারী একটি কেন্দ্রক। কেন্দ্রের বাইরে আছে একটি ইলেকট্রন।

স্বভাবতই আপনার মনে হবে — ‘কেন্দ্রের আকর্ষণে বিপরীত আধান যুক্ত ইলেকট্রন কেন তার কাছে চলে যাচ্ছে না?’ এই সমস্যা সমাধানের জন্য বিজ্ঞানী রাদারফোর্ড বললেন — ইলেকট্রনটি সর্বদাই ঘুরছে। এই ঘূর্ণনজাত কেন্দ্রতিগ বল (Centrifugal force) এবং কেন্দ্রের আকর্ষণী বল সমান ও বিপরীতমুখী — তাই ইলেকট্রন কক্ষচ্যুত হয় না। বর্ণালী ব্যাখ্যা করার জন্য রাদারফোর্ড বললেন যে সতত ঘূর্ণনশীল ইলেকট্রন সর্বদাই শক্তি বিকিরণ করছে। এর ফলে কিছু দুটি অসুবিধা দেখা গেল।



- (i) নিরবচ্ছিন্ন ভাবে শক্তির বিকিরণে সৃষ্ট হয় পটি-বর্ণালী। কিন্তু হাইড্রোজেন পরমাণুর ক্ষেত্রে হয় রেখা বর্ণালী।

(ii) কেন্দ্র থেকে ইলেকট্রনের দূরত্ব নির্ভর করে তার শক্তির উপর। শক্তি যত বেশি-কেন্দ্রক থেকে ইলেকট্রনের দূরত্ব তত বেশি। ইলেকট্রন যদি সর্বদাই শক্তি বিকিরণ করে তা হলে প্রতি মুহূর্তে তার শক্তি কমবে অর্থাৎ কেন্দ্রক থেকে দূরত্ব কমবে। সেক্ষেত্রে নির্দিষ্ট কক্ষপথে না ঘুরে ইলেকট্রন একটি ক্রমহ্রাসমান পথে পরিভ্রমণ করবে এবং এক সময়ে কেন্দ্রের উপরে গিয়ে পড়বে। রাদারফোর্ডের মডেল তাই গ্রহণযোগ্য নয়।

রাদারফোর্ডের তত্ত্বের ত্রুটি দূর করার জন্য বোর (Niels Bohr 1913) একটি চমকপ্রদ ঘোষণা করলেন — কক্ষপথে পরিভ্রমণকালে ইলেকট্রন কোন শক্তির বিকিরণ করে না। রাদারফোর্ডের মূল তত্ত্বের সঙ্গে কোয়ান্টাম মতবাদকে যুক্ত করে বোর এক অভিনব তত্ত্ব উপস্থাপিত করলেন।

বোর-ভবের স্বীকার্যগুলো হল :

(i) ইলেকট্রন বৃত্তাকার কক্ষপথে কেন্দ্রকে প্রদক্ষিণ করে। তবে যে কোন কক্ষপথেই ইলেকট্রন প্রদক্ষিণ করতে পারে না। কেবলমাত্র সেই সমস্ত কক্ষপথেই প্রদক্ষিণ সম্ভব যে গুলির ক্ষেত্রে ইলেকট্রনের কৌণিক ভরবেগ হবে $\frac{h}{2\pi}$ এর সরল গুণিতক। অর্থাৎ

$$mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

m = ইলেকট্রনের ভর

v = ইলেকট্রনের গতিবেগ

r = কক্ষপথের ব্যাসার্ধ

h = প্ল্যাঙ্কের ধ্রুবক (6.626×10^{-34} J.S)

n = পূর্ণ সংখ্যা ; 1, 2, 3 ইত্যাদি।

(2) এই সমস্ত কক্ষপথকে বলা হয়েছে 'সুস্থিত কক্ষপথ'। এই কক্ষপথে পরিভ্রমণ করার সময় ইলেকট্রন কোন রকম শক্তি শোষণ বা বিকিরণ করে না।

(3) ইলেকট্রনের শক্তি নির্ভর করে কেন্দ্র থেকে দূরের উপর। ইলেকট্রন যদি কোন কারণে উচ্চতর শক্তি (E_2) সম্পন্ন কক্ষ থেকে নিম্নতর শক্তি (E_1) সম্পন্ন কক্ষে চলে যায় তবে, অতিরিক্ত শক্তি কোয়ান্টাম বিকিরণের আকারে নির্গত হবে।

$$E_2 - E_1 = hu \quad | \quad u = \text{নির্গত বিকিরণের কম্পাঙ্ক।}$$

বোর ভবের সরল গাণিতিক প্রয়োগ

বোরের স্বীকার্যগুলি প্রয়োগ করে— পরমাণুর ব্যাসার্ধ, বিভিন্ন সুস্থিত কক্ষপথে অবস্থিত ইলেকট্রনের শক্তি, রিডবার্গ ধ্রুবকের মান ইত্যাদি নির্ণয় করা যায়। অবশ্য এ কথা মনে রাখা দরকার যে এই গণনা কেবলমাত্র 'হাইড্রোজেন সদৃশ' পরমাণুর ক্ষেত্রে সঠিকভাবে প্রযোজ্য। হাইড্রোজেন-সদৃশ বলতে বোঝায় সেই সমস্ত পরমাণু বা আয়ন যাদের একটি মাত্র ইলেকট্রন আছে। যেমন, H, He⁺, Li²⁺ ইত্যাদি।

আপনি আগেই জেনেছেন যে, কোন সুস্থিত বা সুস্থির কক্ষপথে প্রদক্ষিণ করার সময় পরাধর্মী কেন্দ্রের আকর্ষণে অপরা তড়িৎধর্মী ইলেকট্রন যে কেন্দ্রের গায়ে গিয়ে পড়ে না তার কারণ কেন্দ্রের আকর্ষণ জনিত কুলম্বীয় বল এবং ইলেকট্রনের গতি জনিত কেন্দ্রতিগ বল সমান হয়। সুতরাং

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \dots\dots\dots(1)$$

(কেন্দ্রাতিগ বল) (কুলম্বীয় বল)

আবার বোরের স্বীকার্য অনুসারে

$$mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi} \dots\dots\dots(2)$$

সমীকরণ (2) এর বর্গ করলে

$$m^2 v^2 r^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2}$$

m = ইলেকট্রনের ভর

v = ইলেকট্রনের গতিবেগ

r = কক্ষপথের ব্যাসার্ধ

Z = কেন্দ্রকের আধান

e = ইলেকট্রনের আধান

ϵ_0 = শূন্য বিদ্যুৎশীলতা (Permittivity)

এই সমীকরণকে সমীকরণ (1) দিয়ে ভাগ করলে পাওয়া যায়

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m Z e^2} \dots\dots\dots(3)$$

হাইড্রোজেনের ক্ষেত্রে $n = 1$ এবং $Z = 1$ সুতরাং

$$r = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \cdot m \cdot e^2}$$

$$= \frac{8.854 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}{3.14 \times (9.109 \times 10^{-31}) \times (1.602 \times 10^{-19})^2} \text{ মিটার}$$

$$= 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$= 0.0529 \text{ nm বা } 52.9 \text{ pm}$$

| |
|-------------------------|
| পিকো pico = 10^{-12} |
| ন্যানো nano = 10^{-9} |

ইলেকট্রনের শক্তি নির্ণয় :

পরমাণু ইলেকট্রনের দুই ধরনের শক্তি থাকে — স্থিতিশক্তি ও গতি শক্তি। এই দুই শক্তির যোগফলই ইলেকট্রনের মোট শক্তি। আমরা পৃথকভাবে এই দুটি শক্তির পরিমাণ নির্ণয় করব।

গতি শক্তি : আপনি জানেন যে কোন বস্তুর ভর m এবং গতিবেগ v হলে তার গতি শক্তি হবে $\frac{1}{2}mv^2$ ।

আবার বোর মতবাদ অনুযায়ী আপনি জানেন যে,

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$\begin{aligned} \text{সুতরাং গতিশক্তি} &= \frac{1}{2} m v^2 \\ &= \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

স্থিতি শক্তি : কেন্দ্রিক থেকে অসীম দূরত্বে যদি কোন ইলেকট্রন থাকে তাহলে তার স্থিতিশক্তি হবে শূন্য। এই অসীম দূরত্ব থেকে তার বর্তমান দূরত্বে অর্থাৎ নিউক্লিয়াস থেকে r দূরত্বে নিয়ে যেতে হলে যে কাজ করতে হবে সেই কাজটুকুই হল ইলেকট্রনের স্থিতিশক্তি। এই কাজ করতে যে শক্তি লাগে তা হল কেন্দ্রের আকর্ষণ জনিত বল। সুতরাং বলা যায়,

$$\text{স্থিতিশক্তি} = \int_{r=\infty}^{r=r} \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} = - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \dots \dots \dots (5)$$

এই ঋণাত্মক চিহ্ন থেকে আপনি অবশ্যই বুঝতে পারছেন যে নিউক্লিয়াস থেকে ইলেকট্রনকে দূরে সরাতে হলে কাজ করতে হবে।

$$\begin{aligned} \text{মোট শক্তি (E)} &= \text{গতি শক্তি} + \text{স্থিতি শক্তি} \\ &= \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \\ &= - \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r} \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

সমীকরণ-(3) থেকে r এর মান বসালে পাওয়া যাবে —

$$E = - \frac{Z^2 m e^4}{8 \epsilon_0^2 n^2 h^2} \dots \dots \dots (7)$$

হরে n^2 এর উপস্থিতি থেকে বোঝা যায় যে n এর মান যত বেশি হবে E -র মান তত কম হবে। অর্থাৎ প্রথম কক্ষ অপেক্ষা দ্বিতীয় কক্ষে — দ্বিতীয় কক্ষ অপেক্ষা তৃতীয় কক্ষে শক্তির পরিমাণ কম হবে। প্রথম, দ্বিতীয় এবং তৃতীয় কক্ষে অবস্থিত ইলেকট্রনের শক্তির অনুপাত হবে

$$E_1 : E_2 : E_3 = \frac{1}{1^2} : \frac{1}{2^2} : \frac{1}{3^2} \quad \text{বা} \quad 1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{9}$$

হাইড্রোজেন পরমাণুর বর্ণালীর ব্যাখ্যা :

ধরা যাক কোন হাইড্রোজেন পরমাণুর দুটি কক্ষের কোয়ান্টাম সংখ্যা যথাক্রমে n_1 ও n_2 ($n_2 > n_1$) এবং ঐ কক্ষ দুটিতে ইলেকট্রনের শক্তি যথাক্রমে E_{n_1} ও E_{n_2} .

n_2 যদি n_1 এর চেয়ে বড় হয় তাহলে E_{n_2} র মান E_{n_1} এর চেয়ে বেশি হবে। যদি নিম্নতর কক্ষের ইলেকট্রনকে প্রাথমিকভাবে উত্তেজিত করে উচ্চতর কক্ষ n_2 তে নিয়ে যাওয়া হয় তাহলে ঐ ইলেকট্রন স্থিতি লাভের জন্য পুনরায় নিম্নতর কক্ষ n_1 এ ফিরে আসে। ঐ সময় অতিরিক্ত শক্তি বর্ণালীর আকারে নির্গত হয়। ঐ বর্ণালীর কম্পাঙ্ক যদি ν হয় তাহলে

$$E_{n_2} - E_{n_1} = h\nu$$

সমীকরণ (7) অনুযায়ী E এর মান বসালে পাওয়া যায় —

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$

$$= \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \left| \quad \text{হাইড্রোজেন পরমাণুর ক্ষেত্রে } z = 1$$

$$\nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \left| \quad \bar{\nu} = \text{তরঙ্গ সংখ্যা wave number, } c = \text{আলোর গতিবেগ}$$

$$= R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R কে বলা হয় রিডবার্গ ধ্রুবক। m , e , ϵ_0 , c এবং h এর মান বসালে পাওয়া যায় R এ মান $10967776m^{-1}$.

3.4.1 বোর-মতবাদের সাফল্য :

আপনি জেনেছেন যে, বোর মতবাদের সাহায্যে হাইড্রোজেন সদৃশ পরমাণুর বর্ণালী ব্যাখ্যা করা সম্ভব হয়েছে। এই মতবাদের অন্য উল্লেখযোগ্য সাফল্যগুলি হলো —

- পরমাণুর স্থিতি ব্যাখ্যা করা।
- বিভিন্ন ধরনের বর্ণালী ও সনাক্তকারী X-রশ্মির উৎপত্তি ব্যাখ্যা করা।
- এই মতবাদের গাণিতিক প্রয়োগে হাইড্রোজেন পরমাণুর ব্যাসার্ধ এবং রিডবার্গ ধ্রুবকের যে মান পাওয়া যায় তা পরীক্ষালব্ধ মানের খুব কাছাকাছি।

3.4.2 বোর-মতবাদের ত্রুটি :

আশ্চর্যজনক সাফল্য থাকলেও এই মতবাদের কিছু কিছু ত্রুটি উল্লেখ করতেই হয়। অন্যতম ত্রুটিগুলো হলো —

● উচ্চতর বিভাজন শক্তি সম্পন্ন বর্ণালী বীক্ষণে বর্ণালীর সূক্ষ্ম বিভাজন দেখা যায়। অর্থাৎ সাধারণ বর্ণালী-বীক্ষণে যে গুলিকে একটি রেখা মনে হয়েছিল, সেগুলি প্রকৃতপক্ষে দুই বা ততোধিক সূক্ষ্মতর রেখার সমষ্টি।

● হাইড্রোজেন-সদৃশ পরমাণুর বর্ণালী ব্যাখ্যায় যথেষ্ট সফল হলেও, দুই মতবাদের সাহায্যে দুই বা ততোধিক ইলেকট্রন বিশিষ্ট জটিলতর পরমাণুর বর্ণালী ব্যাখ্যা করা যায় না।

● বিকিরণের উৎসটিকে চৌম্বক ক্ষেত্রে স্থাপন করলে বর্ণালীর রেখাগুলির মধ্যে কয়েকটির সূক্ষ্মতর বিভাজন ঘটে। একে বলা হয় জীম্যান ক্রিয়া (Zeeman effect)।

বিকিরণের উৎসকে তড়িৎক্ষেত্রে স্থাপন করলেও অনুরূপ ঘটনা ঘটে। একে বলা হয় স্টার্ক ক্রিয়া (Stark effect)।

বোরের মতবাদ জীম্যান ও স্টার্ক ক্রিয়া ব্যাখ্যা করতে পারে না।

● বোরের পারমাণবিক কাঠামো দ্বিমাত্রিক কিন্তু পরমাণু ত্রিমাত্রিক।

● বোরের মতবাদ থেকে পরমাণুর একটা সুন্দর ছবি পাওয়া যায়। কিন্তু আপনি পরে জানবেন যে বিজ্ঞানী হাইসেনবার্গ (Heisenberg) এর অনিশ্চয়তা নীতি (Uncertainty principle) ইলেকট্রন ও ঐ জাতীয় অব-পারমাণবিক (Subatomic) কণিকার ক্ষেত্রে একই সময়ে বস্তুর অবস্থান ও ভরবেগ দুটাই নিশ্চিত করে বলা সম্ভব নয়। অতএব বোরের মতবাদ অনিশ্চয়তা নীতিকে লঙ্ঘন করে।

অনুশীলনী - 3

- (1) পরমাণুর গঠন সম্পর্কে রাদারফোর্ডের তত্ত্ব পরিত্যক্ত হল কেন?
- (2) বোরের মতবাদের স্বীকার্যগুলি লিখুন।
- (3) বোরের মতবাদের ত্রুটিগুলি আলোচনা করুন।
- (4) হাইড্রোজেন পরমাণুর ব্যাসার্ধ 53 pm। He^+ আয়নের ব্যাসার্ধ কত হবে বোর মতবাদের সাহায্যে নির্ণয় করুন।
- (5) তৃতীয় বোর কক্ষে উন্নীত হাইড্রোজেন পরমাণুর ইলেকট্রনের গতিবেগ নির্ণয় করুন।

3.5 সমারফেল্ড মডেল (Sommerfeld model)

আপনি জেনেছেন যে — উচ্চতর বিভাজন শক্তিসম্পন্ন বর্ণালী বীক্ষণের সাহায্যে পরমাণুর বর্ণালীর অন্তর্গত রেখাগুলির সূক্ষ্ম বিভাজন দেখা যায়। এই ঘটনা ব্যাখ্যা করার জন্য সমারফেল্ড প্রস্তাব করেন যে ইলেকট্রনের কক্ষপথগুলি প্রকৃতপক্ষে উপবৃত্তাকার (elliptical)। বৃত্ত একটি বিশেষ উপবৃত্ত যার প্রধান অক্ষ (major axis) এবং উপাক্ষ (minor axis) সমান।

3.6 কোয়ান্টাম সংখ্যা ও তার তাৎপর্য

পরমাণুর ইলেকট্রনকে সঠিকভাবে চিহ্নিত করতে হলে চারটি বিশেষ সংখ্যার প্রয়োজন হয়। এই সংখ্যাগুলিকে বলা হয় কোয়ান্টাম সংখ্যা। মোট চার রকমের কোয়ান্টাম সংখ্যা আছে।

(1) মুখ্য কোয়ান্টাম সংখ্যা (Principal Quantum number)

বোর মতবাদের স্বীকার্যতে বলা হয়েছে —

$$mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

এই n কে বলা হয় মুখ্য কোয়ান্টাম সংখ্যা। এর মান হতে পারে 1, 2, 3... ইত্যাদি। n এর মান থেকে বোঝা যায় ইলেকট্রনটি কোন কক্ষপথে অবস্থান করছে।

| | | | | | | |
|--------------|---|---|---|---|---|---|
| n এর মান | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| কক্ষপথের নাম | K | L | M | N | O | P |

(2) অ্যাজিমুথাল কোয়ান্টাম সংখ্যা (Azimuthal Quantum number)

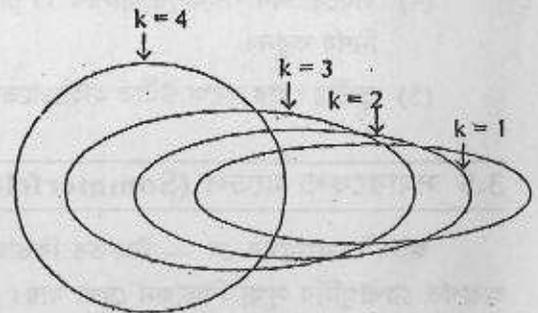
আপনি ইতিমধ্যেই সমারফেন্ড প্রভাবিত উপবৃত্তাকার কক্ষপথের কথা জেনেছেন। বৃত্তের ক্ষেত্রে কেবলমাত্র ব্যাসার্ধের মান জানলেই চলে — কিন্তু উপবৃত্তকে চিহ্নিত করতে হলে প্রধান অক্ষ এবং উপাক্ষ দুটিরই মান জানতে হবে। সমারফেন্ড তাই দ্বিতীয় একটি কোয়ান্টাম সংখ্যার (k) প্রচলন করলেন যার নাম অ্যাজিমুথাল কোয়ান্টাম সংখ্যা।

$$\frac{n}{k} = \frac{\text{প্রধান দৈর্ঘ্য}}{\text{উপাক্ষ দৈর্ঘ্য}}$$

পরবর্তী কালে k এর পরিবর্তে একটি নতুন কোয়ান্টাম সংখ্যা l প্রবর্তিত হয়। l এর মান এমন হবে যেন —

কৌণিক ভরবেগ $= \sqrt{l(l+1)} \times \frac{h}{2\pi}$ হয়। l এর মান হবে $(k-1)$ এ সমান। অর্থাৎ 0 থেকে $(n-1)$ পর্যন্ত।

আপনি জানলেন যে অ্যাজিমুথাল কোয়ান্টাম সংখ্যা l কক্ষপথের আকৃতি নির্দেশ করে। l এর মান অনুযায়ী ইলেকট্রনগুলিকে বিশেষভাবে চিহ্নিত করা হয়।



$n = 4$ এর জন্য সমারফেন্ড মডেল অনুযায়ী উপবৃত্তাকার পথের তুলনামূলক আকৃতি ও আকার।

$l = 0$ হলে বলা হয় s - ইলেকট্রন / উপকক্ষ

$l = 1$ হলে বলা হয় p - ইলেকট্রন / উপকক্ষ

$l = 2$ হলে বলা হয় d - ইলেকট্রন / উপকক্ষ

$l = 3$ হলে বলা হয় f - ইলেকট্রন / উপকক্ষ

এই s, p, d, f হল উপকক্ষপথ (Sub level)। এগুলি প্রকৃতপক্ষে একটি মূল কক্ষের বিভিন্ন শক্তিস্তর। এদের কক্ষ না বলে বলা হয় কক্ষক (orbital)। কক্ষ এবং কক্ষকের ধারণাগত পার্থক্য আছে। এই এককের পরবর্তী অংশে তা আলোচিত হবে।

s, p, d ও f এসেছে বর্ণালী বিশ্লেষণে ব্যবহৃত sharp, principal, diffuse এবং fundamental শব্দগুলি থেকে।

চৌম্বক কোয়ান্টাম সংখ্যা (Magnetic Quantum number):

আপনি জেনেছেন যে --- বিকিরণের উৎসটিকে চৌম্বক ক্ষেত্রে স্থাপন করলে বর্ণালীর রেখাগুলির মধ্যে কয়েকটির সূক্ষ্মতর বিভাজন ঘটে। একে বলা হয় জীম্যান জিন্মা। এই ঘটনা ব্যাখ্যা করার জন্য প্রবর্তিত হল চৌম্বক কোয়ান্টাম সংখ্যা (m)। চৌম্বক কোয়ান্টাম সংখ্যার মান হয় (-) / থেকে শূন্য হয়ে (+) / অবধি। এই কোয়ান্টাম সংখ্যা থেকে বোঝা যায় কক্ষকের ত্রিমাত্রিক অবস্থিতি।

আবর্তন কোয়ান্টাম সংখ্যা (Spin Quantum number):

1921 সালে বিজ্ঞানীদ্বয় স্টার্ন (stern) ও গেরল্যাস (Gerlach) সিলভার পরমাণুর একটি স্রোতকে অসমসত্ত্ব চৌম্বক ক্ষেত্রে স্থাপন করে পরিষ্কার দুটি ভাগ দেখতে পেলেন। এই ঘটনার ব্যাখ্যা দেবার জন্য ইলেকট্রনের আবর্তনের কথা বলা হল। প্রত্যেক ইলেকট্রন নিজের অক্ষের চতুর্দিকে আবর্তিত হচ্ছে। এই আবর্তন দুইভাবে হতে পারে; ঘড়ির কাঁটার দিকে (Clockwise) ও তার বিপরীত দিকে (anticlockwise)। সেজন্য আবর্তন কোয়ান্টাম সংখ্যা (s) প্রবর্তিত হল— যা ইলেকট্রনের ঘূর্ণনের অভিমুখ নির্দেশ করে। S এর দুটি মাত্র মান সম্ভব $(+)\frac{1}{2}$ ও $(-)\frac{1}{2}$ ।

আপনি চারটি কোয়ান্টাম সংখ্যা এবং তাদের তাৎপর্য জানলেন। এবার আপনি জানবেন এগুলির কিছু প্রয়োগ।

অনুশীলনী - 4

- (1) সমারফেল্ড বোরের মতবাদের কি পরিবর্ধন করেন?
- (2) 'কোয়ান্টাম সংখ্যা' কাকে বলে? কোয়ান্টাম সংখ্যাগুলির নাম লিখুন।

(3) d-ইলেকট্রন বলতে কি বোঝায় লিখুন।

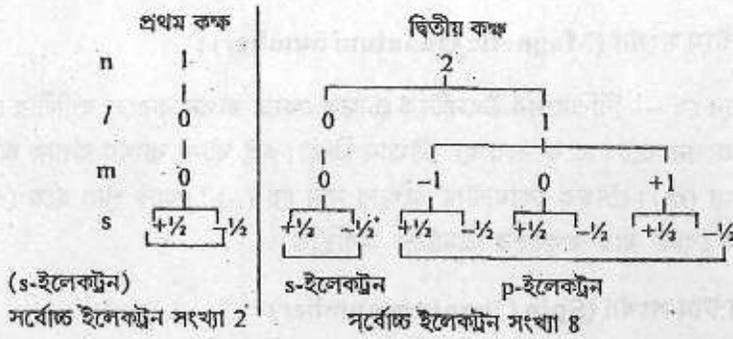
(4) n-এর মান 4 হলে l এর মান কি কি হবে?

(5) Rb^{37} এর যোজ্যতা ইলেকট্রনের চারটি কোয়ান্টাম সংখ্যার সেট কোনটি?

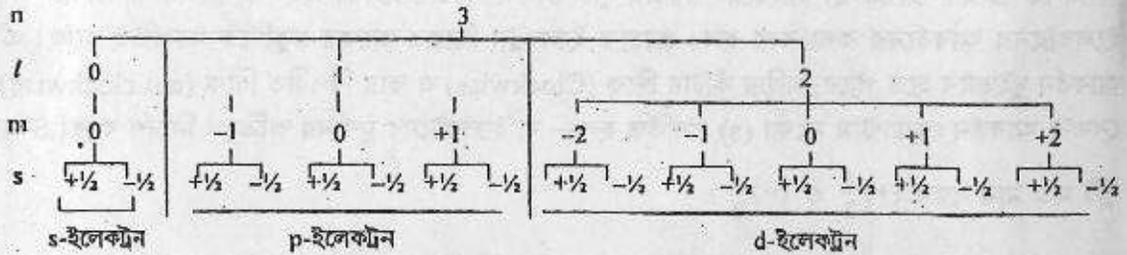
- (a) $5, 0, 0, +\frac{1}{2}$ (b) $5, 1, 1, +\frac{1}{2}$ (c) $5, 1, 0, +\frac{1}{2}$ (d) $6, 0, 0, +\frac{1}{2}$

3.7 পাউলির অপবর্জন নীতি (Pauli's exclusion principle)

'কোন একটি পরমাণুস্থ দুটি ইলেকট্রনের চারটি কোয়ান্টাম সংখ্যাই একই হবে না' — এটিই পাউলির অপবর্জন নীতি। অত্যন্ত সরল এই বিবৃতির ফল কিন্তু সুদূরপ্রসারী। নিচের সারণীতে দেখতে পাবেন এই নীতি প্রয়োগ করে কিভাবে বিভিন্ন কক্ষ এবং কক্ষকে ইলেকট্রনের সর্বোচ্চ সংখ্যা নির্ণয় করা যায়।



তৃতীয় কক্ষ



ইলেকট্রন সংখ্যা : $2 + 6 + 10 = 18$ সর্বোচ্চ ইলেকট্রন সংখ্যা 18

তাহলে আপনি দেখতে পেলেন — সর্বোচ্চ ইলেকট্রন সংখ্যা প্রথম কক্ষে 2, দ্বিতীয় কক্ষে 8, তৃতীয় কক্ষে 18 ইত্যাদি।

এবার লক্ষ্য করুন কোন কক্ষে কি কি কক্ষক সম্ভব।

| কক্ষ | কোন কোন কক্ষক সম্ভব | সারণ |
|----------|---------------------|------------------------|
| প্রথম | কেবল মাত্র s | l এর মান শুধু 0 |
| দ্বিতীয় | s ও p | l এর মান 0 এবং 1 |
| তৃতীয় | s, p ও d | l এর মান 0, 1 এবং 2 |
| চতুর্থ | s, p, d ও f | l এর মান 0, 1, 2 এবং 3 |

আপনি এও বুঝতে পারবেন — কোন কক্ষকে সর্বোচ্চ কতগুলি ইলেকট্রন থাকতে পারে।

| কক্ষক | s | p | d | f |
|--------------------------|---|---|----|----|
| সর্বোচ্চ ইলেকট্রন সংখ্যা | 2 | 6 | 10 | 14 |

হুন্ডের সূত্র (Hund's rule)

আপনি জেনেছেন যে p-কক্ষকে সর্বাধিক ছয়টি ইলেকট্রন থাকতে পারে। p-কক্ষকের তিনটি উপস্তর d কক্ষকের পাঁচটি এবং f কক্ষকের সাতটি উপস্তর। এখন মনে করুন কোন p-কক্ষকে দুটি ইলেকট্রন আছে। প্রশ্ন হল 'এই ইলেকট্রন দুটি কি একই উপকক্ষে থাকবে — না দুটি ভিন্ন উপস্তরে যাবে ? অর্থাৎ

না



এই প্রশ্নেরই উত্তর দেওয়া হয়েছে হুন্ডের সূত্রে। এই সূত্রটি হল — 'ইলেকট্রন গুলি নিজেদের এমনভাবে বিন্যস্ত করবে যেন সর্বোচ্চ সংখ্যক উপস্তর অধিকৃত হয়'

অর্থাৎ সর্বোচ্চ সংখ্যক অযুগ্ম ইলেকট্রন হয়।

উদাহরণ :

p^2 হলে হবে

p^4 হলে হবে

d^5 হলে হবে

f^7 হলে হবে

কোন কক্ষকে দুটি ইলেকট্রন থাকলে একটি তীর চিহ্ন নীচের দিকে একটি উপরের দিকে দেখান হয়। এইভাবে এদের ভিন্ন-আবর্তন বোঝানো হয়। একই কক্ষকে অবস্থিত ভিন্ন আবর্তন যুক্ত দুটি ইলেকট্রন — অর্থাৎ দুটি ইলেকট্রন যাদের ঘূর্ণন কোয়ান্টাম সংখ্যার মান ভিন্ন — তাদের বলা হয় ইলেকট্রন জোড় (paired electron বা electron pair)

অনুশীলনী-5

- (1) কোন d কক্ষকে সর্বাধিক কতগুলি ইলেকট্রন থাকতে পারে, পাউলি অপবর্জন নীতির সাহায্যে নির্ণয় করুন।
- (2) দ্বিতীয় কক্ষে d ইলেকট্রন থাকে না কেন?
- (3) ঘাভাবিক অবস্থায় নাইট্রোজেন পরমাণুতে কয়টি অযুখ ইলেকট্রন থাকে?
- (4) $2d$ বা $3f$ কক্ষক হয় না কেন?

3.9 ইলেকট্রনের দ্বৈতধর্ম -- কণা ও তরঙ্গ (Dual nature of electrons — particle and wave)

এতক্ষণ আপনি জেনেছেন ইলেকট্রন একটি কণা। 1920 সালের দশকে দেখা যায় যে ইলেকট্রন কোন কোন ক্ষেত্রে তরঙ্গের মত আচরণ করে। আলোর দ্বৈত ধর্মের কথা আপনারা জানেন। 1924 সালে দ্য ব্রগলি (de Broglie) প্রস্তাব করেন যে ইলেকট্রনেরও দ্বৈত সত্তা আছে। এটি কখনও কণার মত। কখনও তরঙ্গের মত আচরণ করে। তিনি এর তাত্ত্বিক ব্যাখ্যাও দেন। পরবর্তীকালে ইলেকট্রন অপবর্তন (diffraction) পরীক্ষার সাহায্যে এই তরঙ্গধর্ম প্রমাণিত হয়। দ্য ব্রগলির প্রস্তাব অনুযায়ী প্রত্যেক কণার সঙ্গে সংশ্লিষ্ট একটি তরঙ্গ আছে যার তরঙ্গদৈর্ঘ্য হবে,

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

λ = তরঙ্গ দৈর্ঘ্য

m = কণার ভর

v = কণার গতিবেগ

উদাহরণ :

(1) 2×10^{-3} kg ওজনের একটি রাইফেল বুলেটের গতিবেগ সেকেন্ডে 100 মিটার। সংশ্লিষ্ট দ্য ব্রগলি তরঙ্গদৈর্ঘ্য গণনা করুন।

উত্তর :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J.S}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 100 \text{ ms}^{-1}} = 3.313 \times 10^{-33} \text{ m}$$

(2) আলোর গতির এক দশমাংশ গতিসম্পন্ন কোন ইলেকট্রনের দ্য ব্রগলি তরঙ্গদৈর্ঘ্য কত হবে?

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J.S}}{9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 3 \times 10^7 \text{ ms}^{-1}}$$

$$= 2.425 \times 10^{-11} \text{ m}$$

ইলেকট্রন তরঙ্গ ও বোর কক্ষ :

বোর তত্ত্বের প্রস্তাবনায় বলা হয়েছিল যে সুস্থিত কক্ষের ক্ষেত্রে কৌণিক ভরবেগ হবে $\frac{h}{2\pi}$ এর সরল গুণিতক।

$$mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

কিন্তু বোর এর জন্য কোন কারণ দেখান নি। ইলেকট্রনের তরঙ্গ ধর্ম থেকে এর সুন্দর ব্যাখ্যা দেওয়া যায়। ধরা বাক কোন একটি কক্ষে ইলেকট্রন তরঙ্গ কেন্দ্রকে প্রদক্ষিণ করছে। কক্ষটি তখনই সুস্থিত হবে যখন কক্ষের পরিধির মান তরঙ্গদৈর্ঘ্যের পূর্ণ সংখ্যার গুণিতক হবে।

$$2\pi r = n\lambda \dots\dots\dots (1)$$

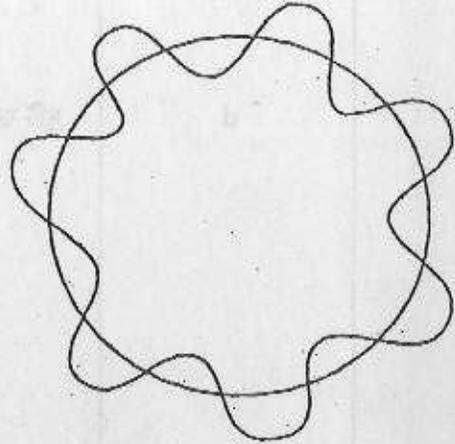
দ্য-ব্রগলির তত্ত্ব অনুযায়ী

$$\lambda = \frac{h}{mv} \dots\dots\dots (2)$$

প্রথম সমীকরণে এর মান বসালে

$$2\pi r = \frac{nh}{mv}$$

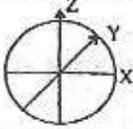
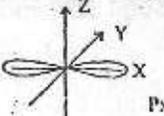
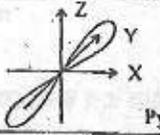
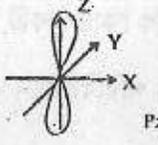
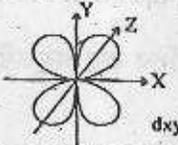
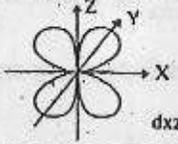
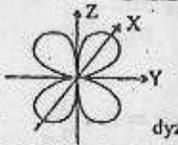
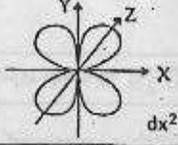
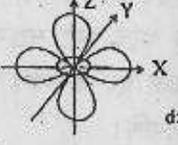
$$\therefore mvr = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$



3.10 পরমাণুর কক্ষক এবং তাদের আকৃতি

ইলেকট্রনের তরঙ্গধর্ম এবং হাইসেনবার্গের অনিশ্চয়তা সূত্রের সমন্বয়ে একটি নূতন ক্ষেত্র সৃষ্টি হল। একথা নিশ্চয় করে বলা সম্ভব নয় বরং একথা বলা যায় ইলেকট্রনকে কোথায় পাবার সম্ভাবনা বেশি। এই অঞ্চলকেই বলা হয় কক্ষক। অর্থাৎ কক্ষক হল ত্রিমাত্রিক এমন একটি অঞ্চল যেখানে ইলেকট্রনের থাকার সম্ভাবনা খুব বেশি।

তরঙ্গ তত্ত্বের তাত্ত্বিক বিশ্লেষণ থেকে বিভিন্ন কক্ষকের আকৃতি জানা যায়।

| কক্ষক | আকৃতি | অক্ষসাপেক্ষে বিন্যাস |
|-------|-----------------------|--|
| s | গোলকাকার spherical |  |
| p | ডায়েল আকৃতি |  |
| | |  |
| | |  |
| d | দুটি ডায়েল আকৃতি |  |
| | |  |
| | |  |
| | |  |
| | |  |

অনুশীলনী-6

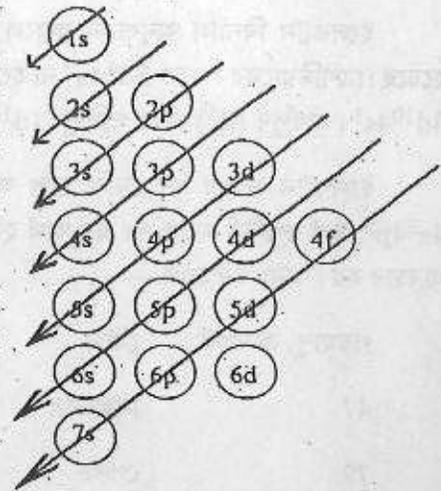
- (1) কক্ষ এবং কক্ষকের পার্থক্য কি?
- (2) p-কক্ষক গুলির আকৃতি ছবি একে দেখান।

3.11 পরমাণুর ইলেকট্রন সজ্জা (Electronic configuration) :

বহু সংখ্যক ইলেকট্রন সম্বলিত একটি পরমাণুর বিভিন্ন শক্তিস্তরে ইলেকট্রনগুলি কিভাবে সজ্জিত থাকে একথা জানতে হলে প্রথমে আপনার জানা দরকার — ‘আউফবাউ’ (Aufbau) নীতি। আউফবাউ একটি জার্মান শব্দ যার অর্থ ‘গড়ে তোলা’ (build up)। এই নীতিতে বলা হয়েছে ‘সবচেয়ে কম শক্তিসম্পন্ন কক্ষক আগে পূর্ণ হবে। তারপর ইলেকট্রনগুলি পরবর্তী উচ্চতর শক্তিসম্পন্ন কক্ষে প্রবেশ করবে।

এবার তাহলে আপনাকে জানতে হবে বিভিন্ন শক্তিস্তরের ক্রমটি কেমন। বর্ণালী বীক্ষণের সাহায্যে এই ক্রম নির্ধারিত হয়েছে। পাশের চিত্রটির সাহায্যে এই ক্রম আপনি খুব সহজে মনে রাখতে পারবেন। সমান্তরাল এবং কোনাকুনি ভাবে আঁকা তীরগুলি যেভাবে একের পর কক্ষককে ছেদ করেছে ইলেকট্রন গুলি ঠিক সেই ক্রমে বিভিন্ন শক্তিস্তরে প্রবেশ করবে।

নীচে কিছু মৌলের ইলেকট্রন বিন্যাস দেওয়া হল। এগুলির সাহায্যে আপনি অন্যান্য মৌলের ইলেকট্রন বিন্যাস লিখতে পারবেন।



| পরমাণু ক্রমাঙ্ক | মৌল | ইলেকট্রন বিন্যাস | পরমাণু ক্রমাঙ্ক | মৌল | সালফার | ইলেকট্রন বিন্যাস |
|-----------------|------------|------------------|-----------------|---------------|--------|--------------------------------------|
| 1. | হাইড্রোজেন | $1s^1$ | 16 | সালফার | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ |
| 2. | হিলিয়াম | $1s^2$ | 17 | ক্লোরিন | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ |
| 3. | লিথিয়াম | $1s^2 2s^1$ | 18 | আর্গন | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ |
| 4. | বেরিলিয়াম | $1s^2 2s^2$ | 19 | পটাশিয়াম | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ |
| 5. | বোরন | $1s^2 2s^2 2p^1$ | 20 | ক্যালসিয়াম | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ |
| 6. | কার্বন | $1s^2 2s^2 2p^2$ | 21 | স্ক্যানডিয়াম | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ |
| 7. | নাইট্রোজেন | $1s^2 2s^2 2p^3$ | 22 | টাইটানিয়াম | | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ |

| পরমাণু ক্রমাঙ্ক | মৌল | ইলেকট্রন বিন্যাস | পরমাণু ক্রমাঙ্ক | মৌল | ইলেকট্রন বিন্যাস |
|--------------------|----------------|----------------------------|--------------------|--------------|---|
| 8. | অক্সিজেন | $1s^2 2s^2 2p^4$ | 23 | ভ্যানাডিয়াম | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$ |
| 9. | ফ্লুরিন | $1s^2 2s^2 2p^5$ | 24 | ক্রোমিয়াম | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ |
| 10. | নিওন | $1s^2 2s^2 2p^6$ | 25 | ম্যাঙ্গানিজ | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ |
| 11. | সোডিয়াম | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ | 26 | আয়রন | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ |
| 12. | ম্যাগনেশিয়াম | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ | 27 | কোবাল্ট | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$ |
| 13. | অ্যালুমিনিয়াম | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ | 28 | নিকেল | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$ |
| 14. | সিলিকন | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ | 29 | কপার | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ |
| 15. | ফসফরাস | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ | 30 | জিঙ্ক | $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ |

ইলেকট্রন বিন্যাস অনুধাবন করলে আপনি দেখতে পাবেন যে দুটি ক্ষেত্রে আউফবাই নীতি লঙ্ঘিত হয়েছে। ক্রোমিয়ামের ক্ষেত্রে $3d^4 4s^2$ না হয়ে হয়েছে $3d^5 4s^1$, আবার কপারের ক্ষেত্রে $3d^9 4s^2$ না হয়ে হয়েছে $3d^{10} 4s^1$ । অর্ধপূর্ণ (d^5) এবং পরিপূর্ণ (d^{10}) d-স্তরের অধিক স্থিতির জন্য বিন্যাসের এই ব্যতিক্রম ঘটে।

ইলেকট্রন সংখ্যা খুব বেশি হলে আমরা অনেক সময় অন্যভাবে লিখি। $Br(Z = 35) [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^5$; বর্গ বন্ধনীর মধ্যে Ar এর অর্থ হল আর্গন পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস। বর্গ বন্ধনীর মধ্যে বর গ্যাসই ব্যবহার হয়। অন্য উদাহরণ —

| পরমাণু ক্রমাঙ্ক | মৌল | ইলেকট্রন বিন্যাস |
|--------------------|----------|-----------------------------|
| 47 | সিলভার | $[Kr] 4d^{10} 5s^1$ |
| 79 | গোল্ড | $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ |
| 88 | রেডিয়াম | $[Rn] 7s^2$ |

অনুশীলনী-7

- (a) ক্রোমিয়াম পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস লিখুন।
(b) এখানে কি 'আউফবাই' নীতি মেনে চলা হয়েছে?
(c) এরকম হবার কারণ কি?
- ষাভাবিক অবস্থায় ক্রোমিয়াম ($Z = 24$) পরমাণুতে কতগুলি অযুগ্ম ইলেকট্রন আছে?
- Fe^{2+} এর ইলেকট্রন বিন্যাস লিখুন।

3.12 সারাংশ

এই এককটিতে আপনি পরমাণুর কেন্দ্রিক বহির্ভূত অংশের গঠন সম্পর্কে জানলেন। রাদারফোর্ড মডেল ক্ষেত্র পরিত্যক্ত হল সে কথা আলোচনা করা হয়েছে। বোর তত্ত্ব সম্পর্কে বিস্তৃত আলোচনা করা হয়েছে। বোর তত্ত্ব প্রয়োগ করে হাইড্রোজেন পরমাণুর ব্যাসার্ধ, আয়নন শক্তি, রিডবার্গ ধ্রুবকের মান গণনা করা হয়েছে। এই তত্ত্বের সাফল্য এবং ব্যর্থতা আলোচনা করা হয়েছে। বোর তত্ত্বের সীমাবদ্ধতা দূর করার জন্য সমারফেল্ড মডেল সম্পর্কে আলোচনা হয়েছে।

কোয়ান্টাম সংখ্যা কি এবং কয়প্রকার তা আপনি জেনেছেন। এই সংখ্যাগুলির তাৎপর্য আলোচিত হয়েছে। অ্যাড্জিঙ্কাল কোয়ান্টাম সংখ্যার মান অনুযায়ী ইলেকট্রনগুলিকে s, p, d, f হিসাবে চিহ্নিত করা হয়েছে। আউফবাউ নীতি এবং হুন্ড নীতি আলোচিত হয়েছে। আউফবাউ নীতি প্রয়োগ করে কিভাবে ইলেকট্রন বিন্যাস লিখতে হয় তা আপনি জেনেছেন। ইলেকট্রন বিন্যাস অনুযায়ী মৌলগুলিকে s, p, d ও f এই চারটি ব্লকে ভাগ করা হয়েছে। পরমাণুর রাসায়নিক ধর্ম নির্ধারিত হয় তার ইলেকট্রন সজ্জা দ্বারা। তাই এই অংশ আপনাকে মৌলের রাসায়নিক ধর্ম বুঝতে সাহায্য করবে।

এই অংশে আপনি আরও জেনেছেন যে ইলেকট্রনের কেবলমাত্র কণিকা ধর্মই নোই — তরঙ্গ ধর্মও আছে। ইলেকট্রনের তরঙ্গধর্ম এবং হাইজেনবার্গের অনিশ্চয়তা সূত্রের মেলবন্ধন করে কক্ষকের ধারণা এবং বিভিন্ন কক্ষকের আকার ও আকৃতি সম্পর্কে ধারণা দেওয়া হয়েছে। অর্থাৎ এই এককটি পাঠ করে নিউক্লিয়াস বহির্ভূত অংশ সম্পর্কে আপনাদের একটা ষ্ছে ধারণা হয়েছে।

প্রাস্তিক প্রশ্নাবলী :

- (1) C^{10} আয়নের ইলেকট্রন বিন্যাস লিখুন।
- (2) সর্বোচ্চ কতগুলি ইলেকট্রনের ক্ষেত্রে $n = 4$ এবং $s = -\frac{1}{2}$ হতে পারবে?
- (3) কোন পরমাণুর তৃতীয় কক্ষের ব্যাসার্ধ 476 pm। চতুর্থ কক্ষের ব্যাসার্ধ নির্ণয় করুন।
- (4) রুবিডিয়ামের ($Z = 37$) সর্ববহিষ্ ইলেকট্রনের চারটি কোয়ান্টাম সংখ্যা লিখুন।
- (5) হাইড্রোজেন পরমাণুর পঞ্চম কক্ষের ব্যাসার্ধ নির্ণয় করুন।
- (6) হাইড্রোজেন পরমাণুর ক্ষেত্রে বামার শ্রেণীর জন্য ক্ষুদ্রতম তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের তরঙ্গ সংখ্যা নির্ণয় করুন।
- (7) হাইড্রোজেন পরমাণুর আয়নন শক্তি 13.6 eV। He^+ এবং Li^{2+} আয়নদুটির আয়নন শক্তি নির্ণয় করুন।
- (8) হাইড্রোজেন পরমাণুর আয়নন শক্তি 13.6 eV। সর্বনিম্ন শক্তিস্তরে এবং পরবর্তী তিনটি শক্তিস্তরে

3.14 উত্তরমালা

অনুশীলনী-1

- (1) পাঠ্যাংশ দেখুন।
- (2) নিজে চেষ্টা করুন।
- (3) পাঠ্যাংশ দেখুন।

$$(4) \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}}{300 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta E = h\nu$$

$$= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.S} \times 1 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ per atom}$$

$$= \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 1 \times 10^{15} \times 6.02 \times 10^{23}}{10^3} \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$= 398.9 \text{ KJ mol}^{-1}$$

অনুশীলনী-2

- (1) রেখা।
- (2) পাঠ্যাংশ দেখুন।
- (3) নিজে লিখুন।

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{4344 \times 10^{-10} \text{ m}} = 6.907 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{আবার } \nu = RC \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

$$\text{বা, } 6.907 \times 10^{14} = 1.097 \times 10^7 \times 3 \times 10^8 \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

$$\text{বা, } \frac{n^2 - 4}{n^2} = \frac{6.907 \times 10^{14}}{1.097 \times 3 \times 10^{15}}$$

এই সমীকরণ সমাধান করলে পাওয়া যাবে $n^2 \approx 25$

$$\therefore n = 5$$

অনুশীলনী-3

- (1) পাঠ্যাংশ দেখুন।
- (2) পাঠ্যাংশে আছে।
- (3) পাঠ্যাংশে আছে।
- (4) এখানে $Z = 2$ । বাকিটা নিজে চেষ্টা করুন। উত্তর 26.5 pm
- (5) আপনি জানেন $mvr = \frac{nh}{2\pi}$ এবং $r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2 Z}$

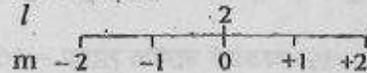
$$\begin{aligned} \therefore v &= \frac{nh}{2\pi m r} \\ &= \frac{nh}{2\pi m} \times \frac{\pi m e^2 Z}{\epsilon_0 n^2 h^2} \\ &= \frac{e^2 Z}{2 \epsilon_0 n h} \\ &= \frac{(1.602 \times 10^{-19})^2 \times 1}{2 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 3 \times 6.626 \times 10^{-34}} \text{ms}^{-1} \\ &= 7.29 \times 10^5 \text{ms}^{-1} \end{aligned}$$

অনুশীলনী-4

- (1) পাঠ্যাংশ দেখুন।
- (2) নিজে লিখুন।
- (3) l এর সঙ্গে সম্পর্ক থেকে লিখুন।
- (4) নিজে লিখুন
- (5) a

অনুশীলনী-5

- (1) d কক্ষকের ক্ষেত্রে $l = 2$ ।



বাকি অংশ নিজে করুন।

উত্তর হবে দশ।

(2) দ্বিতীয় কক্ষে $n=2$ । সুতরাং l এর সম্ভাব্য মান 0 এবং 1. d -ইলেকট্রন তাদেরই বলা হয় যাদের $l=2$ ।

(3) ইলেকট্রন বিন্যাস লিখুন। ক্ষুদ্র সূত্র প্রয়োগ করুন। উত্তর : 3

অনুশীলনী-6

(1) ইলেকট্রন যে বন্ধ পথে কেন্দ্রকে প্রদক্ষিণ করে তাকে বলে কক্ষ। কক্ষকের জন্য পাঠ্যাংশ দেখুন।

(2) পাঠ্যাংশ দেখুন।

অনুশীলনী-7

(1) পাঠ্যাংশে বিস্তারিত আলোচনা আছে।

(2) পাঁচটি

(3) Fe ($Z=26$) এর ইলেকট্রন বিন্যাস $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Fe²⁺ এর ইলেকট্রন বিন্যাস $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

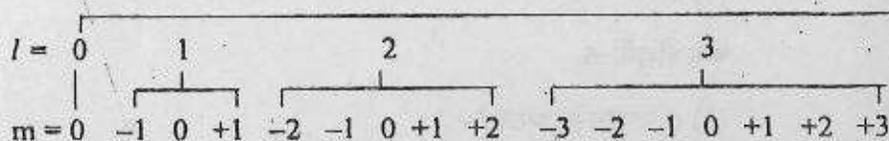
মনে রাখতে হবে, 4s এর পরে 3d তে ইলেকট্রন প্রবেশ করলেও আয়ননের সময় সর্ববহিস্থ স্তর 4s থেকেই আগে ইলেকট্রন অপসারিত হয়।

(Fe র 26টি ইলেকট্রন, কাজেই Fe²⁺ এর 24টি এরপর 24টি ইলেকট্রনের বিন্যাস না লিখলে কিছু ভুল হবে।)

প্রান্তিক প্রথাবলী :

(1) Cl এর পরমাণু ক্রমাঙ্ক 17, সুতরাং Cl⁻ এর ইলেকট্রন সংখ্যা 18 বিন্যাস নিজে লিখুন।

(2) $n=4$



এবং প্রত্যেকটির জন্য $s = -\frac{1}{2}$ । অতএব সর্বোচ্চ সংখ্যা = 16

অন্য ভাবেও ভাবতে পারেন।

$n = 4$ হলে ঐ স্তরে সর্বোচ্চ ইলেকট্রন সংখ্যা = 32। এদের অর্ধেকের ক্ষেত্রে অর্থাৎ 16টি ক্ষেত্রে

$$s = -\frac{1}{2}$$

$$(3) \quad r = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2 z} \quad \left| \quad \text{কোন নির্দিষ্ট পরমাণুর ক্ষেত্রে } n \text{ ছাড়া অন্যগুলি ধ্রুবক} \right.$$

$$= k \cdot n^2$$

$$\therefore \frac{r_3}{r_4} = \frac{k \times 9}{k \times 16} \text{ বা } r_4 = r_3 \times \frac{16}{9} = 846.2 \text{ pm}$$

(4) Rb^{37} এর ইলেকট্রন বিন্যাস $1s^2 2s^2 2p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$

সর্ববহিষ্ণু ইলেকট্রন পঞ্চম কক্ষে। সুতরাং $n = 5$

এটি s ইলেকট্রন সুতরাং $l = 0$

তাহলে m এর মান হবে 0 এবং s হবে $+\frac{1}{2}$

$$(5) \quad r_n = r_0 \cdot n^2$$

$$= (0.529 \times 10^{-10} \text{m}) \times 5^2$$

$$= 13.225 \times 10^{-10} \text{m}$$

$$(6) \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

$$= 109677 \left[\frac{1}{4} - 0 \right] \text{ cm}^{-1}$$

$$= 27419.25 \text{ cm}^{-1}$$

$$(7) \quad E = \frac{z^2 m e^4}{8 \epsilon_0 n^2 h^2}$$

$$\therefore E_{\text{He}^+} = 2^2 \times E_H$$

$$= 4 \times 13.6 \text{ eV} = 54.4 \text{ eV}$$

$$E_{\text{Li}^{2+}} = 3^2 \times E_H$$

$$= 9 \times 13.6 \text{ eV} = 122.4 \text{ eV}$$

(8) সর্বনিম্ন শক্তিস্তরে ইলেকট্রনের শক্তি = -13.6

$$\text{দ্বিতীয় শক্তিস্তরে ইলেকট্রনের শক্তি} = \frac{-13.6}{2^2} = -3.4\text{eV}$$

$$\text{তৃতীয় শক্তিস্তরে ইলেকট্রনের শক্তি} = \frac{-13.6}{3^2} = -1.5\text{eV}$$

$$\text{চতুর্থ শক্তিস্তরে ইলেকট্রনের শক্তি} = \frac{-13.6}{4^2} = -0.85\text{eV}$$

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{1}{4} - \frac{1}{9} = \frac{5}{36}$$

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36} \quad (1)$$

$$2 = n \text{ বা } m \text{ হলে } \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36}$$

$$3 = n \text{ বা } m \text{ হলে } \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36}$$

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36}$$

$$n = 2, m = 3 \quad (2)$$

$$\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} = \frac{5}{36} = \frac{5}{36}$$

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36}$$

$$\left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] = \frac{5}{36} \quad (3)$$

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36}$$

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36}$$

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36} \quad (4)$$

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} = \frac{5}{36}$$

একক 3B □ তেজস্ক্রিয়তা এবং পরমাণুর কেন্দ্রকের গঠন

গঠন

3.15 প্রস্তাবনা

3.16 উদ্দেশ্য

3.17 স্বাভাবিক তেজস্ক্রিয়তা

3.17.1 তেজস্ক্রিয় বিভাজন শ্রেণী

3.18 বর্গান্তর সূত্র

3.19 তেজস্ক্রিয় বিভাজনের নীতি

3.19.1 অর্ধ আয়ুষ্কাল

3.19.2 গড় আয়ুষ্কাল

3.20 তেজস্ক্রিয় সাম্য

3.21 তেজস্ক্রিয়তার পরিমাপ

পরমাণুর কেন্দ্রক

3.22 কেন্দ্রকের আকার

3.23 কেন্দ্রকের ঘনত্ব

3.24 কেন্দ্রকের সুস্থিতি

3.24.1 যুগ্ম-অযুগ্ম নীতি

3.24.2 নিউট্রন-প্রোটন অনুপাত

3.25 কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি

3.25.1 ভর-ত্রুটি

3.25.2 অহিনস্টাইনের ভর-শক্তি সম্পর্ক

3.26 কেন্দ্রকীয় বিক্রিয়া সমূহের শ্রেণী বিভাগ

3.27 প্রক্ষিপ্ত কণার প্রকৃতি অনুযায়ী

3.27.1 প্রক্ষিপ্ত কণা অধিকার বিক্রিয়া

3.27.2 প্রক্ষিপ্ত কণা অধিকার-কণা নির্গমন বিক্রিয়া

3.27.3 খণ্ডকরণ বিক্রিয়া

3.27.4 বিভাজন বিক্রিয়া

3.27.5 সংযোজন বিক্রিয়া

3.28 কেন্দ্রকীয় বৃণাস্তর

3.29 আবিষ্ট (কৃত্রিম) তেজস্ক্রিয়তা

3.30 তেজস্ক্রিয় সময় ও তার ব্যবহার

3.30.1 তেজস্ক্রিয়-কার্বন বয়স নির্ণয়

3.30.2 ঔষধে ব্যবহার

3.30.3 কৃষিকার্যে ব্যবহার

3.31 বিকিরণ সংকট

3.32 নিরাপত্তা ব্যবস্থা

3.33 সারাংশ

3.34 প্রান্তিক প্রণাবলী

3.35 উত্তরমালা

3.15 প্রস্তাবনা

1896 খ্রীস্টাব্দে ফরাসি বিজ্ঞানী হেনরি বেকেরেল (H. Becquerel) লক্ষ্য করেন যে, ইউরেনিয়াম ঘটিত কতকগুলি খনিজ থেকে অবিচ্ছিন্নভাবে এক ধরনের রশ্মি নির্গত হয়, যা —

- (i) বিভিন্ন পদার্থের পুরু স্তর ভেদ করতে পারে।
- (ii) অন্ধকারে রাখা ফোটোগ্রাফার প্লেটের উপর ক্রিয়া করে।
- (iii) কোন গ্যাসের মধ্য দিয়ে যাবার সময় গ্যাসটিকে আয়নিত করে।

এই ঘটনার নাম দেওয়া হয় তেজস্ক্রিয়তা। বিভিন্ন প্রকার খনিজ দ্রব্য থেকে নির্গত রশ্মিগুলির উপর পরীক্ষা চালিয়ে জানা গেছে যে, কেবলমাত্র ইউরেনিয়াম নয়, রেডিয়াম, পোলোনিয়াম, অ্যাক্টিনিয়াম, থোরিয়াম ইত্যাদি অনেক ভারী ধাতু এবং তাদের যৌগ তেজস্ক্রিয়।

তেজস্ক্রিয় মৌল এবং তাদের যৌগের উপর পরীক্ষা চালিয়ে জানা গেছে যে, তেজস্ক্রিয়তা একটি পারমাণবিক ঘটনা, কোন মৌলের তেজস্ক্রিয়তা তার ভৌত বা রাসায়নিক অবস্থার উপর নির্ভর করে না। তেজস্ক্রিয় বিকিরণের সময় মৌলের কেন্দ্রকের পরিবর্তন ঘটে। এই জন্য তেজস্ক্রিয় বিকিরণের ফলে নতুন মৌলের সৃষ্টি হয়।

কেন্দ্রকের গঠন, স্থিতি, কেন্দ্রকীয় বিক্রিয়া সমূহ, কেন্দ্রকীয় শক্তি (যা 'পারমাণবিক শক্তি' নামে বেশি পরিচিত) সম্পর্কে আমরা বিশদভাবে আলোচনা করব। পারমাণবিক শক্তির ধ্বংসলীলা এবং মানব কল্যাণে এই শক্তির প্রয়োগ সম্পর্কে আমরা বিশদভাবে আলোচনা করব। পরিশেষে তেজস্ক্রিয় বিকিরণের সংকট এবং এই সংকট থেকে রক্ষা পাবার জন্য কি ধরনের নিরাপত্তা ব্যবস্থা নেওয়া উচিত তাও আলোচিত হবে।

3.16 উদ্দেশ্য

এই অংশটি পাঠ করে আপনি—

- স্বাভাবিক তেজস্ক্রিয়তা সম্পর্কে জানবেন। যে সমস্ত বিষয় আলোচিত হবে তার মধ্যে উল্লেখযোগ্য
 - বিভাজন শ্রেণী সমূহ।
 - তেজস্ক্রিয় বিভাজনের নীতি।
 - তেজস্ক্রিয় সাম্য।
- পরমাণুর কেন্দ্রকের আকার ঘনত্ব ও স্থিতি সম্পর্কে জানবেন।
- আবিষ্ট তেজস্ক্রিয়তা সম্বন্ধে জানবেন।
- বিভিন্ন ধরনের কেন্দ্রকীয় বিক্রিয়া সম্পর্কে জানবেন।
- পারমাণবিক বোমা এবং হাইড্রোজেন বোমার তত্ত্ব সম্বন্ধে অবহিত হবেন।
- কেন্দ্রকীয় শক্তির শান্তিপূর্ণ ব্যবহার সম্পর্কে জানবেন।
- স্বাভাবিক এবং কৃত্রিম সমঘরের ব্যবহার সম্বন্ধে জানবেন।
- বিকিরণ থেকে কি ধরনের সংকট হতে পারে এবং তা থেকে রক্ষা পাবার জন্য নিরাপত্তা ব্যবস্থা কেমন হতে হবে তা জানবেন।

3.17 স্বাভাবিক তেজস্ক্রিয়তা (Natural Radioactivity) :

প্রকৃতিতে পাওয়া যায় এমন মৌল এবং তাদের যৌগ থেকে স্বতঃস্ফূর্তভাবে বিভিন্ন রশ্মি বিকিরণের ঘটনাকে বলা হয় স্বাভাবিক তেজস্ক্রিয়তা।

3.17.1 শ্রেণী বিভাগ

স্বাভাবিক তেজস্ক্রিয় মৌলগুলিকে তিনটি শ্রেণীতে ভাগ করা হয়।

(i) থোরিয়াম শ্রেণী বা $4n$ শ্রেণী :

এই শ্রেণীর প্রথম মৌল ${}^{232}_{90}\text{Th}$ এবং অন্তিম মৌল ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ । এই শ্রেণীর প্রত্যেক সদস্যের ভর সংখ্যা 4 দ্বারা বিভাজ্য।

| নাম | চিহ্ন |
|----------------|------------------------------|
| থোরিয়াম | ${}^{232}_{90}\text{Th}$ |
| ↓ α | |
| মেসোথোরিয়াম-1 | ${}^{228}_{88}\text{MsTh1}$ |
| ↓ β | |
| মেসোথোরিয়াম-2 | ${}^{228}_{89}\text{MsTh2}$ |
| ↓ β | |
| রেডিওথোরিয়াম | ${}^{228}_{90}\text{RaTh}$ |
| ↓ α | |
| থোরিয়াম-X | ${}^{224}_{88}\text{Th x}$ |
| ↓ α | |
| থোরন | ${}^{220}_{86}\text{Tn}$ |
| ↓ α | |
| থোরিয়াম A | ${}^{216}_{84}\text{Th A}$ |
| ↓ α | |
| থোরিয়াম B | ${}^{212}_{82}\text{Th B}$ |
| ↓ β | |
| থোরিয়াম C | ${}^{212}_{83}\text{Th C}$ |
| ↓ β | |
| থোরিয়াম C' | ${}^{212}_{84}\text{Th C}'$ |
| ↓ α | |
| থোরিয়াম-C'' | ${}^{208}_{81}\text{Th C}''$ |
| ↓ β | |
| থোরিয়াম-D | ${}^{208}_{82}\text{Th D}$ |

A_ZM_N
 A = ভর সংখ্যা
 Z = পারমাণবিক সংখ্যা
 N = নিউট্রন সংখ্যা

(ii) ইউরেনিয়াম শ্রেণী বা $(4n + 2)$ শ্রেণী :

প্রথম সদস্য ${}_{92}^{238}\text{U}$; শেষ সদস্য ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ । শ্রেণীর প্রত্যেক সদস্যের ভর সংখ্যাকে 4 দিয়ে ভাগ করলে 2 অবশিষ্ট থাকে ।

| নাম | চিহ্ন |
|--------------------------------|--|
| ইউরেনিয়াম-1 ↓ α | ${}_{92}^{238}\text{U} - \text{I}$ |
| ইউরেনিয়াম- X_1 ↓ β | ${}_{90}^{234}\text{U} - X_1$ |
| ইউরেনিয়াম- X_2 ↓ β | ${}_{91}^{234}\text{U} - X_2$ |
| ইউরেনিয়াম-II ↓ α | ${}_{92}^{234}\text{U} - \text{II}$ |
| আইওনিয়াম ↓ α | ${}_{90}^{230}\text{Io}$ (Io প্রকৃতপক্ষে Th) |
| রেডিয়াম ↓ α | ${}_{88}^{226}\text{Ra}$ |
| রেডন ↓ α | ${}_{86}^{222}\text{Rn}$ |
| রেডিয়াম-A ↓ α | ${}_{84}^{218}\text{Ra} - \text{A}$ ($\text{Ra} - \text{A}$ প্রকৃতপক্ষে Po) |
| রেডিয়াম-B ↓ β | ${}_{82}^{214}\text{Ra} - \text{B}$ ($\text{Ra} - \text{B}$ প্রকৃতপক্ষে Pb) |
| রেডিয়াম-C ↓ β | ${}_{83}^{214}\text{Ra} - \text{C}$ |
| রেডিয়াম-C' ↓ α | ${}_{84}^{214}\text{Ra} - \text{C}'$ |
| রেডিয়াম-C'' ↓ β | ${}_{81}^{210}\text{Ra} - \text{C}''$ |
| থোরিয়াম-D ↓ β | ${}_{82}^{210}\text{Ra} - \text{D}$ |
| রেডিয়াম-E ↓ β | ${}_{83}^{210}\text{Ra} - \text{E}$ ($\text{Ra} - \text{E}$ হল Bi) |
| রেডিয়াম-F ↓ β | ${}_{84}^{210}\text{Ra} - \text{F}$ ($\text{Ra} - \text{F}$ হল Po) |
| রেডিয়াম-G | ${}_{82}^{206}\text{Ra} - \text{G}$ ($\text{Ra} - \text{G}$ হল Pb) |

(iii) অ্যাক্টিনিয়াম শ্রেণী বা $(4n + 3)$ শ্রেণী :

প্রথম সদস্য ${}^{235}_{92}\text{U}$ (একে তখন বলা হত অ্যাক্টিনোইউরেনিয়াম)। শেষ সদস্য ${}^{207}_{82}\text{Pb}$ । প্রত্যেক সদস্যের ভর সংখ্যা 4 দিয়ে ভাগ করলে 3 অবশিষ্ট থাকে।

এই শ্রেণী তিনটি পর্যালোচনা করলে আপনি দেখতে পাবেন —

- প্রত্যেক শ্রেণীর প্রথম সদস্যটির অর্ধ-আয়ুষ্কাল খুব বেশি (~10 বৎসর)
- প্রত্যেক শ্রেণীতেই শাখা বিভাজন (branched disintegration) দেখা যায়।
- প্রত্যেক শ্রেণীরই অন্তিম সদস্য লেড। অর্থাৎ প্রতিটি শ্রেণীর ক্ষেত্রেই বিভাজন চলতে থাকে যতক্ষণ না সুস্থিত মৌল লেড উৎপন্ন হয়।

(iv) কৃত্রিম উপায়ে তৈরি তেজস্ক্রিয় পরমাণু সম্পন্ন একটি শ্রেণী আছে যার নাম দেওয়া হয়েছে নেপচুনিয়াম শ্রেণী বা $(4n + 1)$ শ্রেণী। এই শ্রেণীর প্রথম সদস্য ${}^{241}_{94}\text{Pu}$ এবং শেষ সদস্য ${}^{209}_{83}\text{Bi}$ । এই শ্রেণীর সদস্যদের মধ্যে নেপচুনিয়ামের অর্ধ-আয়ুষ্কাল (Half life-এ সম্পর্কে পরে আলোচনা হবে) সবচেয়ে বেশি। তাই এই শ্রেণীর নাম দেওয়া হয়েছে নেপচুনিয়াম শ্রেণী।

3.18 বর্গান্তর সূত্র (Group displacement law) :

প্রকৃতিতে মোটামুটি 40টি তেজস্ক্রিয় মৌল পাওয়া যায়। এদের ভর সংখ্যা 206 থেকে 238 এর মধ্যে। মৌলগুলিকে সম্পূর্ণভাবে সনাক্ত করা সম্ভব না হওয়ার পর্যায়-সারণীতে এদের অবস্থান সম্পর্কে সুনির্দিষ্ট কোন সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যাচ্ছিল না। এই অনিশ্চয়তা নিরসন করার জন্য ফাজান্স (Fajans) এবং সড্ডি (Soddy) একটি সূত্র প্রস্তাব করলেন যা বর্গান্তর সূত্র নামে পরিচিত। এই সূত্র অনুসারে

(অ) কোন তেজস্ক্রিয় পদার্থ α -কণা ত্যাগ করলে উৎপন্ন মৌলের পরমাণু ক্রমাঙ্ক দুই কমে যাবে এবং পর্যায় সারণীতে উৎপন্ন মৌলটির স্থান হবে জনক মৌলের অবস্থানের দু'ঘর বামে।

(আ) কোন তেজস্ক্রিয় পদার্থ β -কণা ত্যাগ করলে তার পরমাণু ক্রমাঙ্ক জনক মৌলের পরমাণু ক্রমাঙ্কের চেয়ে এক বেশি হয়। সুতরাং পর্যায় সারণীতে তার অবস্থান হয় জনক মৌলের অবস্থানের এক ঘর ডান দিকে।

ইউরেনিয়াম শ্রেণীর ক্ষেত্রে সূত্রটির প্রয়োগ লক্ষ্য করুন।

| পরমাণু ক্রমাঙ্ক | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | 87 | 88 | 89 | 90 | 91 | 92 |
|-----------------|------|-----|----|-----|-------|----|----|-----|------|------------------|-----|------|
| শ্রেণী বা বর্গ | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIIB | O | IA | IIA | IIIA | IVA | VA | VIA |
| 238 | | | | | | | | | | | | |
| ↑ 234 | | | | | | | | | | | | U-I |
| 230 | | | | | | | | | | UX1 ^s | UX2 | U-II |
| 226 | | | | | | | | | | I ₀ | | |
| 222 | | | | | | | | | | | | |
| 218 | | | | | | | | | | | | |
| 214 | | | | | | | | | | | | |
| 210 | | | | | | | | | | | | |
| 206 | | | | | | | | | | | | |

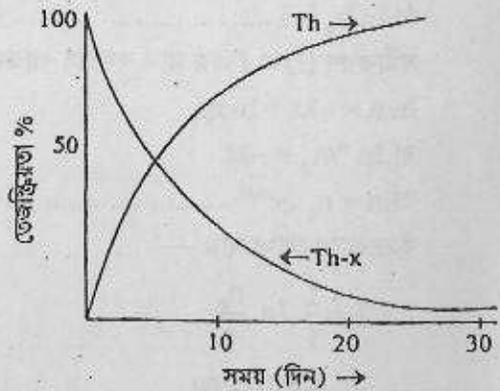
উপরের চিত্রটি ভালভাবে লক্ষ্য করলে বুঝতে পারবেন

- α - কণা ত্যাগ বোঝানো হয় বাঁদিকে দু'ঘর এবং নীচের দিকে একঘর (অর্থাৎ ভর সংখ্যা 4 কম) অভিমুখী তীর চিহ্ন দ্বারা।
- β - কণা ত্যাগ বোঝানো হয় ডানদিকের একঘর অভিমুখী অনুভূমিক তীর চিহ্ন দ্বারা।
- পর পর একটি α ও দুটি β কণা ত্যাগ করলে মৌলটি পর্যায় সারণীর একই ঘরে ফিরে আসে। অর্থাৎ একই মৌলের সমঘর সৃষ্টি হয়।

বর্ণাস্তর সূত্র আপাতদৃষ্টিতে অত্যন্ত সরল, কিন্তু ঐ সময়ে তেজস্ক্রিয় মৌলগুলির সনাক্তকরণে এটি উল্লেখযোগ্য ভূমিকা নিয়েছিল।

3.19 তেজস্ক্রিয় বিভাজনের নীতি (Theory of radioactive disintegration):

1903 সালে রাদারফোর্ড এবং সডি তেজস্ক্রিয় বিভাজনের তত্ত্ব উপস্থাপিত করেন। থোরিয়াম নাইট্রেট ($\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) দ্রবণে ধীরে ধীরে অ্যামোনিয়াম কার্বনেট দ্রবণ যোগ করলে প্রথমে একটি অধঃক্ষেপ পড়ে। অধিক পরিমাণ অ্যামোনিয়াম কার্বনেট দ্রবণ যোগ করলে এই অধঃক্ষেপের অধিকাংশই দ্রবীভূত হয়। অবশিষ্ট অধঃক্ষেপ অত্যন্ত তেজস্ক্রিয় পদার্থ। এই অধঃক্ষেপের ধর্মের সঙ্গে থোরিয়ামের ধর্মের মিল নেই। এই তেজস্ক্রিয় পদার্থের নাম দেওয়া হল Th-x। পক্ষান্তরে দ্রবণটি উদ্ধারিত করে যে কঠিন পদার্থ



পাওয়া গেল তার মধ্যে তেজস্ক্রিয়তার পরিমাণ নগণ্য। কয়েক দিনের মধ্যে দেখা গেল Th-x এর তেজস্ক্রিয়তা হ্রাস পাচ্ছে আর দ্রবণটি উদ্বায়িত করে যে কঠিন পাওয়া গিয়েছিল তার তেজস্ক্রিয়তা বৃদ্ধি পাচ্ছে। Th-x এর তেজস্ক্রিয়তা হ্রাসের হার এবং Th এর তেজস্ক্রিয়তা বৃদ্ধির হার প্রায় সমান। পাশের চিত্রটি লক্ষ্য করলে স্পষ্টই বোঝা যায় যে দুটি ক্ষেত্রেই সূচকীয় সূত্র (Exponential law) মেনে চলে।

এর থেকে বোঝা যায় যে, কোন বিশেষ মুহূর্তে তেজস্ক্রিয় পদার্থের তেজস্ক্রিয়তা হ্রাসের হার ঐ মুহূর্তে উপস্থিত সক্রিয়তার সমানুপাতিক। তেজস্ক্রিয় পদার্থের সক্রিয়তার পরিমাণ নির্ভর করে তেজস্ক্রিয় পরমাণুর সংখ্যার উপর। সুতরাং বলা যায় —

'কোন বিশেষ মুহূর্তে তেজস্ক্রিয় বিয়োজনের হার, ঐ মুহূর্তে উপস্থিত তেজস্ক্রিয় পরমাণুর মোট সংখ্যার সমানুপাতিক অর্থাৎ

$$-\frac{dn}{dt} \propto n$$

$$\text{বা } -\frac{dn}{dt} = \lambda n$$

$$\text{বা } \frac{dn}{n} = -\lambda dt$$

সমাকলন করলে পাওয়া যায়

$$\ln n = -\lambda t + I \dots \dots \dots (1)$$

প্রারম্ভিক সময়ে অর্থাৎ t এর মান যখন শূন্য তখন উপস্থিত পরমাণুর সংখ্যা যদি n_0 হয়, তাহলে —

$$\ln n_0 = -\lambda \times 0 +$$

$$\text{বা } \ln n_0 = I \dots \dots \dots (2)$$

সমীকরণ (1) এ I এর মান বসালে পাওয়া যায়

$$\ln n = -\lambda t + \ln n_0$$

$$\text{বা } \ln \frac{n}{n_0} = -\lambda t$$

$$\text{বা } n = n_0 \cdot e^{-\lambda t} \dots \dots \dots (3)$$

অন্যভাবে লেখা যায় —

$$\lambda = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n}$$

$$\text{বা } \lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{n_0}{n} \dots \dots \dots (4)$$

ঋণাত্মক চিহ্ন থেকে বোঝা যায় সময়ের সঙ্গে তেজস্ক্রিয়তা হ্রাস পায়।

n = কোন নির্দিষ্ট সময়ে মোট পরমাণুর সংখ্যা

λ = ধ্রুবক। একে বলা হয় 'বিভাজন ধ্রুবক'

I = সমাকলন ধ্রুবক।

3.19.1 অর্ধ আয়ুষ্কাল (Half life period) :

কোন নির্দিষ্ট পরিমাণ তেজস্ক্রিয় পরমাণুর তেজস্ক্রিয়তার মান প্রাথমিক মানের অর্ধেক হতে যে সময় লাগে সেই সময়কে ঐ তেজস্ক্রিয় পরমাণুর অর্ধ আয়ুষ্কাল বলা হয়। আপনি জানেন যে,

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{n_0}{n}$$

যদি $t = t_{1/2}$ হয়, তাহলে $n = \frac{n_0}{2}$

$$\lambda = \frac{2.303}{t_{1/2}} \log \frac{n_0}{n_0/2}$$

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

$$\therefore t_{1/2} = \frac{2.303 \log 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \dots \dots \dots (5)$$

এর থেকে বোঝা যাচ্ছে —

- $t_{1/2}$ এর মান পরমাণু সংখ্যার উপর নির্ভর করে না। প্রত্যেক তেজস্ক্রিয় মৌলের $t_{1/2}$ নির্দিষ্ট।
- $t_{1/2}$ এর মান যত বেশি হবে — বিভাজন হার তত কম হবে। অর্থাৎ $t_{1/2}$ বেশি হলে মৌলটির তেজস্ক্রিয়তা কম হবে।
- তেজস্ক্রিয় বিভাজনের হার সূচকীয় নীতি অনুকরণ করে। সুতরাং তেজস্ক্রিয়তা কখনই শূন্য হবে না। তবে তেজস্ক্রিয়তার মান কখন খুব কম বা প্রকৃতপক্ষে প্রায় শূন্য হবে তা অর্ধ আয়ুষ্কাল থেকে জানা সম্ভব।

ধরা যাক,

প্রাথমিক অবস্থায় মৌলটির পরিমাণ 1g

তাহলে $t_{1/2}$ সময় পরে মৌলটির পরিমাণ $\frac{1}{2}$ g

$2 \times t_{1/2}$ সময় পরে মৌলটির পরিমাণ $\frac{1}{4}$ g বা $\frac{1}{2^2}$ g

$10 \times t_{1/2}$ সময় পরে মৌলটির পরিমাণ $\frac{1}{2^{10}}$ g বা ~ 0.001 g

অর্থাৎ অর্ধ আয়ুষ্কালের দশ গুণ সময় পরে মৌলটির পরিমাণ হবে অত্যন্ত কম।

3.19.2 গড় আয়ুষ্কাল (Average life period) :

তেজস্ক্রিয় বিভাজনের তত্ত্ব থেকে, একটি নির্দিষ্ট সময় পরে মৌলটির কত অংশ বিভাজিত হবে তা বলা যায়, কিন্তু কোন পরমাণু কখন বিভাজিত হবে তা বলা সম্ভব নয়। প্রকৃতপক্ষে কোন পরমাণু অতি সল্প বিভাজিত হবে— আবার কারো বিভাজন হবে দীর্ঘ সময় পর। অর্থাৎ কোন তেজস্ক্রিয় পরমাণুর আয়ুষ্কাল শূন্য থেকে অসীম যে কোন মান হতে পারে। তেজস্ক্রিয় বিভাজনের তত্ত্ব থেকে গড় আয়ুষ্কাল নির্ণয় করা যায়।

ধরা যাক, প্রাথমিক অবস্থায় (অর্থাৎ $t = 0$ হলে) তেজস্ক্রিয় মৌলটির n_0 সংখ্যক পরমাণু আছে এবং অত্যন্ত কম সময় ব্যবধান t এবং $(t + dt)$ র মধ্যে dn সংখ্যক পরমাণু বিভাজিত হয়। dt এর মান অত্যন্ত কম— সুতরাং ধরে নেওয়া যেতে পারে যে dn সংখ্যক পরমাণুর প্রত্যেকটির আয়ুষ্কাল t । এইভাবে, শূন্য থেকে অসীম পর্যন্ত প্রত্যেক আয়ুষ্কালকে যত সংখ্যক পরমাণুর ঐ আয়ুষ্কাল আছে তা দিয়ে গুণ করে প্রাপ্ত গুণফলগুলি যোগ করলে পাওয়া যায় মোট আয়ুষ্কাল। মোট আয়ুষ্কালকে মোট পরমাণু সংখ্যা দিয়ে ভাগ করলে পাওয়া যাবে গড় আয়ুষ্কাল (t_{av})।

$$\begin{aligned}
 t_{av} &= \frac{t_1 dn_1 + t_2 dn_2 + t_3 dn_3 + \dots}{dn_1 + dn_2 + dn_3 + \dots} = \frac{\sum t dn}{n_0} \\
 &= \frac{\int_0^{\infty} t dn}{n_0} \\
 &= \frac{1}{n_0} \int_0^{\infty} t (-\lambda n dt) \\
 &= -\lambda \int_0^{\infty} t e^{-\lambda t} dt \\
 &= -\lambda \left[\frac{t(-e^{-\lambda t})}{\lambda} - \int \frac{(-e^{-\lambda t})}{\lambda^2} dt \right]_0^{\infty} \\
 &= -\lambda \left[\frac{-e^{-\lambda t} (\lambda t + 1)}{\lambda^2} \right]_0^{\infty} \\
 &= \frac{1}{\lambda}
 \end{aligned}$$

| |
|---|
| $t = 0$ হলে, পরমাণু সংখ্যা n_0 $t = \infty$ হলে, পরমাণু সংখ্যা 0 আংশিকভাবে সমাকলন করলে ধরা যাক $t = U$ (\therefore) $dt = dU$ $e^{-\lambda t} dt = du \therefore u = \frac{-e^{-\lambda t}}{\lambda}$ অতএব সমাকলনটি হল $uv - \int v du$ |
|---|

3.20 তেজস্ক্রিয় সাম্য (Radioactive equilibrium) :

রেডিয়ামের বিভাজনের ফলে উৎপন্ন হয় র্যাডন। র্যাডন এর বিভাজনের ফলে উৎপন্ন হয় পোলোনিয়াম (রেডিয়াম A)। পোলোনিয়ামও তেজস্ক্রিয় এবং বিভাজিত হয়। এইভাবে চলতে থাকে যতক্ষণ না একটি স্থিতি

মৌল উৎপন্ন হয়। এখন মনে করুন, যে হারে রেডিয়াম থেকে র্যাডন উৎপন্ন হচ্ছে ঠিক সেই হারে র্যাডন বিভাজিত হয়ে উৎপন্ন করছে পোলোনিয়াম — তাহলে র্যাডনের পরিমাণ সময়ের সঙ্গে অপরিবর্তিত থাকবে। তখন বলা হয় যে র্যাডন সাম্যাবস্থায় আছে।

সাধারণভাবে বলা যেতে পারে যে— জনক (parent) তেজস্ক্রিয় মৌল থেকে দুহিতা (daughter) মৌলের বিভাজন হার যদি সমান হয় তবে দুহিতা মৌলটি সাম্যাবস্থায় থাকবে। এই অবস্থায়

| | |
|---|--|
| $\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2$ | $\lambda_1 =$ জনক মৌলের বিভাজন ধ্রুবক |
| কোন তেজস্ক্রিয় শ্রেণীর পর পর | $n_1 =$ জনক মৌলের সংখ্যা |
| কয়েকটি মৌল সাম্যাবস্থায় থাকলে | $\lambda_2 =$ দুহিতা মৌলের বিভাজন ধ্রুবক |
| $\lambda_1 n_1 = \lambda_2 n_2 = \lambda_3 n_3 = \dots$ | $n_2 =$ দুহিতা মৌলের সংখ্যা। |

তেজস্ক্রিয় সাম্য এবং রাসায়নিক সাম্য কিন্তু প্রকৃতিগত ভাবে ভিন্ন।

- রাসায়নিক সাম্য হয় একটি উভমুখী বিক্রিয়ার সম্মুখ ও পশ্চাৎ বিক্রিয়ার হার সমান হবার ফলে। তেজস্ক্রিয়তা একমুখী। উৎপাদন এবং বিভাজনের হার সমান হবার ফলে কোন মৌলের পরিমাণ অপরিবর্তিত থাকে। তেজস্ক্রিয় সাম্য প্রকৃতপক্ষে একটি স্থিতিশীল অবস্থা (steady state)।
- রাসায়নিক সাম্য-, চাপ, তাপমাত্রা ইত্যাদি শর্তের উপর নির্ভরশীল কিন্তু তেজস্ক্রিয় সাম্যের উপর এদের কোন প্রভাব নেই।
- রাসায়নিক সাম্যে অতি অল্প সময়ের মধ্যেই উপনীত হয়। তেজস্ক্রিয় সাম্যে উপনীত হতে দীর্ঘ সময় এমনকি লক্ষ লক্ষ বছরও লাগতে পারে।

3.21 তেজস্ক্রিয়তার পরিমাপ

সাধারণত তিন ভাবে তেজস্ক্রিয়তা সনাক্ত করা যায়।

- (1) ফোটোগ্রাফির প্লেটের উপর ক্রিয়া — ফোটোগ্রাফির প্লেটটিকে অন্ধচ্ছ আবরণের মধ্যে রাখা হয় যার ফলে সাধারণ আলো প্লেটের কাছে যেতে পারে না।
- (2) স্ফুলিঙ্গায়ন গণনা (Scintillation counting)

জিল্ক সালফাইডের প্রতিপ্রভ পর্দার উপর α -কণা আঘাত করলে স্ফুলিঙ্গ সৃষ্টি হয়। এই স্ফুলিঙ্গের সংখ্যা গণনা করলে α -কণার সংখ্যা পাওয়া যায়।

বর্তমানে নানা প্রকার স্ফুলিঙ্গকারক (Scintillators) ব্যবহার করা হয়, যেমন — অ্যানথ্রাসিন এর বেন্লেস, স্টিলবিন (Stilbene), 1% T/I দ্বারা উজ্জীবিত NaI ইত্যাদি।

(3) আয়নন পদ্ধতি (Ionization methods)

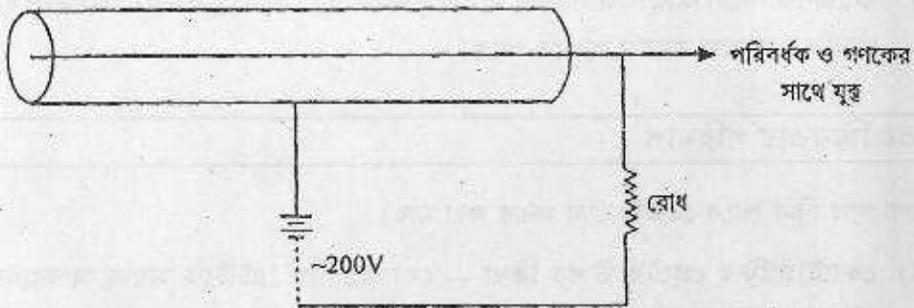
কোন গ্যাসীয় মাধ্যমের মধ্য দিয়ে α বা β কণা চালনা করলে গ্যাসের অণুগুলির সঙ্গে তাদের সংঘর্ষের ফলে ইলেকট্রন নির্গত হয় ফলে গ্যাসের অণুগুলি আয়নিত হয়। আয়নিত অণুগুলি দুভাবে সনাক্ত করা যায়।

(i) গ্যাসের আয়নগুলির পরিবাহিতার দ্বারা। আয়নন প্রকোষ্ঠ (Ionization chamber), আনুপাতিক গণক এবং গেগার মুলার গণক (Geiger Muller Counter) এ এই নীতি অনুসৃত হয়।

(ii) আয়নগুলিকে কেন্দ্র করে জলীয় বাষ্প থেকে জলবিন্দু গঠিত হয়। চিত্র গ্রহণের সাহায্যে আয়ন সৃষ্টিকারী কণাগুলির গতিপথ চিহ্নিত করা যায়। উইলসন মেঘ প্রকোষ্ঠ (Wilson Cloud Chamber) এই নীতির ভিত্তিতে তৈরি।

দ্বিতীয় এবং তৃতীয় পদ্ধতি দুটি তেজস্ক্রিয়তার পরিমাপ করার জন্য ব্যবহৃত হয়। বিস্তারিত আলোচনার সুযোগ না থাকায় এখানে কেবলমাত্র আয়নন প্রকোষ্ঠ-এর মূল নীতি আলোচিত হল।

আয়নন প্রকোষ্ঠে ক্যাথোড হিসাবে থাকে একটি গ্যাসপূর্ণ ধাতব চোঙ (cylinder)। এর অক্ষ বরাবর থাকে অ্যানোড যা একটি অ্যামপ্রিফায়ারের মাধ্যমে যুক্ত থাকে গণকের সঙ্গে। গ্যাস হিসাবে স্বাভাবিক চাপ ও উষ্ণতায় বাতাস বা হাইড্রোজেন ব্যবহৃত হয়। γ রশ্মির ক্ষেত্রে উচ্চতর চাপের প্রয়োজন হয়। তড়িৎঘার দুটির মধ্যে 200v বিভব বিভেদ রাখা হয়। আয়ন সৃষ্টিকারী রশ্মি, যন্ত্রের মধ্য দিয়ে গেলে তড়িৎ প্রবাহ সৃষ্টি হয়, এটি পরিবর্তিত হয়ে গণকে যায়।



তেজস্ক্রিয়তার একক :

তেজস্ক্রিয়তার SI একক বেকেরেল (Bq)

1 Bq = প্রতি সেকেন্ডে একটি বিভাজন (dis s^{-1})

Curie (Ci) একটি দীর্ঘকাল ধরে প্রচলিত একক। যে পরিমাণ তেজস্ক্রিয় মৌল প্রতি সেকেন্ডে 3.7×10^{10} টি বিভাজন ঘটায় সেটিই হল ঐ মৌলের এক কুরি। (এক গ্রাম রেডিয়াম সেকেন্ডে 3.7×10^{10} বিভাজন ঘটায়)

$$1 \text{ কুরি (Ci)} = 3.7 \times 10^{10} \text{ dis s}^{-1}$$

$$1 \text{ মিলি কুরি (mCi)} = 3.7 \times 10^7 \text{ dis s}^{-1}$$

$$1 \text{ মাইক্রো কুরি (\mu Ci)} = 3.7 \times 10^4 \text{ dis s}^{-1}$$

একটি ব্যবহারযোগ্য একক হল রাদারফোর্ড (rd)

$$1 \text{ rd} = 10^6 \text{ dis s}^{-1}$$

অনুশীলনী - 1

- (1) বর্গান্তর সূত্রটি বিবৃত করুন। এই সূত্র থেকে কিভাবে সমঘর সম্পর্কে অবহিত হওয়া যায়?
- (2) পর্যায় সারণীর গ্রুপ IIB (বর্তমান 12) তে অবস্থিত একটি মৌল একাদিক্রমে দুটি β ও একটি α -কণা ত্যাগ করলে সৃষ্ট মৌলটি কোন গ্রুপে থাকবে?
- (3) র্যাডন এর $t_{1/2} = 3.80$ দিন। কত দিন পরে $1/20$ অংশ অবশিষ্ট থাকবে?
- (4) তেজস্ক্রিয় সাম্য বলতে কি বোঝ? রাসায়নিক সাম্যের সঙ্গে এর পার্থক্য কি?
- (5) ^{232}Th এর $t_{1/2} = 1.4 \times 10^{10}$ বছর এবং এর দুহিতা মৌল ^{228}Ra এর $t_{1/2} = 7$ বছর। 1 গ্রাম ^{232}Th এর সঙ্গে সাম্যাবস্থায় অবস্থিত ^{228}Ra এর ওজন নির্ণয় করুন।
- (6) $^{100}_{43}\text{Tc}$ একটি β -বর্জক। এর $t_{1/2} = 16$ সেকেন্ড। যে নমুনার তেজস্ক্রিয়তার মাত্রা $0.200 \mu\text{Ci}$ তার মধ্যে কতগুলি $^{100}_{43}\text{Tc}$ পরমাণু আছে? ঐ নমুনার ওজন কত?

(আ) কেন্দ্রক (Nucleus) : পরমাণুর কেন্দ্রক (Nucleus)

3.22 কেন্দ্রকের আকৃতি ও আকার

কেন্দ্রক মোটামুটিভাবে গোলাকার। α -বিচ্ছুরণ পরীক্ষা থেকে কেন্দ্রকের ব্যাস সম্পর্কে একটা ধারণা পাওয়া যায়।

ধরা যাক α -কণাটির ভর $M\alpha$, এটি v গতিবেগে কেন্দ্রকের দিকে যাচ্ছে। কেন্দ্রকের আধান Ze ; α -কণার আধান $2e$ । α -কণাটি কেন্দ্রকের দিকে যেতে যেতে এক সময় দিক পরিবর্তন করে। ঐ মুহূর্তে α -কণা কেন্দ্রকের সবচেয়ে কাছে (do) এই অবস্থায় α -কণার গতিশক্তি এবং বিকর্ষণ জনিত স্থিতিশক্তি সমান।

$$\begin{aligned} \text{বিকর্ষণ বল} &= \frac{2e \cdot Ze}{4\pi \epsilon_0 d_0^2} \\ &= \frac{Ze^2}{2\pi \epsilon_0 d_0^2} \end{aligned}$$

$\epsilon_0 =$ শূন্য মাধ্যমের দ্বিতাত্ত্বিক ধ্রুবক

$$\therefore \text{সংশ্লিষ্ট স্থিতিশক্তি} = \frac{Ze^2}{2\pi \epsilon_0 d_0}$$

সবচেয়ে কাছে অবস্থানের সময়

স্থিতিশক্তি = α -কণার গতিশক্তি

$$\begin{aligned} \frac{Ze^2}{2\pi \epsilon_0 d_0} &= \frac{M_\alpha v^2}{2} \\ \therefore d_0 &= \frac{Ze^2}{\pi \epsilon_0 M_\alpha v^2} \end{aligned}$$

$$\text{fm} = \text{femtometer} = 10^{-15} \text{m}$$

প্রাকৃতিক তেজস্ক্রিয় উৎস থেকে প্রাপ্ত α -কণার গতিবেগ সাধারণত 1.3 থেকে $1.9 \times 10^9 \text{m s}^{-1}$ । এই মান ব্যবহার করে অ্যালুমিনিয়াম কেন্দ্রকের ব্যাস পাওয়া যায় $\sim 5 \text{ fm}$ ।

দ্রুতগতি নিউট্রনের বিচ্ছুরণ থেকে অনেক বেশি নির্ভরযোগ্য তথ্য পাওয়া যায়। এক্ষেত্রে একটি স্থূল সমীকরণ পাওয়া যায়।

$$R = R_0 A^{1/3}$$

\therefore অ্যালুমিনিয়ামের ক্ষেত্রে

$$\begin{aligned} R &= 1.4 \times (27)^{1/3} \text{ fm} \\ &= 4.2 \text{ fm} \end{aligned}$$

$R =$ কেন্দ্রকের ব্যাসার্ধ

$R_0 =$ ধ্রুবক; এর মান 1.4 fm

$A =$ কেন্দ্রকের ভর সংখ্যা

3.23. কেন্দ্রকের ঘনত্ব : কেন্দ্রক গোলকাকার ধরে নিলে

$$\begin{aligned} \text{কেন্দ্রকের আয়তন} &= \frac{4}{3} \pi R^3 \\ &= \frac{4}{3} \pi R_0^3 A \end{aligned}$$

R_0 যেহেতু ধ্রুবক, এ কথা বলা যায় যে কেন্দ্রকের আয়তন তার ভর সংখ্যার সমানুপাতিক।

$$\text{ঘনত্ব} = \frac{\text{ভর}}{\text{আয়তন}}$$

ভর এবং আয়তন দুইই ভর সংখ্যার সমানুপাতিক। সুতরাং এ কথা বলা যায় যে কেন্দ্রকের ঘনত্ব একটি ধ্রুবক হওয়া উচিত।

কিন্তু, ঘনত্বের মান সম্বন্ধে কি আপনি কোন ধারণা করতে পারবেন? পরমাণুর প্রায় সমস্ত ওজনই কেন্দ্রকের ওজন কিন্তু পরমাণুর তুলনায় কেন্দ্রকের আয়তন অত্যন্ত কম। সুতরাং কেন্দ্রকের ঘনত্ব হবে অতি উচ্চ। নীচের উদাহরণ থেকে আপনি আরো ভাল বুঝতে পারবেন।

উদাহরণ : অ্যালুমিনিয়াম কেন্দ্রকের ঘনত্ব

$$\begin{aligned}\text{কেন্দ্রকের আয়তন} &= \frac{4}{3} \pi r^3 \\ &= \frac{4}{3} \times 3.14 \times (5 \times 10^{-15})^3 \text{ m}^3\end{aligned}$$

$$\text{কেন্দ্রকের ওজন} = \frac{27}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$$

$$\begin{aligned}\therefore \text{ঘনত্ব} &= \frac{27}{6.02 \times 10^{23}} \times \frac{3}{4 \times 3.14 \times (5 \times 10^{-15})^3} \text{ gm}^{-3} \\ &= 3.426 \times 10^{20} \text{ gm}^{-3} \\ &= 3.426 \times 10^{14} \text{ g cm}^{-3} \\ &= 3.426 \times 10^{11} \text{ kg cm}^{-3}\end{aligned}$$

অনুশীলনী-2

আয়রন কেন্দ্রকের ব্যাসার্ধ 5.5 fm হলে কেন্দ্রকের ঘনত্ব নির্ণয় করুন।

3.24 কেন্দ্রকের স্থিতি (Stability of the nucleus)

কেন্দ্রক গুলির মধ্যে কোনটি দুঃস্থিত আবার কোনটি সুস্থিত; কাজেই তেজস্ক্রিয়। প্রথমেই আপনার জানা দরকার 'সুস্থিত কেন্দ্র' কাকে বলা হয়।

যে সব কেন্দ্রক $\sim 10^{21}$ বছর অবিকৃত থাকে, অর্থাৎ তাদের নিউট্রন ও প্রোটন সংখ্যা অপরিবর্তিত থাকে, তাদের বলা হয় সুস্থিত।

আপনার মনে প্রশ্ন জাগতেই পারে — সুস্থিতির জন্য দায়ী কি? বহুসংখ্যক কেন্দ্রক পর্যালোচনা করে যে বিষয়গুলি গুরুত্বপূর্ণ মনে হয়েছে সেগুলি আলোচিত হল।

3.24.1 যুগ্ম-অযুগ্ম নীতি :

কেন্দ্রকের প্রোটন সংখ্যা (Z) এবং নিউট্রন সংখ্যা ($N = A - Z$) উভয়ই যুগ্ম হলে সেই কেন্দ্রকের সুস্থিতি সবচেয়ে বেশি হয়। প্রোটন ও নিউট্রন সংখ্যা দুটিই অযুগ্ম হলে সে সমস্ত কেন্দ্রক সাধারণত দুঃস্থিত হয়। নীচের সারণি লক্ষ্য করলে এটি আপনার কাছে স্পষ্ট হবে।

সারণি

| Z | N | A | সংখ্যা | উদাহরণ |
|--------|--------|--------|--------|---|
| যুগ্ম | যুগ্ম | যুগ্ম | 165 | ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ |
| যুগ্ম | অযুগ্ম | অযুগ্ম | 55 | ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{25}_{12}\text{Mg}$, ${}^{57}_{26}\text{Fe}$ |
| অযুগ্ম | যুগ্ম | অযুগ্ম | 50 | ${}^7_3\text{Li}$, ${}^{19}_9\text{F}$, ${}^{63}_{29}\text{Cu}$ |
| অযুগ্ম | অযুগ্ম | যুগ্ম | 05 | ${}^2_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{180}_{73}\text{Ta}$ |

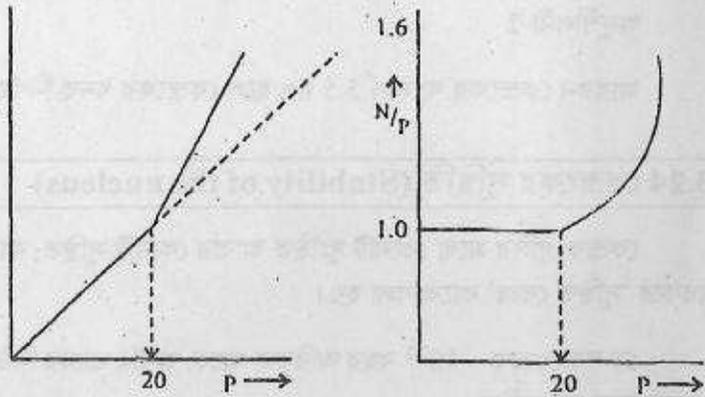
ভূপৃষ্ঠেও দেখবেন শতকরা 85 ভাগই যুগ্ম-Z, যুগ্ম N কেন্দ্রক বিশিষ্ট মৌল দিয়ে গঠিত।

সারণি

| মৌল | ${}^{16}_8\text{O}$ | ${}^{28}_{14}\text{Si}$ | ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ | ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ | ${}^{24}_{12}\text{Mg}$ | মোট |
|--------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------|
| শতকরা মাত্রা (ওজন) | 48 | 26 | 05 | 3.5 | 02 | 84.5 |

3.24.2 নিউট্রন-প্রোটন অনুপাত :

যে সমস্ত মৌলের পরমাণু ক্রমাঙ্ক 20 বা তার চেয়ে কম তাদের \uparrow কেন্দ্রকে নিউট্রন ও প্রোটন সংখ্যা সমান বা প্রায় সমান। অর্থাৎ $\frac{N}{P} = 1$ ।
পরমাণু ক্রমাঙ্ক যত বেশি হয়, $\frac{N}{P}$ অনুপাত তত বাড়তে থাকে। এর ফলে আকর্ষণ বল কিছুটা বাড়ে — প্রোটন গুলির মধ্যে বিকর্ষণ বল কমে।



ইউরেনিয়াম-238 এ $({}_{92}^{238}\text{U})\frac{\text{N}}{\text{P}}$ এর মান প্রায় 1.6। পরমাণু ক্রমাঙ্ক আরও বেশি হলে কেন্দ্রকের আয়তন এত বড় হয়ে যায় যে সেগুলি স্বতঃস্ফূর্ত ভাবে বিভাজিত হয়।

3.25 কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি (Nuclear binding energy)

${}^1_1\text{H}$ পরমাণুর ভর একটি প্রোটন ও একটি ইলেকট্রনের ভরের যোগফলের সমান। অন্যান্য সমস্ত পরমাণুর ক্ষেত্রে পরমাণুর ইলেকট্রন, প্রোটন ও নিউট্রনের গিলিত ভরের চেয়ে পরমাণুর প্রকৃত ভর কম।

3.25.1 ভরের এই পার্থক্যকে বলা হয় ভর ত্রুটি (Mass defect)

3.25.2 আইনস্টাইনের ভর-শক্তি সম্পর্ক সমীকরণ $E = mc^2$ থেকে হিসাব করা যায় — এই লুপ্ত ভরের জন্য কতটা শক্তি নির্গত হয়। এই নির্গত শক্তিই কেন্দ্রকের স্থিতির উৎস। এই শক্তিকে বলা হয় 'কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি'। কেন্দ্রকন প্রতি বন্ধন শক্তি যত বেশি, কেন্দ্রকের স্থিতিও তত বেশি।

এবার দুটি কেন্দ্রকের ক্ষেত্রে কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি গণনা করা যাক।

উদাহরণ : 1 ; ${}^4_2\text{He}$

${}^4_2\text{He}$ এর কেন্দ্রকের ভর = 4.0028 a.m.u.

2টি n ও দুটি pর ভর = 4.0319

ভর ত্রুটি = 0.0291

বন্ধন শক্তি = $0.0291 \times 931 = 27.1 \text{ MeV}$

অথবা $2.6 \times 10^9 \text{ kJ mol}^{-1}$

a.m.u এর অর্থ atomic mass unit

${}^1_1\text{p}$ এর ভর = 1.007277 a.m.u.

${}^1_0\text{n}$ এর ভর = 1.008665 a.m.u.

1 a.m.u = 931 MeV

MeV এর অর্থ Million electron Volt

1 a.m.u. = 1.4929×10^{-3} আর্গ

উদাহরণ : 2 ; ${}^7_3\text{Li}$

${}^7_3\text{Li}$ এর কেন্দ্রকের ভর = 6.0170 a.m.u.

3টি n ও 3টি pর ভর = 6.0478 a.m.u.

ভর ত্রুটি = 0.0308

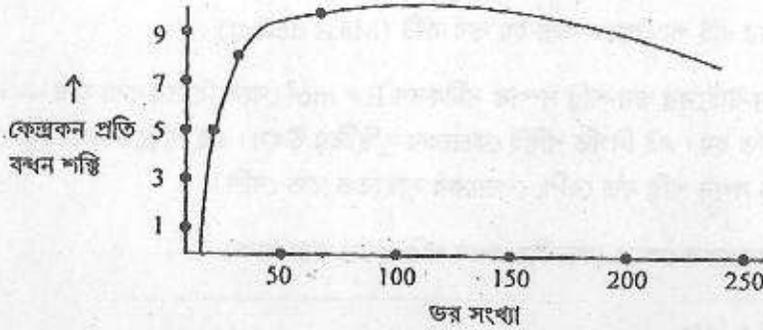
বন্ধন শক্তি = $0.0308 \times 931 = 28.7 \text{ MeV}$

অথবা $2.8 \times 10^9 \text{ kJ mol}^{-1}$

কেন্দ্রকন সংখ্যা বৃদ্ধি পেলে কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি বৃদ্ধি পায়। সুস্থিতির তুলনার জন্য মোট বন্ধন শক্তি পরিবর্তে 'কেন্দ্রকন প্রতি কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি (Nuclear binding energy per nucleon) হিসাব করা হয়।

$$\text{কেন্দ্রকন প্রতি কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি} = \frac{\text{মোট বন্ধন শক্তি}}{\text{কেন্দ্রকন সংখ্যা}}$$

কেন্দ্রকন প্রতি কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি বনাম ভর সংখ্যার লেখ চিত্র নিম্নরূপ।



লেখ চিত্রটি ভালোভাবে লক্ষ্য করলে বুঝতে পারবেন —

- অত্যন্ত হালকা মৌলের ক্ষেত্রে বন্ধনশক্তি তুলনামূলক ভাবে কম।
- ভর সংখ্যা বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে কেন্দ্রকন প্রতি বন্ধন শক্তি বৃদ্ধি পায় এবং 50 এর কাছাকাছি ভরে সর্বোচ্চ মানে পৌঁছায়।
- 25 থেকে 180 পর্যন্ত ভরের ক্ষেত্রে বন্ধন শক্তি ~ 8.5 MeV / কেন্দ্রকন।
- এর পর বন্ধনশক্তি কমেতে থাকে এবং 235 ভরের ক্ষেত্রে এর মান হয় ~ 7.5 MeV / কেন্দ্রকন।

এই পর্যবেক্ষণগুলি থেকে আপনি বুঝতে পারবেন —

- 25 থেকে 180 পর্যন্ত ভর সম্পন্ন কেন্দ্রকগুলি অধিকতর সুস্থিত।
- অত্যন্ত হালকা কেন্দ্রকগুলি চেষ্টা করে অপেক্ষাকৃত ভারী কেন্দ্রক তৈরি করতে। তাই এরা সংযোজন (fusion) বিক্রিয়ায় অংশ নেয়।
- অত্যন্ত ভারী কেন্দ্রকগুলি চেষ্টা করে অধিকতর সুস্থিত অপেক্ষাকৃত হালকা কেন্দ্রকে পরিণত হতে। এই সব কেন্দ্রক বিভাজন (fission) বিক্রিয়ায় অংশ নেয়।

3.26 কেন্দ্রীয় বিক্রিয়া সমূহের শ্রেণী বিভাগ

দুটি কেন্দ্রের মধ্যে বিক্রিয়ার প্রাথমিক শর্ত হল কেন্দ্রক দুটিকে পরস্পরের খুব কাছাকাছি আনতে হবে যার ফলে স্বল্প পরিসরে কার্যকরী কেন্দ্রীয় বল — ধনাত্মক আধান বিশিষ্ট কেন্দ্রকের বিকর্ষণ বলকে অতিক্রম করতে পারে।

কোন উপযুক্ত প্রক্ষিপ্ত কণা (projectile) যখন কোন লক্ষ্য (target) কেন্দ্রকের সঙ্গে ক্রিয়া করার জন্য যথেষ্ট শক্তি সম্পন্ন হয় — তখন তারা সম্মিলিত হয়ে একটি যৌগ-কেন্দ্রক (Compound nucleus) গঠন করে। অতি অল্পক্ষণের মধ্যেই (10^{-12} s বা তার কম) যৌগ কেন্দ্রক ভেঙ্গে অধিকতর সুস্থিত কেন্দ্রক উৎপন্ন করে। সাধারণত এর সঙ্গে এক বা একাধিক কণা (প্রোটন, ডয়টেরন, α -কণা, নিউট্রন ইত্যাদি) নির্গত হয়। কখন কখন γ -রশ্মির মাধ্যমে শক্তি নির্গত হয়।

বিক্রিয়ার ধরন বোঝানোর জন্য বন্ধনীর মধ্যে প্রথমে প্রক্ষিপ্ত কণা ও তার পরে কমা দিয়ে নির্গত কণার চিহ্ন দেওয়া হয়। (p, n) লিখলে বুঝতে হবে — প্রক্ষিপ্ত কণা প্রোটন এবং বিক্রিয়ার ফলে একটি নিউট্রন নির্গত হয়েছে।

কেন্দ্রীয় বিক্রিয়ার শ্রেণীবিভাগ সাধারণত দুভাবে হয়।

3.27 (1) প্রক্ষিপ্ত কণার প্রকৃতি অনুযায়ী :

এটি আবার দুই শ্রেণীর

3.27.1 (ক) আধান যুক্ত কণা বিক্রিয়া :

সাধারণ উচ্চগতি সম্পন্ন প্রোটন, ডয়টেরন বা α -কণা প্রক্ষিপ্ত কণা হিসাবে ব্যবহৃত হয়।

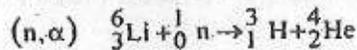
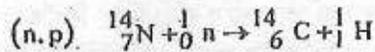
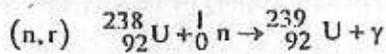
তালিকা

| প্রক্ষিপ্ত কণা | বিক্রিয়ার শ্রেণী | উদাহরণ |
|----------------|-------------------|---|
| প্রোটন | (p, n) | ${}_{11}^{23}\text{Na} + {}_1^1\text{H} = {}_{12}^{23}\text{Mg} + {}_0^1\text{n}$ |
| | (p, α) | ${}_{3}^7\text{Li} + {}_1^1\text{H} = {}_2^4\text{He} + {}_2^4\text{He}$ |
| | (p, r) | ${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_1^1\text{H} = {}_{14}^{28}\text{Si} + \gamma$ |
| | (p, d) | ${}_{4}^9\text{Be} + {}_1^1\text{H} = {}_{4}^8\text{Be} + {}_1^2\text{H}$ (rare case) |
| ডয়টেরন | (d, p) | ${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_1^2\text{H} = {}_{13}^{28}\text{Al} + {}_1^1\text{H}$ |
| | (d, n) | ${}_{13}^{27}\text{Al} + {}_1^2\text{H} = {}_{14}^{28}\text{Si} + {}_0^1\text{n}$ |
| | (d, α) | ${}_{3}^6\text{Li} + {}_1^2\text{H} = {}_2^4\text{He} + {}_2^4\text{He}$ |
| | (d, r) | ${}_{29}^{63}\text{Cu} + {}_1^2\text{H} = {}_{30}^{65}\text{Zn} + \gamma$ |
| | (α , n) | ${}_{4}^9\text{Be} + {}_2^4\text{He} = {}_6^{12}\text{C} + {}_0^1\text{n}$ |
| α | (α , p) | ${}_{7}^{14}\text{n} + {}_2^4\text{He} = {}_8^{17}\text{O} + {}_1^1\text{H}$ |

3.27.2 (খ) নিরাধান কণা বিক্রিয়া : প্রক্ষিপ্ত কণা হিসাবে সাধারণত নিউট্রন ব্যবহৃত হয়। নিউট্রনের কোন আধান না থাকায়, কেন্দ্রকের কাছাকাছি গেলেও কোন প্রকার বিকর্ষণ হয় না — স্থিতিশক্তিও অপরিবর্তিত থাকে। কেন্দ্রকের খুব কাছাকাছি গেলে আকর্ষণ বল অনুভূত হয় এবং স্থিতিশক্তি দ্রুত হ্রাস পায়।

নিউট্রনকে দ্রুতগতি করার প্রয়োজন হয় না। প্রকৃতপক্ষে দ্রুত নিউট্রনের চেয়ে মধুর নিউট্রনই বেশি সক্রিয়।

নিউট্রন আবিষ্ট বিক্রিয়ার উদাহরণ —

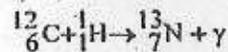
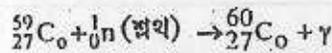
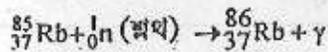


নিউট্রন দ্বারা সংঘটিত বিক্রিয়ার মধ্যে সবচেয়ে উল্লেখযোগ্য হল কেন্দ্রকীয় বিভাজন (nuclear fission) এ সম্বন্ধে পরে বিশদ আলোচনা হবে।

(2) পরিবর্তনের ধরন অনুযায়ী : বিক্রিয়াগুলি পাঁচভাগে ভাগ করা হয়।

(ক) প্রক্ষিপ্ত কণা অধিকার (Projectile capture) বিক্রিয়া :

কেন্দ্রকটি প্রক্ষিপ্ত কণাকে অধিকার করে। সাধারণত α -রশ্মির নির্গমন ঘটে। উদাহরণ —

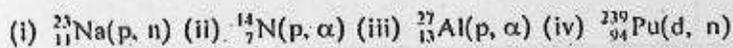


(খ) প্রক্ষিপ্ত কণা অধিকার-কণা নির্গমন (Projectile capture-particle emission) বিক্রিয়া :

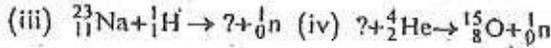
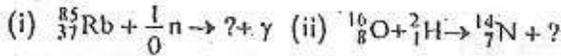
1 নং শ্রেণীতে যে উদাহরণগুলি দেওয়া হয়েছে সেগুলির অধিকাংশই এই শ্রেণীর।

অনুশীলনী-3

1. নীচের বিক্রিয়াগুলি সম্পূর্ণ করে লিখুন :

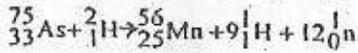
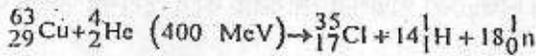


2. শূন্যস্থান পূর্ণ করুন :



3.27.3 (গ) খণ্ডকরণ (Spallation) বিক্রিয়া :

উচ্চ শক্তিসম্পন্ন আধান যুক্ত প্রক্ষিপ্ত কণা (400 MeV প্রোটন বা 200 MeV ডাটেরন) কোন কোন লক্ষ্য কেন্দ্রকের থেকে কয়েকটি ছোট ছোট খণ্ড পৃথক করতে পারে। অবশিষ্ট কেন্দ্রকের ভর 10 থেকে 20 কমে যায় এবং অনেগগুলি নিউট্রন (10 থেকে 20 বা তারও বেশি) নির্গত হয়। উদাহরণ —

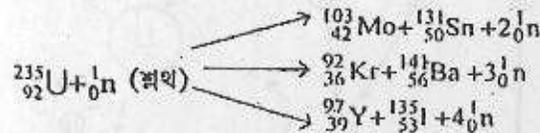


3.27.4 (ঘ) কেন্দ্রকীয় বিভাজন (Nuclear fission) :

(n, γ) বিক্রিয়ার পরে যদি β নির্গমন ঘটে তবে নবজাত মৌলের পরমাণু ক্রমাঙ্ক এক বৃদ্ধি পায়। ইউরেনিয়ামোসের মৌল তৈরির বাসনায় ফার্মি (Fermi, 1934) ইউরেনিয়ামকে শ্লথ নিউট্রন দিয়ে আঘাত করলেন। দেখা গেল যে একটি β সক্রিয় তেজস্ক্রিয় পদার্থ উৎপন্ন হয়েছে। এ থেকে তাঁর মনে হল যে অজ্ঞিত কৃত্রিম মৌল পাওয়া গেছে। কিন্তু অটো হান (Otto Hahn) এবং স্ট্রাসম্যান (Strassmann) দেখালেন যে উৎপন্ন পদার্থের মধ্যে ল্যাথ্রানাম ও বেরিয়াম আছে। ঘটনার প্রকৃত ব্যাখ্যা দিলেন মাইটনার (Meitner) এবং ফ্রিশ (Frisch, 1939)।

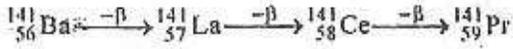
কোন প্রক্ষিপ্ত কণা দ্বারা আঘাতের ফলে কোন ভারী কেন্দ্রকের মোটামুটি সমান দুটি অংশে বিভক্ত হওয়ার ঘটনাকে বলা হয় কেন্দ্রকীয় বিভাজন।

শ্লথ নিউট্রন ${}_{92}^{235}\text{U}$ কে বিভাজিত করে। বিভাজনের ফলে একাধিক বিক্রিয়া ঘটে।



এখানে যে তিনটি বিক্রিয়া দেখান হয়েছে সেগুলি তিরিশেরও বেশি রকমের বিক্রিয়ার মধ্যে কয়েকটি মাত্র। ${}_{92}^{235}\text{U}$ এর বিভাজনজাত পদার্থের মধ্যে 40টি বিভিন্ন মৌলের 160টি সমঘর থাকে। এদের পারমাণবিক সংখ্যা 30 থেকে 63 আর পারমাণবিক ভর 72 থেকে 162। বিভাজনে উৎপন্ন বেশির ভাগ কেন্দ্রকই তেজস্ক্রিয়; তারা

β ও γ রশ্মি নির্গত করতে থাকে যতক্ষণ না কোন সুস্থিত কেন্দ্রক উৎপন্ন হয়।



বিভাজন বিক্রিয়ার বৈশিষ্ট্য :

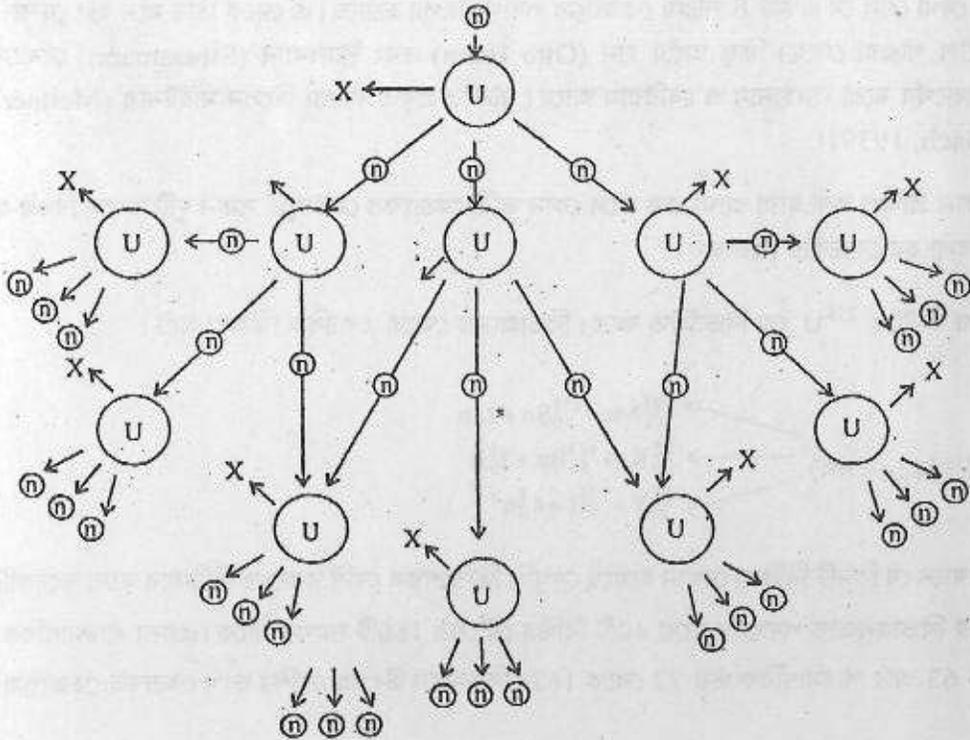
● প্রভূত পরিমাণ (~ 200 MeV) শক্তি উৎপাদন। বিভাজনের সময় বিভাজনজাত পদার্থ সমূহের মোট ভর, ইউরেনিয়াম ও নিউট্রনের ভরের চেয়ে কম হয়। এই ভর হ্রাসের পরিমাণ 0.215 a.m.u. / u. কেন্দ্রক।

$$\therefore \text{উদ্ধৃত শক্তি} = 0.215 \times 931 \approx 200 \text{ MeV}$$

এই প্রভূত পরিমাণ শক্তির সামান্য অংশ উৎপন্ন নিউট্রনের গতিশক্তি সঞ্চার করে। বেশির ভাগই পাওয়া যায় তাপশক্তি হিসাবে।

● উচ্চ গতিশক্তি সম্পন্ন 2 থেকে 3টি নিউট্রন উৎপাদন।

● উৎপন্ন নিউট্রনগুলি আবার বিভাজন ঘটায়। তাই এটি একটি আত্মপুষ্ট শৃঙ্খল বিক্রিয়া (Self sustaining chain reaction)।



বিভাজন বিক্রিয়া ভিত্তি করেই তৈরি হয়েছে 'পরমাণু বোমা'। এর বিস্ফোরণের সময় মুহূর্তের মধ্যে তাপমাত্রা 10^6 °C বা তার বেশি হয়। এক Kg ^{235}U এর বিভাজনের ধ্বংসমাত্রা 20 কিলো টন TNT-র ধ্বংসমাত্রার সমান।

অনিয়ন্ত্রিত বিভাজন ধ্বংসলীলার কারণ। কিন্তু নিয়ন্ত্রিত বিভাজন থেকে উৎপন্ন শক্তি মানব কল্যাণে ব্যবহৃত হয়। বিভাজনের ফলে উৎপন্ন নিউট্রনকে বোরন অথবা ক্যাডমিয়াম দণ্ড দ্বারা শোষণ করা হয় অথবা কিছু অংশকে বিক্রিয়ার আওতার বাইরে নিয়ে আসা হয়। বিভাজনের শান্তিপূর্ণ ব্যবহারের জন্য যে যন্ত্র সমবায় ব্যবহৃত হয় তাকে বলা হয় কেন্দ্রকীয় চুল্লী (Nuclear reactor)।

কেন্দ্রকীয় বিভাজনে কত শক্তি উৎপন্ন হয় তা আপনি দুটি উদাহরণের সাহায্যে ভালভাবে বুঝতে পারবেন।

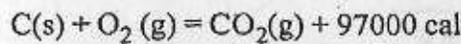
উদাহরণ - 1 : এক গ্রাম ^{235}U এর বিভাজনে উৎপন্ন শক্তির পরিমাণ

$$1\text{g } ^{235}\text{U} \text{ এর পরমাণু সংখ্যা} = \frac{6.02 \times 10^{23}}{235}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{নির্গত শক্তির পরিমাণ} &= \frac{6.02 \times 10^{23}}{235} \times 184 = 4.75 \times 10^{25} \text{ MeV} \\ &= \frac{4.75 \times 23 \times 10^{32}}{6.023 \times 10^{23}} \text{ Cal} \\ &= 18.15 \times 10^9 \text{ Cal} \end{aligned}$$

উদাহরণ - 2 : ^{235}U ও কয়লার জ্বালানী ক্ষমতার তুলনা

উদাহরণ (1) থেকে আপনি জেনেছেন যে 1g ^{235}U এর সম্পূর্ণ বিভাজনে নির্গত শক্তির পরিমাণ = $18.15 \times 10^9 \text{ cal}$.



$$\therefore 1\text{g কার্বন থেকে প্রাপ্ত শক্তির পরিমাণ} = \frac{97000}{12} \text{ Cal}$$

সবচেয়ে ভাল, অ্যানথ্রাসাইট কয়লায় কার্বন থাকে 97%

$$\therefore 1\text{g অ্যানথ্রাসাইট কয়লা থেকে প্রাপ্ত শক্তির পরিমাণ} = \frac{97000 \times 97}{12 \times 100} \text{ Cal}$$

অতএব, 18.15×10^9 cal পাওয়া যাবে

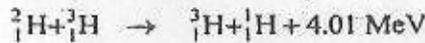
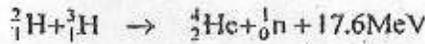
$$\frac{18.15 \times 10^9 \times 12}{9700 \times 97} = 2.314 \times 10^6 \text{ g কয়লা থেকে।}$$

অর্থাৎ $1\text{g}^{235}\text{U}$ থেকে যে তাপ পাওয়া যাবে সেই পরিমাণ তাপের জন্য প্রয়োজন হবে 2.314 মেট্রিক টন কয়লা।

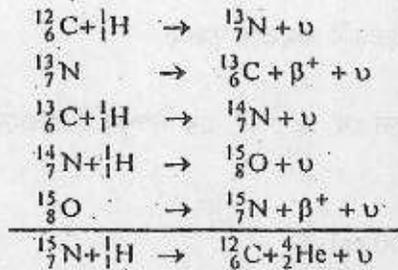
27.5 (ঙ) কেন্দ্রীয় সংযোজন (Nuclear fusion) :

কোন কোন হালকা কেন্দ্রক যুক্ত হয়ে অপেক্ষাকৃত ভারী কেন্দ্রক উৎপন্ন করে এবং প্রচুর পরিমাণ শক্তি নির্গত হয়। অবশ্য, ধনাত্মক আধান যুক্ত দুটি কেন্দ্রককে পরস্পরের সঙ্গে সংঘর্ষ করতে হলে তাড়িতিক বিকর্ষণকে অতিক্রম করতে হবে। সেজন্য কেন্দ্রক দুটি অতি উচ্চ গতিশক্তি সম্পন্ন হতে হবে। এই শক্তি পেতে হলে পায় এক কোটি ডিগ্রি উষ্ণতা প্রয়োজন। সেজন্য এই ধরনের বিক্রিয়াকে, 'তাপ কেন্দ্রীয় সংযোজন' (Thermonuclear fusion) ও বলা হয়।

উদাহরণ :

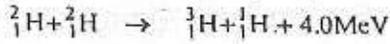
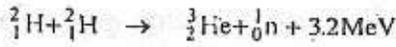


নক্ষত্ররাজি এমনকি আমাদের সূর্যের বিপুল শক্তির উৎস এক প্রকার সংযোজন ক্রিয়া। 1939 সালে হান্স বেথে (Hans Bethe) ও ভাইজ্যাকার (Weizacker) নিম্নলিখিত শৃঙ্খল বিক্রিয়া প্রস্তাব করেন।



ভরের 0.7% শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। প্রতি চক্রে 26.8 MeV শক্তি উৎপন্ন হয়। একটি চক্র শেষ হতে সময় লাগে 6×10^6 বছর।

যে সমস্ত তাপ কেন্দ্রীয় সংযোজন দ্রুতগতিতে পৃথিবীতে হওয়া সম্ভব সেগুলি হবে নিম্নলিখিত প্রকারের।



পৃথিবীতে যথেষ্ট পরিমাণ ভারী জল আছে। কিন্তু সমস্যা হল এই যে — এই সব বিক্রিয়ার জন্য 4.5×10^7 °K অথবা উচ্চতর উষ্ণতা প্রয়োজন। হাইড্রোজেন বোমার ক্ষেত্রে প্রথমে একটি বিভাজন বিক্রিয়া ঘটনো হয়। উদ্ভূত তাপ, ঐ উষ্ণতায় পৌঁছে দেয়, ফলে ডয়টেরিয়াম ও ট্রিশিয়াম সংযোজিত হয়। নিয়ন্ত্রিত ভাবে সংযোজন এখনও সম্ভব হয়নি।

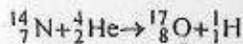
অনুশীলনী - 4

- ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ এর ভর 55.9375 a.m.u. প্রোটনের ভর 1.00732 a.m.u. এবং নিউট্রনের ভর 1.00866 a.m.u.; ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ এর কেন্দ্রকন প্রতি বন্ধন শক্তি নির্ণয় করুন।
- খণ্ডকরণ ও বিভাজন বিক্রিয়ার পার্থক্য আলোচনা করুন।
- বিভাজন ও সংযোজন বিক্রিয়ার পার্থক্য আলোচনা করুন।
- ${}^{35}_{17}\text{Cl} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{35}_{16}\text{S} + {}^1_1\text{H}$ বিক্রিয়ায় নির্গত শক্তি নির্ণয় করুন।
প্রদত্ত ভর : ${}^{35}_{17}\text{Cl} = 34.9688$; ${}^1_0\text{n} = 1.0087$; ${}^{35}_{16}\text{S} = 34.9690$; ${}^1_1\text{H} = 1.0078$
- প্রক্ষিপ্ত কণা হিসাবে নিউট্রন সবচেয়ে কার্যকরী কেন?
- একটি ম্লথ নিউট্রন পারমাণবিক চুল্লীর ক্ষমতা 6,000 K.W.H. উৎপন্ন শক্তির 20% তড়িৎশক্তিতে পরিণত হয়। প্রতিটি বিভাজনে 200 MeV শক্তি উৎপাদিত হলে বছরে কতটা U লাগে? [প্রাকৃতিক U এর 0.7% বিভাজনযোগ্য]

3.28 কেন্দ্রকীয় রূপান্তর (Nuclear transmutation)

বিজ্ঞানী রাদারফোর্ড গ্যাসের মধ্য দিয়ে α -কণার বিচ্ছুরণ পরীক্ষা করছিলেন। 1919 সালে তিনি লক্ষ্য করলেন যে 7.7 MeV গতিশক্তি সম্পন্ন α -কণা দ্বারা নাইট্রোজেন গ্যাসকে আঘাত করলে দ্রুতগতি প্রোটন উৎপন্ন হয়।

রাদারফোর্ড এর ব্যাখ্যা দিলেন নিম্নলিখিত বিক্রিয়ার সাহায্যে



এখনকার পরিভাষায় ${}^{14}_7\text{N}$ কে লক্ষ্যবস্তু (target) ; α -প্রক্ষিপ্ত কণা (projectile), p-নিঃসৃত (ejected) কণা এবং ${}^{17}_8\text{O}$ কে অবশিষ্ট (residual) কেন্দ্রক বলা হয়।

রাদারফোর্ডের ব্যাখ্যা সত্য প্রমাণিত হল। এই প্রথম একটি মৌলকে অন্য মৌলে রূপান্তর সম্ভব হল। খুলে গেল এক নতুন দিগন্ত। বহুসংখ্যক রূপান্তর সম্ভব হয়েছে। প্রক্ষিপ্ত কণা হিসাবে α -কণা, প্রোটন, ডয়টেরা ইত্যাদি ব্যবহৃত হয়েছে। তবে এগুলি ধনাশ্রক আধানযুক্ত হওয়ায় কেন্দ্রক দ্বারা বিকর্ষিত হয়। তাই প্রক্ষিপ্ত কণা হিসাবে এগুলি আদর্শ নয়। অবশ্য এদের দ্রুতগতি করলে কার্যকারিতা বৃদ্ধি পায়। দ্রুতগতি করার জন্য সাইক্লোট্রন (Cyclotron), সিনকোট্রন (Synchotron), বিভাট্রন (Bevatron) ইত্যাদি যন্ত্র ব্যবহার করা হয়।

প্রক্ষিপ্ত কণা হিসাবে আদর্শ নিউট্রন, কারণ এর আধান নেই।

3.29 কৃত্রিম (আবিষ্ট) তেজস্ক্রিয়তা (Artificial or induced radioactivity)

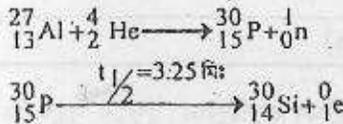
1932 সালে আইরিন ক্যুরি (Irene Curie) এবং এফ জোলিও (F. Joliot) কৃত্রিম তেজস্ক্রিয়তা আবিষ্কার করেন। বোরন, ম্যাগনেশিয়াম এবং অ্যালুমিনিয়ামের উপর α -কণা প্রক্ষেপের ফল অনুসন্ধান করতে গিয়ে তাঁরা দেখলেন যে দু-ধরনের রশ্মি নির্গত হয়।

(i) প্রথম ধরনের রশ্মিতে থাকে নিউট্রন বা প্রোটন।

(ii) দ্বিতীয় ধরনের রশ্মিতে থাকে পজিট্রন বা ইলেকট্রন।

α -কণার উৎস বন্ধ করে দিলে নিউট্রন / প্রোটন নির্গমন বন্ধ হয়ে যায় কিন্তু পজিট্রন / ইলেকট্রন নিঃসরণ চলতেই থাকে। নিঃসরণের প্রাবল্য সূচকীয় ভাবে (exponentially) বা লগারিদমীয়ভাবে কমেতে থাকে।

তাঁরা এই ঘটনার ব্যাখ্যা দিতে গিয়ে বললেন যে বিক্রিয়াটি দুটি পর্যায়ে হয়। প্রথম পর্যায়ে Al এর সঙ্গে α -কণার বিক্রিয়ায় উৎপন্ন হয় তেজস্ক্রিয় ফসফরাস। দ্বিতীয় পর্যায়ে তেজস্ক্রিয় ফসফরাস পজিট্রন ত্যাগ করে সিলিকন উৎপন্ন করে।



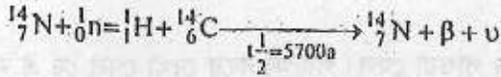
বাস্তব পরীক্ষায় ফসফরাসের অস্তিত্ব প্রমাণিত হল। কৃত্রিম উপায়ে সৃষ্ট বলে এই তেজস্ক্রিয়তাকে বলা হল কৃত্রিম তেজস্ক্রিয়তা।

3.30 তেজস্ক্রিয় সমঘর ও তার ব্যবহার

এর পর বহু সংখ্যক কৃত্রিম তেজস্ক্রিয় সমঘর (Radio isotope) তৈরি হয়েছে। বিজ্ঞান ও প্রযুক্তির বিভিন্ন ক্ষেত্রে এইসব তেজস্ক্রিয় সমঘর ব্যবহার করা হয়। এখানে তার কয়েকটি আলোচিত হল।

3.30.1 তেজস্ক্রিয় কার্বন বয়স নির্ণয় (Radio carbon datings) :

কোন প্রাণী বা উদ্ভিদ যখন জীবিত থাকে তখন তার মধ্যে একটি নির্দিষ্ট মাত্রায় ^{14}C থাকে। বায়ুমণ্ডলে নাইট্রোজেন এবং মহাজাগতিক রশ্মি থেকে আসা নিউট্রনের সংঘাতে তৈরি হয় ^{14}C



তেজস্ক্রিয় কার্বন জারিত হয়ে CO_2 উৎপন্ন করে। এই তেজস্ক্রিয় CO_2 বাতাসের সাধারণ CO_2 র সঙ্গে মিশে যায়। CO_2 উদ্ভিদ গ্রহণ করে এবং উদ্ভিদ থেকে প্রাণীতে যায়। ফলে সমস্ত সজীব উদ্ভিদ ও প্রাণীর মধ্যে ^{14}C এর একটি নির্দিষ্ট মাত্রা থাকে। উদ্ভিদ বা প্রাণীর মৃত্যু হলে নতুন করে ^{14}C গৃহীত হয় না — ফলে ^{14}C সক্রিয়তা ক্রমশ কমতে থাকে। একটি সজীব বস্তুর ^{14}C সক্রিয়তা এবং নমুনার ^{14}C সক্রিয়তার তুলনা করলে নমুনার বয়স জানা যায়।

$$\begin{aligned} \text{বয়স} &= \frac{2.303}{\lambda} \log \frac{\text{প্রাথমিক সক্রিয়তা}}{\text{চূড়ান্ত সক্রিয়তা}} \\ &= \frac{2.303 \times 5700}{0.693} \log \frac{\text{সজীব বস্তুর সক্রিয়তা}}{\text{নমুনার সক্রিয়তা}} \text{ বছর} \end{aligned}$$

উদাহরণ : একটি প্রত্নতাত্ত্বিক নমুনার ^{14}C সক্রিয়তা প্রতি মিনিটে তিনটি গণনা। সদ্য কাটা কাঠের গণনা প্রতি মিনিটে 15.3 হলে নমুনাটির বয়স নির্ণয় (^{14}C এর $t_{1/2} = 5668$ বছর)

$$\begin{aligned} \text{বয়স} &= \frac{2.303 \times 5668}{0.693} \log \frac{15.3}{3} = \text{বছর} \\ &= 9258 \text{ বছর} \end{aligned}$$

লীবি (Libby) কে এই কাজের জন্য 1960 সালে নোবেল পুরস্কার দেওয়া হয়।

সীমাবদ্ধতা : ^{14}C এর $t_{1/2} = 5700$ বছর। সুতরাং 57000 বছর পর ^{14}C সক্রিয়তা অত্যন্ত কম হবে। মোটামুটি 20,000 বছর অবধি এই পদ্ধতি নির্ভরযোগ্য।

3.30.2 ঔষধে ব্যবহার

^{131}I থেকে নির্গত γ -রশ্মি ব্রেন-টিউমার সনাক্তকরণে ব্যবহার হয়। ^{60}Co থেকে নির্গত γ -রশ্মি ক্যান্সারের চিকিৎসায় ব্যবহার হয়। ^{24}Na দ্বারা লেবেল করা NaCl দ্রবণ শিরায় ইনজেকশন দিয়ে জমাট রক্তের অবস্থান এবং অন্যান্য পরিবহন সংক্রান্ত অসুবিধা নির্ণয় করা যায়।

3.30.3 কৃষিকার্যে ব্যবহার :

তেজস্ক্রিয় ^{32}P দিয়ে ফসফরাস ঘটিত সারকে লেবেল করে উদ্ভিদে ফসফরাসের কার্যপদ্ধতি অনুসরণ করা সম্ভব হয়েছে। মূল থেকে পাতা পর্যন্ত ফসফরাসের চলন GM-গণকের সাহায্যে অনুসরণ করা যায়।

অনুশীলনী - 5

1. একটি বহু প্রাচীন কবর খুঁড়ে একটি কফিন পাওয়া গেল। পরীক্ষা করে দেখা গেল যে ঐ নমুনার ^{14}C সক্রিয়তা সদ্য কাটা কাঠের সক্রিয়তার এক চতুর্থাংশ। যে গাছ থেকে কফিন তৈরি সেটি কতদিন আগে কাটা হয়েছিল? (^{14}C এর $t_{1/2} = 5700$ বছর)
2. একটি ছবির ফ্রেম প্রতি গ্রাম কার্বনে মিনিটে 7টি গণনা দেয়। সদ্য কাটা কাঠের গণনা প্রতি গ্রাম কার্বনে 15.3। ফ্রেমটির বয়স কত?

[^{14}C এর $t_{1/2} = 5700$ বছর]

3.31 বিকিরণ সঙ্কট (Radiation Hazards)

পারমাণবিক শক্তি ব্যবহারের পক্ষে সবচেয়ে বড় বাধা হল বর্জ্য পদার্থের অপসারণ সমস্যা। এ ছাড়া, কেন্দ্রীয় চুম্বি থেকে কিছু রশ্মি নির্গত হয় যা — মানুষ, অন্যান্য প্রাণী এবং পরিবেশের পক্ষে অত্যন্ত ক্ষতিকর।

1945 সালের 6 অগাস্ট হিরোসিমায় এবং 9 অগাস্ট নাগাসাকিতে পরমাণু বোমা বিস্ফোরণে যে বিপুল ধ্বংসলীলা হয় তার অভিজ্ঞতা থেকে পরমাণু বোমার বিপদ সম্পর্কে মানুষ সচেতন হয়েছে। কিন্তু শান্তিপূর্ণ কাজে কেন্দ্রীয় বিভাজনের জন্য যে চুম্বি ব্যবহার হয় তা থেকেও দুর্ঘটনা ঘটতে পারে। ছোটখাটো দুর্ঘটনা প্রতিটি পরমাণু শক্তি উৎপাদক দেশেই ঘটেছে। দুটি ঘটনা অত্যন্ত মারাত্মক।

(1) USAর 'থ্রি-মাইল দ্বীপ' এর দুর্ঘটনা (28 মার্চ 1979)। চুল্লির প্রাথমিক শীতক নলের কাজ বিঘ্নিত হওয়ায় এই দুর্ঘটনা ঘটে।

(2) ভূতপূর্ব সোভিয়েট রাশিয়ার ইউক্রেন এর চের্নোবিল-এ ডি.আই.লেনিন পরমাণু শক্তি কেন্দ্রের দুর্ঘটনা (26 এপ্রিল 1986)। এতে চারটি চুল্লির একটি অংশত গলে যায় বাকি অংশ উড়ে যায়। 203 জন কর্মচারী বিকিরণ জনিত অসুখে পড়ে। সরকারি হিসাবে 31 জন মারা যায়।

এইসব দুর্ঘটনার ফলে বহু তেজস্ক্রিয় পদার্থ বাতাসে মিশে যায় এবং বহু দূর অবধি চলে যায়। ফলে বিস্তীর্ণ এলাকার পরিবেশ দীর্ঘকালের জন্য দূষিত হয়।

কম পরিমাণ বিকিরণ শরীরের বিশেষ ক্ষতি করে না। মহাজাগতিক রশ্মি এবং ভূপৃষ্ঠে প্রাকৃতিক ঘটনাবলীর প্রভাবে উৎপন্ন কেন্দ্রীয় রশ্মি আমাদের উপর সব সময়েই পড়ছে কিন্তু তাতে বিশেষ ক্ষতি হয়

।। তীব্র শক্তি সম্পন্ন রশ্মি জীবিত কোষের জটিল অণুগুলিকে নষ্ট করে দেয়। তীব্র শক্তিসম্পন্ন রশ্মির দীর্ঘ প্রভাবে রক্তাভ্রতা, লিউকেমিয়া, মার্লগ-টিউমার প্রভৃতি রোগ এমনকি জীন ঘটিত বিশৃঙ্খলাও দেখা দেয়।

বিকিরণ মাত্রা

তেজস্ক্রিয় বিকিরণ শোষণের মাত্রা, সহনীয় মাত্রা ইত্যাদি প্রকাশের জন্য প্রচলিত এককগুলি হল—

রঞ্জন (Rontgen) বা R : যে পরিমাণ X অথবা γ রশ্মি STP তে 1 mL শুষ্ক বাতাসে 1 esu আধান উৎপন্ন করে তাকে বলা হয় এক R।

শোষণমাত্রা Rh^{-1} বা mRh^{-1} (মিলি রঞ্জন প্রতি ঘণ্টা) এককে প্রকাশ করা হয়।

র্যাড (Radiation Absorbed Dose) : যে পরিমাণ বিকিরণ প্রতি গ্রাম পদার্থে 100 আর্গ শক্তি সঞ্চারিত করে তাকে বলা হয় এক র্যাড। বিভিন্ন ধরনের বিকিরণ বিভিন্ন শারীরিক প্রভাব দেখায়। সেজন্য বিভিন্ন আয়ন সৃষ্টিকারী বিকিরণের তুলনার জন্য ব্যবহার করা হয় RBE (Relative Biological Effectiveness)।

$$RBE = \frac{X\text{-রশ্মির শোষণমাত্রা র্যাড এককে}}{\text{আলোচ্য বিকিরণের শোষণমাত্রা (র্যাড) যা সম প্রভাব দেখায়}}$$

কয়েকটি RBE নিম্নরূপ

| | | |
|---------------------------------|---|------------|
| x-রশ্মি, r-রশ্মি, β রশ্মি | — | 1 |
| শ্লথ নিউট্রন | — | 2.5 |
| দ্রুত নিউট্রন | — | 10 |
| α -কণা | — | 10 থেকে 20 |

বিকিরণ মাত্রা প্রকাশ করা হয় REM (Rontgen Equivalent Man) দ্বারা

$$REM = RBE \times \text{র্যাড}$$

বিকিরণ মাত্রার SI একক সিয়েভার্ট (Sievert)

$$1 \text{ Sievert} = RBE \times \text{Gray (Gy)}$$

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ র্যাড}$$

$$\therefore 1 \text{ Sievert} = 100 \text{ REM}$$

ICRP (International Commission for Radiological Protection) মানুষের সহনীয় তেজস্ক্রিয়তা শোষণের সর্বোচ্চ সীমা ধরেছেন বছরে 0.2 রেম। হাসপাতাল ও চিকিৎসা কেন্দ্রের X-রশ্মি বিভাগ ; পরমাণু চুম্বিতে, ইউরেনিয়াম খনিতে ও পরমাণু চুম্বির জ্বালানী প্রস্তুতির কারখানায় কর্মরত লোকজন বছরে 2 রেম বিকিরণ শোষণ করেন।

3.32 নিরাপত্তা ব্যবস্থা (Safety measures)

পরমাণু চুল্লি এমন জায়গায় স্থাপন করা উচিত যেখানে বসতি খুব কম। ছোটোখাটো দুর্ঘটনা ঘটলে তার প্রভাব যাতে মানুষ, অন্যান্য প্রাণী এবং পরিবেশের উপর বিশেষ না পড়ে সে দিকে লক্ষ রাখতে হয়। তেজস্ক্রিয় বিকিরণ প্রতিরোধের জন্য পরমাণু-চুল্লি কংক্রিটের মোটা দেওয়ালে মোড়া থাকে। মাঝে মাঝে দূর নিয়ন্ত্রণের সাহায্যে বিভাজন অংশ (fission fragments) পৃথক করে নিতে হয়। এই বর্জ্য পদার্থ অতি সাবধানে এমনভাবে সরিয়ে রাখা হয় যাতে এর বিকিরণ মানুষ বা প্রাণীর কোন ক্ষতি না করে।

তেজস্ক্রিয় পদার্থ নিয়ে যারা কাজ করেন তাদের নিজস্ব ব্যাজ থাকে যা নিয়মিত মনিটরিং করা হয়। শোষণ নিরাপদ মাত্রা অতিক্রম করে গেলে ব্যবস্থা নেওয়া হয়।

3.33 সারাংশ

এবার এক নজরে দেখা যাক এই এককটিতে আপনি কোন কোন বিষয় সম্পর্কে জানলেন। তেজস্ক্রিয়তার বিভিন্ন শ্রেণী সম্বন্ধে আপনি জেনেছেন। এরপর বর্গান্তর সূত্র সম্পর্কে আলোচনা হয়েছে এই সূত্র ব্যবহার করে বিভিন্ন তেজস্ক্রিয় মৌলের অবস্থান নির্ণীত হয়েছে এবং সমঘর এর সম্পর্কে সম্যক ধারণা হয়েছে। তেজস্ক্রিয় বিভাজনের নীতি আপনি জেনেছেন এবং এই নীতি থেকে অর্ধ আয়ুষ্কাল এবং গড় আয়ুষ্কাল গণনা করতে শিখেছেন। তেজস্ক্রিয় সাম্য কি — কিভাবে তেজস্ক্রিয় সাম্যে উপনীত হয় এবং রাসায়নিক সাম্যের সঙ্গে এর পার্থক্য কি এটাও ব্যাখ্যা করা হয়েছে। তেজস্ক্রিয় সাম্য ব্যবহার করে কিভাবে কোন নমুনার বয়স নির্ণয় করা যায় তাও আপনি শিখেছেন। তেজস্ক্রিয়তা কিভাবে সনাক্ত করা হয় — এর পরিমাপ এবং একক সম্পর্কে আপনি জ্ঞাত হয়েছেন।

এর পরে আলোচনা হয়েছে পরমাণুর কেন্দ্রক সম্পর্কে। আপনি জেনেছেন যে, কেন্দ্রক গোলকাকার, এর ব্যাসার্ধ সাধারণত কয়েক ফার্মি। সমস্ত কেন্দ্রকের ঘনত্ব প্রায় সমান এবং এর মান $\sim 10^{11} \text{ Kg cm}^{-3}$ । কেন্দ্রের সুস্থিতি প্রসঙ্গে যুগ্ম-অযুগ্ম নীতি আলোচিত হয়েছে। প্রোটন এবং নিউট্রন উভয় সংখ্যাই যুগ্ম এমন কেন্দ্রকই সর্বাধিক। অপরপক্ষে প্রোটন সংখ্যা এবং নিউট্রন উভয় সংখ্যাই যুগ্ম এমন কেন্দ্রকই সর্বাধিক, অপরপক্ষে প্রোটন সংখ্যা ও নিউট্রন সংখ্যা উভয়েই অযুগ্ম এমন কেন্দ্রক খুবই কম। নিউট্রন ও প্রোটন সংখ্যার অনুপাতের সঙ্গে সুস্থিতির সম্পর্ক আপনি জেনেছেন N/p অনুপাত 1.6 এর বেশি হলে কেন্দ্রক সাধারণত দুস্থিত হয়। কেন্দ্রকীয় বন্ধন শক্তি কাকে বলে এবং কিভাবে গণনা করতে হয় তা আলোচিত হয়েছে। কেন্দ্রকন প্রতি বন্ধন শক্তি বনাম ভর সংখ্যা লেখ চিত্র থেকে আপনি বুঝেছেন যে 25 থেকে 180 পর্যন্ত ভরের ক্ষেত্রে কেন্দ্রকন প্রতি বন্ধন শক্তি মোটামুটি স্থির; 8.5 MeV। 180 ভরের পর এই মান কমতে থাকে এবং 235 ভরের ক্ষেত্রে এর মান হয় 7.5 MeV। তেমনি, লঘু কেন্দ্রকগুলিরও কেন্দ্রকন প্রতি বন্ধনশক্তি কম। এজন্য হালকা কেন্দ্রকগুলি সংযোজন এবং অত্যন্ত ভারী কেন্দ্রকগুলি বিভাজন প্রক্রিয়ায় অংশ নেয়।

নানা প্রকার কেন্দ্রকীয় বিক্রিয়া সম্পর্কে আপনি অবহিত হয়েছেন। বিভাজন এবং সংযোজন বিক্রিয়া-সাধারণ কেন্দ্রকীয় বিক্রিয়ার সঙ্গে এদের পার্থক্য এবং এদের নিজেদের মধ্যে পার্থক্যও অবগত হয়েছেন। পরমাণু বোমা, হাইড্রোজেন বোমা এবং পরমাণু চুল্লির মূল নীতি সম্পর্কে আপনার ধারণা হয়েছে।

কৃত্রিম তেজস্ক্রিয়তা এবং তেজস্ক্রিয় সময়, ^{14}C এর সাহায্যে নমুনার বয়স নির্ণয় এবং চিকিৎসা বিজ্ঞান ও কৃষিকার্যে তেজস্ক্রিয় সময়ের প্রয়োগ সম্পর্কে আলোচনা হয়েছে।

সবশেষে তেজস্ক্রিয় বিকিরণ কিভাবে মানব সভ্যতার বিপদ ডেকে আনছে এবং এই প্রসঙ্গে বিকিরণ মাত্রার বিভিন্ন একক সম্পর্কে আলোচিত হয়েছে। বিকিরণ সঙ্কট থেকে মুক্তি পাবার জন্য পরমাণু চুল্লি কোথায় হওয়া উচিত — এতে কি কি নিরাপত্তা ব্যবস্থা নেওয়া উচিত। এবং তেজস্ক্রিয় পদার্থ নিয়ে যারা কাজ করেন তাঁরা কতটা বিকিরণ শোষণ করেছেন তা নিয়মিত মনিটর করা এবং সহনীয় মাত্রা অতিক্রম করে গেলে উপযুক্ত ব্যবস্থা নেওয়ার প্রয়োজনীয়তা সম্পর্কেও আপনি অবহিত হয়েছেন।

3.34 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী

1. বর্গান্তর সূত্রটি লিখুন। এই সূত্র থেকে সময়ের ধারণা কিভাবে পাওয়া যায় তা ব্যাখ্যা করুন।
2. অর্ধ আয়ুষ্কাল ও বিভাজন হারের সম্পর্ক কি? অর্ধ আয়ুষ্কাল ও তেজস্ক্রিয়তার মানের সম্পর্ক কি?
3. 'কেন্দ্রকের ঘনত্ব একটি ধ্রুবক' — এর সপক্ষে যুক্তি দিন।
4. কেন্দ্রকীয় বন্ধনশক্তির তাৎপর্য আলোচনা করুন।
5. 'কৃত্রিম তেজস্ক্রিয়তা' কাকে বলে? তেজস্ক্রিয় সময় বলতে কি বোঝেন? চিকিৎসা বিজ্ঞানে এদের ব্যবহার সম্পর্কে আলোচনা করুন।
6. ^{14}C এর সাহায্যে বয়স নির্ণয়ের নীতি আলোচনা করুন। এই পদ্ধতির সীমাবদ্ধতা কি?
7. 'কেন্দ্রীয় বিভাজন' মানব কল্যাণে কিভাবে ব্যবহৃত হয় আলোচনা করুন।
8. পরমাণু চুল্লি থেকে কি সঙ্কট সৃষ্টি হতে পারে? এর জন্য কি ধরনের সতর্কতা প্রয়োজন?
9. তেজস্ক্রিয় পদার্থ নিয়ে যারা কাজ করেন তাদের ক্ষেত্রে বিশেষ কোন বিপদের সম্ভাবনা আছে? তাদের ক্ষেত্রে কি সতর্কতা অবলম্বন প্রয়োজন?
10. $^{238}_{92}\text{U}$ এর তেজস্ক্রিয় বিভাজনের ফলে $^{206}_{82}\text{Pb}$ পাওয়া গেল। এই প্রক্রিয়ার কটি α ও কটি β নির্গত হয়েছে?
11. ^{226}Ra এর $t_{1/2} = 1620\text{a}$ (a অর্থ annum অর্থাৎ বছর)। এক কুরি Ra এর পরিমাণ কত?

12. কেন্দ্রীয় বিভাজনের একটি সঙ্কট হল ^{90}Sr এর উৎপাদন এবং পরবর্তী কালে হাডের মধ্যে এর অবস্থান। এই মৌলটির $t_{1/2} = 28.1$ বছর। এক নবজাতক এক মহিক্রো গ্রাম শোষণ করলে কুড়ি বছর পর তার হাডে কতটা ^{90}Sr থাকবে?
13. ইউরেনিয়াম আকরিকে প্রতি 2.78×10^6 পরমাণু ইউরেনিয়ামে এক পরমাণু রেডিয়াম থাকে। Ra এর $t_{1/2} = 1620$ বছর হলে ইউরেনিয়ামের $t_{1/2}$ কত?
14. কোন জলের নমুনায় ^3H এবং ^1H এর অনুপাত $8 \times 10^{-18} : 1$ ট্রিশিয়ামের $t_{1/2} = 12.3$ বছর। 10 গ্রাম জলের নমুনায় 40 বছর পর কতগুলি ট্রিশিয়াম পরমাণু থাকবে?
15. কোন হাসপাতাল 4g বিশুদ্ধ ^{60}Co কিনল। 20 বছর পর কতখানি ^{60}Co অবশিষ্ট থাকবে? (^{60}Co এর $t_{1/2} = 5$ বছর)
16. এক গ্রাম বিশুদ্ধ ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ বছর) একটি সিল করা পাত্রে রাখা হল। 100 দিন পরে কতটুকু হিলিয়াম জমা হবে?

3.35 উত্তরমালা

অনুশীলনী-1

- পাঠ্যাংশ দেখে লিখুন।
- সমঘর হবে। বর্গান্তর সূত্র থেকে কবুন।

$$3. \lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693 \text{ দিন}^{-1}}{3.80} = 0.182 \text{ দিন}^{-1}$$

$$t = \frac{2.303}{\lambda} \log \frac{N_0}{N_t} = \frac{2.303}{0.182} \log \frac{20}{1} = 16.45 \text{ দিন।}$$

- পাঠ্যাংশ দেখে লিখুন।
- আপনি জানেন যে,

$$\frac{{}^{232}\text{Th এর পরমাণু সংখ্যা}}{{}^{228}\text{Ra এর পরমাণু সংখ্যা}} = \frac{{}^{232}\text{Th এর } t_{1/2}}{{}^{228}\text{Ra এর } t_{1/2}}$$

$$\frac{\frac{1}{232} \times N_0}{\frac{1}{228} \times N_0} = \frac{1.4 \times 10^{10}}{7}$$

$$\text{যা, } W = \frac{228 \times 7}{232 \times 1.4 \times 10^{10}} \text{ g}$$

$$= 5 \times 10^{-10} \text{ g}$$

$$6. \lambda = \frac{0.0693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{16 \text{ S}} = 0.0433 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{নমুনার সক্রিয়তা} = 0.200 \times 3.7 \times 10^4 \text{ dis s}^{-1} = 7.4 \times 10^3 \text{ dis s}^{-1}$$

$$-\frac{dN_t}{dt} = A = \lambda N_t$$

$$\therefore N_t = \frac{A}{\lambda} = \frac{7.4 \times 10^3}{0.0433} = 1.71 \times 10^5$$

$$\therefore \text{নমুনার ওজন} = \frac{1.71 \times 10^5}{6.023 \times 10^{23}} \times 100 = 2.84 \times 10^{-19} \text{ g}$$

অনুশীলনী-2

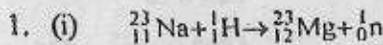
$$\text{কেন্দ্রকের আয়তন} = \frac{4}{3} \times 3.14 \times (5.5 \times 10^{-15})^3 \text{ m}^3$$

$$\text{কেন্দ্রকের ওজন} = \frac{56}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g}$$

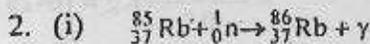
$$\therefore \text{ঘনত্ব} = \frac{56}{6.02 \times 10^{23}} \times \frac{3}{4 \times 3.14 (5.5 \times 10^{-15})^3} \text{ g m}^{-3}$$

$$= 1.34 \times 10^{20} \text{ g m}^{-3}$$

অনুশীলনী-3



এখানে লক্ষ্য করুন দুই দিকের মোট ভর সংখ্যা এবং পরমাণু ক্রমাঙ্ক সমান হবে।
এটির সাহায্য নিয়ে অন্যগুলি নিজে করুন।



অন্যগুলি নিজে করুন।

অনুশীলনী-৪

1. $^{56}_{26}\text{Fe}$ এর কেন্দ্রকের ভর = 55.9375 a.m.u

26 টি প্রোটন ও 30টি নিউট্রনের ভর = 56.44915 a.m.u

ভর ক্রটি = 0.51165

$$\text{বন্ধন শক্তি / কেন্দ্রকন} = \frac{0.51165 \times 931}{56} \text{ MeV}$$

$$= 8.50 \text{ MeV}$$

2. পাঠ্যাংশ থেকে লিখুন।

3. পাঠ্যাংশ দেখুন।

4. বিক্রিয়কের মোট ভর = 35.9775 a.m.u.

বিক্রিয়াজাত পদার্থের মোট ভর = 35.9768

অবলুপ্ত ভর = 0.0007

নির্গত শক্তি = $0.0007 \times 931 = 0.6517 \text{ MeV}$

5. পাঠ্যাংশ দেখুন।

6. $60000 \text{ KW} = 6 \times 10^7 \text{ Watt} = 6 \times 10^7 \text{ Js}^{-1} = \frac{6 \times 10^7}{4.2} \text{ Cal s}^{-1}$

$$= \frac{6 \times 10^7 \times 86400 \times 365}{4.2} = 4.505 \times 10^{14} \text{ Cal. Year}^{-1}$$

$$200 \text{ MeV} = \frac{200 \times 23000 \times 10^6}{6.02 \times 10^{23}} = 7.64 \times 10^{-12} \text{ Cal}$$

$$\therefore \text{প্রয়োজনীয় বিভাজন সংখ্যা} = \frac{4.505 \times 10^{14}}{7.64 \times 10^{-12}} = 5.897 \times 10^{25}$$

$$\text{অর্থাৎ বিভাজন যোগ্য U এর ওজন} = \frac{5.897 \times 10^{25} \times 235}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} = 23000 \text{ g}$$

$$= 23 \text{ Kg}$$

$$\therefore \text{প্রাকৃতিক U এর ওজন} = \frac{23 \times 100}{0.7} \text{ Kg} = 16428.6 \text{ Kg}$$

$$= 16.4286 \text{ মেট্রিকটন}$$

অনুশীলনা-5

$$1. \text{ বয়স} = \frac{2.303 \times 5700}{0.693} \log \frac{1}{0.25} \text{ বছর}$$

$$= \frac{2.303 \times 5700 \times 0.6021}{0.693} \text{ বছর}$$

$$= 11405 \text{ বছর}$$

$$2. \text{ বয়স} = \frac{2.303 \times 5700}{0.693} \text{Log} \frac{15.3}{7} \text{ বছর}$$

$$= \frac{2.303 \times 5700 \times 0.33}{0.693} \text{ বছর}$$

$$= 6251 \text{ বছর}$$

প্রান্তিক প্রশ্নাবলী

1. থেকে (9) প্রশ্নের উত্তর পাঠ্যাংশ দেখুন।

$$10. \alpha \text{ কণার সংখ্যা} = \frac{\text{ভর হ্রাস}}{4}$$

$$= \frac{238 - 206}{4}$$

$$= 8$$

ভর সংখ্যার হ্রাস ঘটে
কেবল মাত্র α নির্গমনে।

৪টি α কণা নির্গমনে পরমাণু ক্রমাঙ্ক কমে $8 \times 2 = 16$ একক, কিন্তু পরমাণু-ক্রমাঙ্ক হ্রাস হয়েছে 10 একক।

$$\therefore \beta \text{ কণার সংখ্যা} = 16 - 10$$

$$= 6$$

β কণার নির্গমনে পরমাণু ক্রমাঙ্ক
1 বৃদ্ধি পায়।

$$11. \lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1620} \text{ a}^{-1} = \frac{0.693}{1620 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60} \text{ s}^{-1}$$

$$-\frac{dn}{dt} = 3.7 \times 10^{10} \text{ dis s}^{-1} = \frac{0.693}{1620 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60} \cdot n \text{ dis S}^{-1}$$

$$\therefore n = \frac{3.7 \times 10^{10} \times 1620 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60}{0.693} \text{ atoms}$$

$$\therefore \text{রেডিয়ামের ওজন} = \frac{3.7 \times 10^{10} \times 1620 \times 365 \times 24 \times 60 \times 60 \times 226}{0.693 \times 6.023 \times 10^{23}} \text{ g}$$

$$= 1.023 \text{ g}$$

12. $N_0 =$ প্রারম্ভিক অবস্থায় ^{90}Sr এর ওজন = 1g

$N_t =$ 20 বছর পর ^{90}Sr এর ওজন = ?

$$\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{28.1} = 0.0247 \text{ a}^{-1}$$

$$= \frac{2.303}{t} \log \frac{N_t}{N_0}$$

$$\therefore \log N_t = \frac{0.0247 \times 20}{2.303}$$

গণনা করলে পাওয়া যাবে

$$N_t = 0.061 \mu\text{g}$$

13. $t_{1/2} \text{ U} = \frac{NU}{N_{\text{Ra}}} \times t_{1/2} \text{ Ra}$

$$= 2.78 \times 10^6 \times 1620 \text{ বছর}$$

$$= 4.50 \times 10^9 \text{ বছর}$$

14. $\frac{\text{T পরমাণু সংখ্যা}}{\text{H পরমাণু সংখ্যা}} = \frac{\text{T}_2\text{O অণু সংখ্যা}}{\text{H}_2\text{O অণুর সংখ্যা}} = \frac{8 \times 10^{-18}}{1}$

$$\therefore \frac{\text{T}_2\text{O র ভর}}{\text{H}_2\text{O র ভর}} = \frac{22 \times 8 \times 10^{-18}}{18}$$

$$\begin{aligned} \text{বা } 10\text{g নমুনায় T}_2\text{Oর ভর} &= \frac{22 \times 8 \times 10^{-18}}{18 + 22 \times 8 \times 10^{-18}} \times 10\text{g} \\ &= 9.777 \times 10^{-17} \text{ g} \end{aligned}$$

$$\therefore \text{T}_2\text{Oর মোল সংখ্যা} = \frac{9.777 \times 10^{-17}}{22}$$

$$= 4.444 \times 10^{-18}$$

আপনি জানেন যে,

$$\log \frac{[T_2O]}{[T_2O]_0} = -\frac{kt}{2.303}$$

$$\begin{aligned}\therefore \log n T_2O &= \log n_0 T_2O - \frac{1}{2.303} \times \frac{0.693}{12.3} \times 40 \\ &= -17.3522 - 0.9786 \\ &= -18.3308\end{aligned}$$

অর্থাৎ $n T_2O = 4.6687 \times 10^{-19}$ মোল

$$\begin{aligned}\therefore T\text{-পরমাণুর সংখ্যা} &= 2 \times 4.6687 \times 10^{-19} \times 6.023 \times 10^{23} \\ &= 5.624 \times 10^5\end{aligned}$$

15. 5 বছর পর ^{60}Co থাকবে 2 g বা $\frac{4}{2}$ g

10 বছর পর থাকবে 1 g বা $\frac{4}{2^2}$ g

15 বছর পর থাকবে 0.5 g বা $\frac{4}{2^3}$ g

20 বছর পর থাকবে 0.25 g বা $\frac{4}{2^4}$ g

16. $N_0 = 1\text{g} = \frac{1}{226}$ g atom

$$t = 100 \text{ d}$$

$$t_{1/2} = 1600 \times 365 \text{ d}$$

$$\lambda = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{1600 \times 365} \text{ d}^{-1}$$

আপনি জানেন

$$\lambda = \frac{2.303}{t} \log \frac{N_0}{N_0 - x}$$

$N_0 = \text{Ra}$ এর প্রারম্ভিক পরিমাণ

$x = t$ সময় পর উৎপন্ন He এর পরিমাণ

$N_0 - x = t$ সময় পর অপরিবর্তিত Ra

অতএব,

$$\frac{0.693}{1600 \times 365} = \frac{2.303}{100} \log \frac{\sqrt{226}}{(a-x)}$$

$$\text{বা } \frac{0.693 \times 100}{2.303 \times 1600 \times 365} = -\log 226 - \log(a-x)$$

$$\begin{aligned} \text{বা } \log(a-x) &= -\frac{0.693}{2.303 \times 16 \times 365} - \log 226 \\ &= -5.152 \times 10^{-5} - 2.3541 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{বা } a - X &= 4.424 \times 10^{-3} \\ &= 4.425 \times 10^{-3} - 4.424 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{বা } x &= a - 4.424 \times 10^{-3} \\ &= 0.001 \times 10^{-3} \\ &= 1 \times 10^{-6} \text{ গ্রাম পরমাণু} \end{aligned}$$

\therefore He এর পরিমাণ = 4×10^{-6} গ্রাম

একক 4 □ রাসায়নিক পর্যাবৃত্তি (Chemical Periodicity)

গঠন

4.1 প্রস্তাবনা

4.2 উদ্দেশ্য

4.3 পর্যাবৃত্তি কী

4.4 ইলেকট্রন বিন্যাসের ভিত্তিতে মৌলগুলির শ্রেণিবিভাগ

4.5 হাইড্রোজেন ও বরগ্যাসগুলির অবস্থান

4.6 পারমাণবিক ব্যাসার্ধ

4.7 আয়নীয় ব্যাসার্ধ

4.8 কেন্দ্রকের কার্যকরী আধান

4.9 আয়নন শক্তি

4.10 ইলেকট্রন আসক্তি

4.11 অপরাতিড়িৎধর্মিতা

4.12 সারাংশ

4.13 প্রান্তিক প্রণাবলি

4.14 উত্তরমালা

4.1 প্রস্তাবনা

আপনারা জেনেছেন যে মৌলসমূহের ধর্ম পারমাণবিক সংখ্যার পর্যাবৃত্ত ধর্ম। আপনারা আরও জেনেছেন যে পরমাণুর ধর্ম তার ইলেকট্রন বিন্যাসের উপর নির্ভর করে। যে সমস্ত মৌলের যোজ্যতা কক্ষের অর্থাৎ সবচেয়ে বাইরের কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস একই রকম তাদের ধর্মও একই রকম। লক্ষ্য করুন — ‘একই’ নয় — ‘একই রকম’। প্রকৃতপক্ষে পর্যায় সারণির একই শ্রেণিতে যারা অবস্থান করে তাদের ধর্ম পর্যালোচনা করলে আপনারা দেখতে পাবেন যে উপর থেকে নিচের দিকে গেলে ধর্ম পরিবর্তনের একটি সুন্দর ক্রম আছে। পঞ্চদশ শ্রেণির মৌলগুলির ধর্ম আলোচনা করলে এটি আপনাদের কাছে পরিষ্কার হবে।

নাইট্রোজেন অধাতু, এর অক্সাইড N_2O_5 আম্লিক।
জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় উৎপন্ন করে তীব্র অ্যাসিড HNO_3 ।

ফসফরাসের অক্সাইড P_2O_5 -ও আম্লিক; জলের
সঙ্গে বিক্রিয়ায় উৎপন্ন করে মৃদু অম্ল H_3PO_4 । অর্থাৎ P
অধাতু তবে কম অধাতব।

আর্সেনিকের অক্সাইড উভধর্মী কিন্তু এর আম্লিক
ধর্ম বেশি। আর্সেনিক ধাতুকল্প কিন্তু মূলত অধাতু। Sb_2O_3
-ও উভধর্মী কিন্তু ক্ষারীয় ধর্মই মুখ্য — আম্লিক ধর্ম কম। তাই Sb-ও ধাতুকল্প কিন্তু এটি মূলত ধাতু যার মধ্যে
কিছু অধাতব ধর্ম রয়েছে।

Bi_2O_3 ক্ষারীয়। এর আম্লিক ধর্ম নেই। অর্থাৎ Bi পরিপূর্ণ ধাতু। তাহলে আপনারা দেখলেন উপর থেকে
নিচে গেলে মৌলের অধাতব ধর্ম কমে — ধাতব ধর্ম বাড়ে। অন্যান্য শ্রেণির ক্ষেত্রেও এই ক্রম দেখতে পাবেন।

একই রকমভাবে কোনো একটি পর্যায়ে বাঁদিক থেকে ডানদিকে গেলে ধাতব ধর্ম কমে; অধাতব ধর্ম
বাড়ে।

কেবল মাত্র ধাতব-অধাতব ধর্মই নয় — মৌলগুলির কয়েকটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ ধর্মও এইভাবে পরিবর্তিত
হয়। এই এককটি পাঠ করে আপনারা সেই সমস্ত ধর্ম সম্বন্ধে জানতে পারবেন। এই ধর্মগুলি সম্পর্কে স্পষ্ট
ধারণা হবে। মৌলগুলির রাসায়নিক ধর্ম অনুধাবন করার ক্ষেত্রে আপনাদের অনেক সুবিধা হবে।

শ্রেণি 15

N অধাতু

P অধাতু

As ধাতুকল্প; মূলত অধাতু

Sb ধাতুকল্প; ধাতু যার মধ্যে কিছু অধাতব
ধর্ম রয়েছে

Bi ধাতু

4.2 উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনারা জানতে পারবেন—

- ইলেকট্রন বিন্যাসের ভিত্তিতে কীভাবে মৌলগুলিকে s, p, d ও f এই চারটি ভাগে বিভক্ত করা হয়।
- পারমাণবিক ব্যাসার্ধ (Atomic radius)
আয়নীয় ব্যাসার্ধ (Ionic radius)
আয়নন শক্তি (Ionisation energy)
ইলেকট্রন আসক্তি (Electron affinity)
অপরাভিঃধর্মিতা (Electronegativity)
— এই উপরিউক্ত ধর্মগুলি কী।
- কীভাবে এই ধর্মগুলির মান নির্ণয় বা গণনা করা হয়।
- ধর্মগুলির পর্যাবৃত্তি।
- মৌল এবং যৌগের রাসায়নিক প্রকৃতি উপলব্ধির ক্ষেত্রে ধর্মগুলির গুরুত্ব।
- ধর্মগুলির কোনো পারস্পরিক সম্পর্ক আছে কিনা।

4.3 পর্যাবৃত্তি কী

পর্যায়-সারণিতে পরমাণু ক্রমাক্রমে উর্ধ্বক্রমে সাজানো হয়েছে। পর্যায়-গতির অর্থ, নির্দিষ্ট সময় অন্তর একই দশা ফিরে আসবে। মৌলগুলির ক্ষেত্রে বলা যায়, নির্দিষ্ট সংখ্যক মৌলের পর একই ধর্ম ফিরে এলে তাকে বলা হবে পর্যাবৃত্তি। পর্যায়সারণিতে মৌলগুলিকে এমনভাবে সাজানো হয়েছে যে এদের অনেক ধর্ম বাঁদিক থেকে ডান দিকে গেলে ক্রমাগত কমে অথবা বাড়ে। একটি শ্রেণির ক্ষেত্রেও দেখা যায়, উপর থেকে নিচে গেলে ক্রমাগত কমে বা বাড়ে।

নির্দিষ্ট ব্যবধানে একই ধর্মের পুনরাবৃত্তিকেই বলে পর্যাবৃত্তি। ধর্মগুলির পর্যাবৃত্তি এবং তার প্রকৃতি অনুধাবন করলে মৌলগুলির ইলেকট্রন বিন্যাস ও তাদের বিভিন্ন ধর্মের মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন করা সম্ভব।

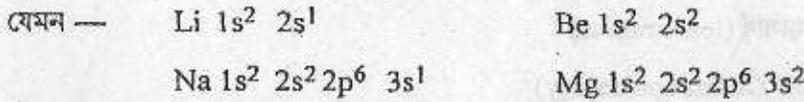
অনুশীলনী - 1

Na থেকে Cl পর্যন্ত মৌলের অক্সাইডের প্রকৃতির সাহায্যে দেখান যে বাঁদিক থেকে ডান দিকে গেলে ধাতব ধর্ম কমে।

4.4 ইলেকট্রন বিন্যাসের ভিত্তিতে মৌলের শ্রেণি বিভাগ

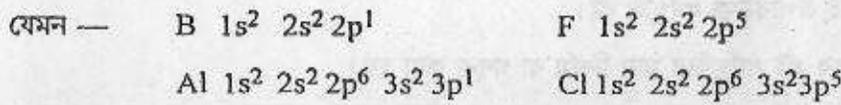
সর্বশেষ ইলেকট্রনটি কোন উপস্তরে প্রবেশ করেছে তার ভিত্তিতে মৌলগুলিকে চারটি শ্রেণিতে ভাগ করা হয়েছে।

(1) s-ব্লক মৌল : সর্বশেষ ইলেকট্রন s-কক্ষকে প্রবেশ করে।



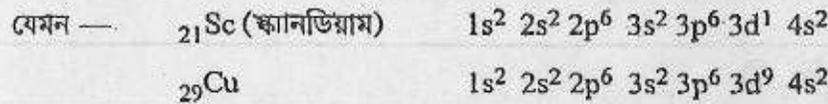
পর্যায় সারণির 1 ও 2 শ্রেণির মৌলগুলি এই শ্রেণির।

(2) p-ব্লক মৌল : সর্বশেষ ইলেকট্রন p-কক্ষকে প্রবেশ করে।



পর্যায় সারণির ত্রয়োদশ থেকে অষ্টাদশ শ্রেণির মৌলগুলি এই জাতীয়।

(3) d-ব্লক মৌল : সর্বশেষ ইলেকট্রন (n-1) d কক্ষকে প্রবেশ করে।



পর্যায় সারণির তৃতীয় থেকে দ্বাদশ শ্রেণির মৌলগুলি এই জাতীয় পর্যায় সারণির তিনটি পর্যায়ে 3d, 4d, 5d কক্ষগুলি অধিকৃত হয় বলে, প্রতি পর্যায়ে তিনটি হিসাবে তিরিশটি d ব্লক মৌল হবে।

যে সমস্ত মৌলে অথবা তার আয়নের অসম্পূর্ণ d-স্তর থাকে তাদের বিশেষ নাম দেওয়া হয়েছে সন্ধিগত মৌল (Transition element)। তৃতীয় থেকে একাদশ শ্রেণির মৌলগুলি সন্ধিগত কিন্তু দ্বাদশ শ্রেণির মৌলগুলি সন্ধিগত নয়।

f-ব্লক মৌল : সর্বশেষ ইলেকট্রনটি (n-2)f কক্ষে প্রবেশ করে। যেমন - $_{57}\text{La}$ (ল্যাঙ্কানাম) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^1 5s^2 5p^6 6s^2$ f কক্ষকে সর্বাধিক 14টি ইলেকট্রন থাকতে পারে। সুতরাং ষষ্ঠ এবং সপ্তম পর্যায়ের প্রতিটিতে 14টি করে মোট 28টি মৌল এই ব্লকের অন্তর্গত। f ব্লক মৌলগুলি আভ্যন্তরীণ সন্ধিগত মৌল (Inner transition element) নামেও পরিচিত। ষষ্ঠ পর্যায়ের f-ব্লক মৌলগুলির অন্য নাম ল্যাঙ্কানাইড বা ল্যাঙ্কানন। সপ্তম পর্যায়ের f ব্লক মৌলগুলির অন্য নাম অ্যাক্টিনাইড বা অ্যাক্টিনন।

4.5 হাইড্রোজেন এবং বরগ্যাসগুলির অবস্থান

হাইড্রোজেনের ধর্মের সাথে ক্ষার ধাতু এবং হ্যালোজেন উভয় শ্রেণির মৌলের সাদৃশ্য আছে। তাহলে এটি কোনো শ্রেণিতে থাকবে — প্রথম না সপ্তদশ? ইলেকট্রন বিন্যাসের দিক থেকে দেখলে হাইড্রোজেনের ইলেকট্রন বিন্যাস $1s^1$ - অর্থাৎ এটি s - ব্লক মৌল। ক্ষারধাতুগুলিও s ব্লক মৌল কিন্তু হ্যালোজেনগুলি p ব্লক মৌল। সুতরাং হাইড্রোজেনকে প্রথম শ্রেণিতে ক্ষারধাতুর সঙ্গে রাখাই সঙ্গত।

বরগ্যাসগুলির মধ্যে হিলিয়াম s-ব্লক মৌল কিন্তু নিওন ও অন্যান্য বরগ্যাসগুলি p-ব্লক মৌল। নিওন ও তার পরবর্তী বরগ্যাসগুলিকে সঙ্গতভাবেই অষ্টাদশ শ্রেণিতে স্থান দেওয়া হয়েছে। হিলিয়াম s-ব্লক মৌল — একে স্থান দেওয়া উচিত দ্বিতীয় শ্রেণিতে ক্ষারীয় মৃত্তিকা ধাতুর উপরে। কিন্তু ক্ষারীয় মৃত্তিকাধাতু Be, Mg, Ca ইত্যাদির সাথে হিলিয়ামের ধর্মের কোনোই মিল নেই। হিলিয়াম বর গ্যাস। তাই অন্যান্য বরগ্যাসের সঙ্গে একেও অষ্টাদশ শ্রেণিতে রাখা হয়েছে।

অনুশীলনী - 2

- (1) জিঙ্ক ($S_n = 30$) এর ইলেকট্রন বিন্যাস লিখে বলুন এটি কোন ব্লকের মৌল।
- (2) কপার ($Z = 29$) এর ইলেকট্রন বিন্যাস লিখুন। এটি কি সন্ধিগত মৌল? আপনার উত্তরের সপক্ষে যুক্তি দিন।

4.6 পারমাণবিক ব্যাসার্ধ (Atomic Radius)

কোনো পরমাণুর কেন্দ্রিক এবং সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রন স্তরের মধ্যে যে দূরত্ব তাকেই বলা হয় পারমাণবিক ব্যাসার্ধ।

এখানে ধরে নেওয়া হয়েছে যে পরমাণু একটি গোলক যা অন্য কোনো কিছুর দ্বারা তার আকার বা আকৃতি প্রভাবিত হয় না। পারমাণবিক ব্যাসার্ধ মোটামুটি স্থির থাকলেও এটি যখন অন্য পরমাণুর সঙ্গে সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ থাকে তখন এর ব্যাসার্ধ নানাভাবে প্রভাবিত হয়; যেমন —

- পারিপার্শ্বিক পরমাণুর সংখ্যা অর্থাৎ কোঅর্ডিনেশন সংখ্যা। (সর্বগাঙ্ক)
- বন্ধের প্রকৃতি — এক বন্ধনী, দ্বিবন্ধনী ইত্যাদি।
- জারণ সংখ্যা।
- বন্ধ আয়নীয় না সমযোজী।
- সরাসরি যুক্ত নয় এমন পরমাণুর বিকর্ষণ বল।

এহ সব কারণে পারমাণবিক ব্যাসার্ধের প্রকার ভেদ আছে। যেমন —

যেমন—

- (1) সমযোজী ব্যাসার্ধ।
- (2) ড্যানডারওয়াল ব্যাসার্ধ।
- (3) ধাতব ব্যাসার্ধ।

4.6.2 সমযোজী ব্যাসার্ধ (Covalent radius)

সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ একই মৌলের দুটি পরমাণুর কেন্দ্রকের দূরত্বের অর্ধেক হল সমযোজী ব্যাসার্ধ। এটি নির্ণয় করতে গেলে এমন কেলাস খুঁজে বের করতে হবে যার মধ্যে মৌলের দুটি পরমাণু পরস্পরকে স্পর্শ করে আছে। এই ধরনের কিছু কেলাসের পরমাণু পরস্পরকে স্পর্শ করে আছে। এই ধরনের কিছু কেলাসের X-রশ্মি বিশ্লেষণ থেকে কিছু কিছু মৌলের ব্যাসার্ধ নির্ণয় করা হয়েছে।

উদাহরণ-1 : হীরক-এ দুটি কার্বন পরমাণুর মধ্যে দূরত্ব 154 pm.

$$\therefore \text{প্রত্যেক কার্বন পরমাণুর ব্যাসার্ধ} = \frac{154 \text{ pm}}{2} = 77 \text{ pm}$$

উদাহরণ-2 : সিলিকন কেলাসে দুটি সিলিকন কেন্দ্রকের মধ্যে দূরত্ব = 234 pm

$$\therefore \text{প্রত্যেক সিলিকন পরমাণুর ব্যাসার্ধ} = \frac{234 \text{ pm}}{2} = 117 \text{ pm}$$

সিলিকন কার্বাইডে সিলিকন ও কার্বনের কেন্দ্রকের মধ্যে দূরত্ব হল 194 pm। এটি সিলিকন ও কার্বন পরমাণুর ব্যাসার্ধের যোগফল। এর থেকে বোঝা যায় কার্বন ও সিলিকন পরমাণুর নির্ণীত ব্যাসার্ধ সঠিক।

নিচে কয়েকটি মৌলের চতুস্তলকীয় ব্যাসার্ধ (অর্থাৎ সমযোজী ব্যাসার্ধ যখন কোঅর্ডিনেশন সংখ্যা চার) দেওয়া হল pm এককে।

বিভিন্ন মৌল ও তার ব্যাসার্ধ : (pm-এ) :

| | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Be | B | C | N | O | F |
| 107 | 89 | 77 | 70 | 66 | 64 |
| Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| 140 | 126 | 117 | 110 | 104 | 99 |
| | | | | Br | |
| | | | | | 111 |
| | | | | I | |

4.6.3 পারমাণবিক ব্যাসার্ধের পর্যাবৃত্তি

পর্যায় সারণির যে কোনো পর্যায়ে বাঁ দিক থেকে ডান দিকে গেলে অষ্টাদশ শ্রেণির বরগ্যাস ব্যতীত অন্য মৌলের ব্যাসার্ধ ক্রমশ কমতে থাকে।

বাঁ দিক থেকে ডান দিকে গেলে — (i) কেন্দ্রকের আধান বৃদ্ধি পায়, (ii) ইলেকট্রন সংখ্যা বৃদ্ধি পায়। ইলেকট্রনগুলি একই কক্ষে থাকে ফলে আয়তন বৃদ্ধি হয়না — কিন্তু কেন্দ্রকের কার্যকরী আধান ($Z_{\text{eff}} = Z - S$) বৃদ্ধি পায় ফলে আয়তন কমে ($s =$ আবরক ধ্রুবক বা Screening / Shielding constant)।

যে কোনো শ্রেণিতে উপর থেকে নিচে গেলে ব্যাসার্ধ বৃদ্ধি পায় তবে বৃদ্ধির হার সমান নয়। প্রথম দিকে যতটা বৃদ্ধি হয় পরের দিকে বৃদ্ধি ততটা হয়না। নূতন কক্ষ সংযোজিত হওয়ার জন্য ব্যাসার্ধ বৃদ্ধি পায়।

সন্নিগত মৌলের ক্ষেত্রে বাঁ দিক থেকে ডান দিকে গেলে পারমাণবিক ব্যাসার্ধ হ্রাস পায় কিন্তু হ্রাসের পরিমাণ খুবই কম হয়। নিচে 3d ব্লক মৌলগুলির পারমাণবিক ব্যাসার্ধ pm এককে দেওয়া হল।

| | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| 144 | 132 | 122 | 117 | 117 | 117 | 116 | 115 | 117 | 125 |

এক্ষেত্রে সর্ববহিঃস্থ ইলেকট্রন অপরিবর্তিত থাকে, আভ্যন্তরীণ d-কক্ষকে ইলেকট্রন যোগ হয়। এই ইলেকট্রন কেন্দ্রকের ধনাত্মক আধানের বৃদ্ধিকে সম্পূর্ণ প্রশমিত করতে পারে না কারণ d ইলেকট্রনের আবরণ ক্ষমতা কম। ফলে কেন্দ্রকের কার্যকরী আধান (Z_{eff}) বৃদ্ধি পায়— কেন্দ্রের কুলম্বীয় আকর্ষণ বৃদ্ধি পায়— ব্যাসার্ধ কমে।

ল্যান্থানাইড মৌলগুলির ক্ষেত্রে পরমাণু ক্রমাঙ্ক বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে ব্যাসার্ধ কমার হার সন্নিগত মৌলের তুলনায় কম।

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| 169 | 165 | 164 | 164 | — | 166 | 185 | 161 | 159 | 159 | 158 | 157 | 156 | 170 | 156 |

ল্যান্থানাইড মৌলগুলির ব্যাসার্ধের অতি ধীর সংকোচনের বিশেষ নাম দেওয়া হয়েছে 'ল্যান্থানাইড সংকোচন'।

4.6.4 ভ্যানডার ওয়ালস ব্যাসার্ধ (Van der Waals radius)

কঠিন অবস্থায় অধাতব মৌলগুলি অণুর সমষ্টিরূপে অবস্থান করে। একই মৌলের দুটি অণুর মধ্যে যখন ভ্যানডার ওয়ালস বল ব্যতীত অন্য কোন বল ক্রিয়া করে না তখন ঐ অণুদ্বয়ের পাশাপাশি পরমাণুর কেন্দ্রকদুটির দূরত্বের অর্ধেককে বলে পরমাণুটির ভ্যানডার ওয়ালস ব্যাসার্ধ।

উদাহরণ-1 : বেঞ্জিন হেক্সাক্লোরাইড ($C_6H_6Cl_6$)-এ দুটি ক্লোরিনের পরমাণুর মধ্যে দূরত্ব 360 pm।

∴ Cl পরমাণুর ভ্যানডার ওয়ালস ব্যাসার্ধ = 180 pm।

উদাহরণ-2 : কঠিন জেননে, দুটি জেনন পরমাণুর মধ্যে দূরত্ব 436 pm

∴ Xe পরমাণুর ভ্যানডার ওয়ালস ব্যাসার্ধ = 218 pm।

মনে রাখবেন —

- ভ্যানডার ওয়ালস ব্যাসার্ধের মান পারমাণবিক ব্যাসার্ধের চেয়ে বেশি।
- বরগ্যাসগুলির সমযোজী ব্যাসার্ধ প্রকৃতপক্ষে ভ্যানডার ওয়ালস ব্যাসার্ধ।

4.6.5 ধাতব ব্যাসার্ধ (Metallic Radius)

ধাতব কেলাসে মৌলগুলি গোলকের মতো পুঞ্জীভূত থাকে। পরস্পরকে স্পর্শ করে আছে এমন দুটি গোলকের কেন্দ্রের দুটির দূরত্বের অর্ধেক হল ধাতব ব্যাসার্ধ।

উদাহরণ : সোডিয়াম কেলাসে পাশাপাশি দুটি সোডিয়াম পরমাণুর কেন্দ্রের দুটির দূরত্ব 380 pm।

∴ Na পরমাণুর ধাতব ব্যাসার্ধ = 190 pm।

ধাতব ব্যাসার্ধ সাধারণত সমযোজী ব্যাসার্ধের তুলনায় 10 – 15% বেশি।

অনুশীলনী - 3

I-Cl দূরত্ব 232 pm। $r_{Cl} = 99$ pm ; r_I কত ?



সমযোজী ও ভ্যানডার
ওয়ালস ব্যাসার্ধ

4.7.1 আয়নীয় ব্যাসার্ধ (Ionic Radius)

কোনো পরমাণু ইলেকট্রন বর্জন করলে তৈরি হয় ক্যাটায়ন। ক্যাটায়নের ব্যাসার্ধ পরমাণুর ব্যাসার্ধের চেয়ে কম।

| Fe | Mn | Pb | pm এককে |
|-----------|-----------|-----------|---------|
| 126 | 129 | 175 | |
| Fe^{2+} | Mn^{2+} | Pb^{2+} | |
| 75 | 80 | 121 | |
| Fe^{3+} | Mn^{4+} | Pb^{4+} | |
| 60 | 52 | 84 | |

কোনো পরমাণু ইলেকট্রন গ্রহণ করলে তৈরি হয় অ্যানায়ন। অ্যানায়নের ব্যাসার্ধ সংশ্লিষ্ট পরমাণুর চেয়ে অনেক বেশি। যেমন

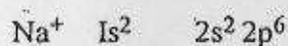
$$r_F = 64 \text{ pm}; \quad r_F^- = 136 \text{ pm}$$

$$r_{Cl} = 99 \text{ pm}; \quad r_{Cl}^- = 181 \text{ pm}$$

$$r_O = 66 \text{ pm}; \quad r_O^{2-} = 176 \text{ pm}$$

ক্যাটায়নের ক্ষেত্রে ব্যাসার্ধ কমে যায় দুটি কারণে—

- (1) কোনো কোনো সময় সর্ববহিঃস্থ কক্ষ সম্পূর্ণ অবলুপ্ত হয়।

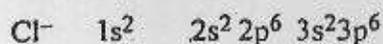
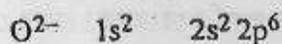


তৃতীয় কক্ষ অবলুপ্ত হয়েছে।

- (2) ইলেকট্রন সংখ্যা কমে যাওয়ায়, ইলেকট্রনের আকর্ষণ ক্ষমতা কমে যায় কিন্তু কেন্দ্রকের আধান একই থাকে। ফলে Z_{eff} বাড়ে, এর ফলে কুলম্বীয় আকর্ষণ বৃদ্ধি পায়।

অনুরূপভাবে অ্যানায়নের ব্যাসার্ধ বাড়ে কারণ —

- (1) অনেক ক্ষেত্রে সম্পূর্ণ কক্ষ বিন্যাস হয় অর্থাৎ বরগ্যাসের ইলেকট্রন বিন্যাস হয়।

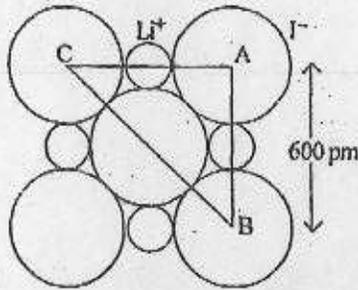


(2) কেন্দ্রকের আধান একই থাকে কিন্তু ইলেকট্রন সংখ্যা অর্থাৎ ইলেকট্রনের আবরণ ক্ষমতা বাড়ে। ফলে Z_{eff} কমে।

আয়নীয় ব্যাসার্ধ নিয়ে আলোচনার সবচেয়ে বড়ো অসুবিধা এটাই যে, কোনো আয়ন আলাদাভাবে পাওয়া যায়না। কেবলমাত্র যৌগেই পাওয়া যায়। দুটি আয়নের মধ্যে দূরত্ব নির্ণয় করা যায় — কিন্তু এতে কোন আয়নের অংশ কতটুকু তা কীভাবে নির্ধারিত হবে? দুটি উপায়ে এটি করা সম্ভব।

ল্যান্ডে (Lande) পদ্ধতি : ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নগুলি নির্দিষ্ট জ্যামিতিক সঙ্জায় জালক গঠন করে। জ্যামিতিক পদ্ধতিতে কেলাস দূরত্বের মান থেকে আয়নীয় ব্যাসার্ধ নির্ণয় করা যায়।

উদাহরণ : LiI কেলাসে I^- আয়নের ব্যাসার্ধ Li^+ আয়নের ব্যাসার্ধের চেয়ে অনেক বেশি। কিছু I^- আয়ন পরস্পরকে স্পর্শ করে থাকে।



R_A = অ্যানায়নের ব্যাসার্ধ

R_C = ক্যাটায়নের ব্যাসার্ধ

BC দূরত্ব = $4 \times r_A$

AC দূরত্ব = $2r_A + 2r_C$

$$\begin{aligned} BC^2 &= AB^2 + AC^2 \\ &= 600^2 + 600^2 \\ &= 72 \times 10^4 \end{aligned}$$

$$\text{বা } BC = \sqrt{72 \times 10^4}$$

$$\therefore R_A = \frac{1}{4} \times \sqrt{72 \times 10^4} = 212$$

অর্থাৎ I^- আয়নের ব্যাসার্ধ = 212 pm

$$R_C = \frac{600 - 2 \times 212}{2} = \frac{176}{2} = 88$$

উদাহরণ :

পটাশিয়াম অয়োডাইড কেলাসে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়ন পরস্পরকে স্পর্শ করে থাকে। এদের কেন্দ্রের মধ্যে দূরত্ব 352 pm। সুতরাং

$$r_{K^+} + r_{I^-} = 352 \text{ pm}$$

$$\text{বা } r_{K^+} = (352 - 212) \text{ pm} = 140 \text{ pm}$$

তবে এই পদ্ধতিতে সব ধরনের আয়নের ব্যাসার্ধ নির্ণয় করা সম্ভব নয়।

পাউলিং পদ্ধতি :

সম-ইলেকট্রন সম্পন্ন (Isoelectronic) আয়নের ব্যাসার্ধ হবে কেন্দ্রকের কার্যকরী আধানের ব্যস্তানুপাতিক।

$$\frac{r_c}{r_a} = \frac{Z_{effa}}{Z_{effc}}$$

উদাহরণ : Na^+ এবং F^- আয়নদুটিতে সমসংখ্যক ইলেকট্রন আছে। দুটি আয়নেরই ইলেকট্রন বিন্যাস $1s^2 2s^2 2p^6$ ।

প্রথমেই নির্ধারণ করতে হয় আবরক মাত্রা (Shielding effect)। স্টেটার সূত্র প্রয়োগ করে এই মাত্রা গণনা করা হয়। এক্ষেত্রে এই মাত্রা 4.5। সুতরাং

$$(Z_{eff})_{Na^+} = 11 - 4.5 = 6.5$$

$$(Z_{eff})_{F^-} = 9 - 4.5 = 4.5$$

$$\therefore \frac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \frac{4.5}{6.5} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{আয়ন মধ্যস্থ দূরত্ব} = r_{Na^+} + r_{F^-} = 231 \dots \dots (2)$$

এই দুটি সমীকরণ থেকে সহজেই পাওয়া যায়

$$r_{Na^+} = 95 \text{ pm} ; r_{F^-} = 136 \text{ pm}$$

4.7.2 ব্যাসার্ধ অনুপাত (Radius ratio) R_r

কোনো আয়নীয় কেলাসে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের ব্যাসার্ধের অনুপাতকে বলা হয় ব্যাসার্ধ অনুপাত

$$R_r = \frac{r_c}{r_a}$$

ব্যাসার্ধ অনুপাত থেকে কেলাসের জ্যামিতিক আকার সম্পর্কে ধারণা করা যায়। কোনো ক্যাটায়নের আকার যত বড় হবে তত বেশি সংখ্যক অ্যানায়ন তাকে পরিবৃত্ত করতে পারবে অর্থাৎ তার সবর্গাঙ্ক তত বেশি হবে।

ব্যাসার্ধ অনুপাত ও জ্যামিতিক গঠনের সম্পর্ক

| ব্যাসার্ধ অনুপাত | সবর্গাঙ্ক | জ্যামিতিক আকৃতি |
|------------------|-----------|---------------------------------------|
| 0 — 0.155 | 2 | সরল রৈখিক (Linear) |
| 0.155 — 0.225 | 3 | সামতলিক ত্রিভুজাকার (Trigonal planar) |
| 0.255 — 0.414 | 4 | চতুস্তলকীয় (Tetrahedral) |
| 0.414 — 0.732 | 4 | সামতলিক বর্গ (Square planar) |
| 0.414 — 0.732 | 6 | অষ্টতলকীয় (Octahedral) |
| 0.732 — 1.00 | 8 | Body centred cubic |
| 1 | 12 | ঘনসন্নিবিষ্ট (Close packed) |

উদাহরণ :

(i) NaCl কেলাস

$$R_r = \frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{59}{181} = 0.524$$

উপরের তালিকায় আপনারা দেখতে পাবেন এই ব্যাসার্ধ অনুপাতে দুটি সম্ভাবনা — সামতলিক বর্গ অথবা অষ্টতলকীয়। X-রশ্মি পরীক্ষায় প্রমাণিত কেলাসটি অষ্টতলকীয়।

(ii) CsCl কেলাস

$$R_r = \frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{169}{181} = 0.93$$

সুতরাং এটি হবে body centred cube।

অনুশীলনী - 4

শূন্যস্থান পূর্ণ করুন :

- কোনো মৌলের পারমাণবিক ব্যাসার্ধ _____ ব্যাসার্ধের চেয়ে ছোট কিন্তু _____ ব্যাসার্ধের চেয়ে বড়।
- সমইলেকট্রনীয় ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের মধ্যে _____ টির ব্যাসার্ধ বড়।

4.8 কেন্দ্রকের কার্যকরী আধান (Z_{eff})

কোনো মৌলের কেন্দ্রকের মোট আধান Z থেকে, উপস্থিত ইলেকট্রন সমূহের আবরক ক্ষমতা S বিয়োগ করে কেন্দ্রকের কার্যকরী আধান পাওয়া যায়।

$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

আবরক ক্ষমতা নির্ণয় করা হয় স্লেটার (Slater) নিয়মাবলির সাহায্যে। স্লেটারের নিয়মগুলি হল—

- (1) কোনো পরমাণুর ইলেকট্রনগুলি নিম্নলিখিত ভাবে শ্রেণিবদ্ধ করা হয়। (1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d) (4s 4p) (4d) (4f) (5s 5p) (5d) ইত্যাদি।
- (2) ডানদিকে অবস্থিত কোনো শ্রেণির ইলেকট্রন দ্বারা বাঁদিকে অবস্থিত ইলেকট্রন সমূহ আবরিত হওয়ার মান শূন্য।
- (3) একই শ্রেণিতে অবস্থিত প্রতিটি ইলেকট্রনের আবরক মাত্রা 0.35। কেবল 1s এ অবস্থিত হলে মাত্রা 0.30।
- (4) যদি ইলেকট্রনটি (ns np) তে অবস্থিত হয় তবে তার ঠিক পূর্ববর্তী কক্ষের অর্থাৎ (n-1) কক্ষের প্রতিটি ইলেকট্রনের আবরক মাত্রা হবে 0.85। এর বামে অবস্থিত প্রতিটি ইলেকট্রনের আবরক মাত্রা হবে 1.0।
- (5) যদি মূল ইলেকট্রনটি d বা f কক্ষকে অবস্থিত হয় তবে এর পূর্ববর্তী শ্রেণিগুলির প্রতিটি ইলেকট্রনের জন্য আবরক মাত্রা হবে 1.0।

উদাহরণ - 1 :

নাইট্রোজেন পরমাণুর যোজ্যতা ইলেকট্রনের জন্য Z_{eff}

নাইট্রোজেন পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস ও শ্রেণিবদ্ধতা $\frac{(1s^2)}{n-1} \frac{(2s^2 2p^3)}{n}$

$$\therefore S = 2 \times 0.85 + 4 \times 0.35 = 3.1$$

এখানে লক্ষ্য করুন — সবচেয়ে বাইরের গ্রুপে পাঁচটি ইলেকট্রন থাকলেও যোজ্যতা ইলেকট্রনটি ধরা হয়নি। ঐ গ্রুপের প্রতিটি ইলেকট্রনের আবরক মাত্রা 0.35। এর পূর্ববর্তী কক্ষে দুটি ইলেকট্রন আছে যাদের প্রত্যেকের আবরক মাত্রা 0.85।

$$\therefore Z_{\text{eff}} = Z - S = 7 - 3.1 = 3.9$$

উদাহরণ - 2 :

Zn পরমাণুর (i) যোজ্যতা ইলেকট্রন (ii) 3d ইলেকট্রন এর জন্য Z_{eff} নির্ণয়।

Zn ($Z = 30$) পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস ও শ্রেণিবিন্যাস হবে

$$(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^{10}) (4s^2)$$

(i) 4s এ অবস্থিত যোজ্যতা ইলেকট্রনের জন্য —

| | |
|---|----------------------------|
| 4s কক্ষকের ইলেকট্রনের অবদান | $= 1 \times 0.35 = 0.35$ |
| তৃতীয় কক্ষের ইলেকট্রনগুলির অবদান | $= 18 \times 0.35 = 15.30$ |
| প্রথম ও দ্বিতীয় কক্ষের ইলেকট্রনগুলির অবদান | $= 10 \times 1.0 = 10.00$ |
| \therefore মোট আবরক ক্ষমতা | $= 25.65$ |

$$Z_{\text{eff}} = (Z - S) = 30 - 25.65 = 4.35$$

(ii) 3d ইলেকট্রনের জন্য —

| | |
|---|-----------|
| 4s কক্ষকের অবদান | $= 0$ |
| 3d কক্ষকের একটি বাদে 9টি ইলেকট্রনের অবদান 9×0.35 | $= 3.15$ |
| নিম্নবর্তী সমস্ত কক্ষের 18টি ইলেকট্রনের অবদান 18×1.0 | $= 18$ |
| মোট আবরক মাত্রা | $= 21.15$ |

$$Z_{\text{eff}} = (Z - S) = 30 - 21.15 = 8.85$$

উদাহরণ - 3 :

আয়রন পরমাণুর ক্ষেত্রে (i) 4s যোজ্যতা ইলেকট্রনের জন্য, (ii) 3d-ইলেকট্রনের জন্য, (iii) 3p-ইলেকট্রনের জন্য, (iv) 2p ইলেকট্রনের জন্য (v) 1s ইলেকট্রনের জন্য Z_{eff} নির্ণয়।

আয়রন ($Z = 26$) পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস ও শ্রেণিবিন্যাস হল $(1s^2) (2s^2 2p^6) (3s^2 3p^6) (3d^6) (4s^2)$

(i) 4s- যোজ্যতা ইলেকট্রনের ক্ষেত্রে :

| | |
|--|-----------|
| 4s ইলেকট্রনের জন্য আবরক মাত্রা $= 1 \times 0.35$ | $= 0.35$ |
| ($n - 1$) কক্ষের 14টি ইলেকট্রনের জন্য 14×0.85 | $= 11.90$ |
| ($n - 2$) ও পূর্ববর্তী কক্ষের 10টি ইলেকট্রনের জন্য 10×1.0 | $= 10.00$ |
| মোট আবরক মাত্রা | $= 22.25$ |

$$\therefore Z_{\text{eff}} = Z - S = 26 - 22.25 = 3.75$$

(ii) 3d ইলেকট্রনের ক্ষেত্রে :

| | |
|--|---------|
| 4s কক্ষকের ইলেকট্রনের জন্য | = 0 |
| 3d কক্ষকের পাঁচটি ইলেকট্রনের জন্য 5×0.35 | = 1.75 |
| 3d র নিচের কক্ষকগুলির 18টি ইলেকট্রনের জন্য 18×1 | = 18 |
| <hr/> | |
| মোট আবরক মাত্রা | = 19.75 |

$$\therefore Z_{\text{eff}} = 26 - 19.75 = 6.25$$

(iii) 3p ইলেকট্রনের ক্ষেত্রে :

| | |
|--|---------|
| 3d ও 4s কক্ষকের ইলেকট্রনগুলির জন্য | = 0 |
| 3p যে শ্রেণিতে আছে সেই শ্রেণির 7টি ইলেকট্রনের জন্য 7×0.35 | = 2.45 |
| (n-1) কক্ষের 8টি ইলেকট্রনের জন্য 8×0.85 | = 6.80 |
| (n-2) কক্ষের 2টি ইলেকট্রনের জন্য 2×1.0 | = 2.00 |
| <hr/> | |
| মোট আবরক মাত্রা | = 11.25 |

$$\therefore Z_{\text{eff}} = Z - S = 26 - 11.25 = 14.75$$

(iv) 2p ইলেকট্রনের ক্ষেত্রে : এই শ্রেণির ডান দিকে অবস্থিত শ্রেণিগুলির ইলেকট্রনের কোনো আবরক ক্ষমতা থাকবে না।

| | |
|---|--------|
| (2s-2p) শ্রেণির সাতটি ইলেকট্রনের জন্য 7×0.35 | = 2.45 |
| (n-1) কক্ষ অর্থাৎ 1s শ্রেণির দুটি ইলেকট্রনের জন্য 2×0.85 | = 1.70 |
| <hr/> | |
| মোট আবরক মাত্রা | = 4.15 |

$$\therefore Z_{\text{eff}} = (Z - S) = 26 - 4.15 = 21.85$$

(v) 1s- ইলেকট্রনের ক্ষেত্রে : উচ্চতর অর্থাৎ দ্বিতীয়, তৃতীয় ও চতুর্থ কক্ষের ইলেকট্রনগুলির আবরক ক্ষমতা থাকবে না। 1s কক্ষের সংশ্লিষ্ট ইলেকট্রনটিকে বাদ দিলে থাকে একটিমাত্র ইলেকট্রন যার আবরক মাত্রা হবে 0.30।

$$\therefore Z_{\text{eff}} = (Z - S) = 26 - 0.30 = 25.70$$

অনুশীলনী - 5 :

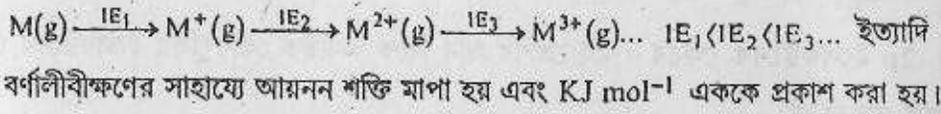
- (1) P ($Z = 15$) পরমাণুর যোজ্যতা ইলেকট্রনের আবরক মাত্রা নির্ণয় করুন।
- (2) Ca ($Z = 20$) পরমাণুর যোজ্যতা ইলেকট্রনের আবরক মাত্রা নির্ণয় করুন।
- (3) Mn ($Z = 25$) এর (i) প্রথম যোজ্যতা ইলেকট্রন ও (ii) 3d ইলেকট্রনের আবরক মাত্রা নির্ণয় করুন।

4.9 আয়নন শক্তি (Ionisation Energy)

বাইরের কোনো উৎস থেকে একটি পরমাণুকে শক্তি দিলে সবচেয়ে বাইরের ইলেকট্রনটি উচ্চতর শক্তি কক্ষে উন্নীত হয়। উপযুক্ত পরিমাণ শক্তি প্রয়োগ করলে এমন হতে পারে যে ইলেকট্রনটি পরমাণু থেকে অপসারিত হল। সর্বনিম্ন যে শক্তি প্রয়োগের ফলে এটি ঘটে সেটিই ঐ পরমাণুর আয়নন শক্তি। অর্থাৎ,

ভূমিস্তরে অবস্থিত কোনো বিচ্ছিন্ন গ্যাসীয় পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষের সবচেয়ে শিথিলভাবে আবদ্ধ ইলেকট্রনটিকে অপসারিত করতে সর্বনিম্ন যে শক্তি প্রয়োজন তাকেই ঐ মৌলের আয়নন শক্তি বলে।

প্রথম ইলেকট্রন অপসারিত করতে যে শক্তি লাগে তাকে বলা হয় প্রথম আয়নন শক্তি। উদ্ভূত ক্যাটায়ন থেকে দ্বিতীয় ইলেকট্রন অপসারণের জন্য প্রয়োজনীয় শক্তিকে বলে দ্বিতীয় আয়নন শক্তি ইত্যাদি।



যে সমস্ত বিষয় আয়নন শক্তিকে প্রভাবিত করে সেগুলি হল —

- পরমাণুর আকার : ছোট পরমাণুতে ইলেকট্রন দৃঢ়ভাবে আবদ্ধ। পরমাণু যত বড় হয় ইলেকট্রনের উপর কেন্দ্রকের আকর্ষণ তত কম হয় — আয়নন শক্তিও তত কম হয়।
- কেন্দ্রকের আধান : আধান যত বেশি হবে, ইলেকট্রনের প্রতি আকর্ষণ তত বেশি হবে — আয়নন শক্তিও তত বেশি হবে।
- মধ্যবর্তী কক্ষগুলির আবরক প্রভাব : আবরক প্রভাব যত বেশি হবে, ইলেকট্রনের প্রতি কেন্দ্রকের আকর্ষণ তত কম হবে - ফলে আয়নন শক্তি কম হবে।

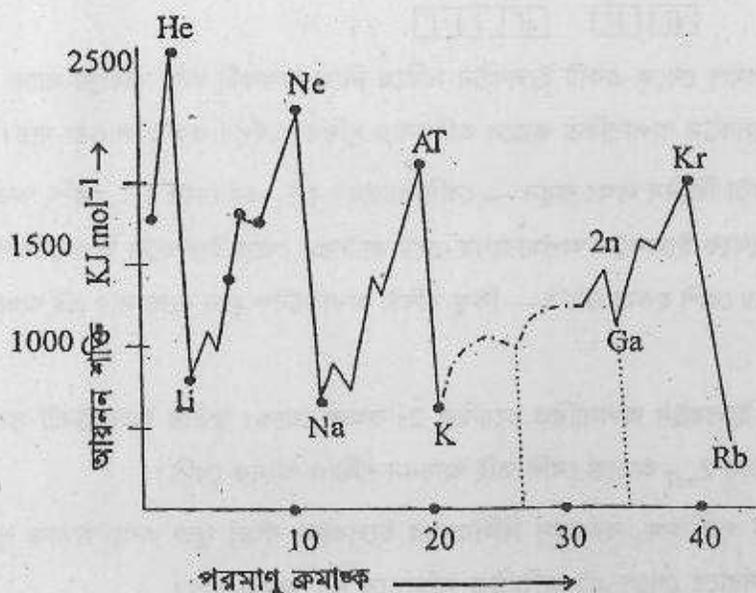
কেন্দ্রকের আধান (Z) ও মধ্যবর্তী কক্ষের আবরক প্রভাব (S) কে একত্রে চিন্তা করে নল্যা যায় কেন্দ্রকের কার্যকরী আধান ($Z_{\text{eff}} = Z - S$) যত বেশি হবে আয়নন শক্তি তত বেশি হবে।

- পরিপূর্ণ বা অর্ধপূর্ণ কক্ষক : আপনারা ইতিমধ্যে জেনেছেন যে পরিপূর্ণ বা অর্ধপূর্ণ কক্ষকের অতিরিক্ত স্থিতি থাকে। সুতরাং এই ধরনের কক্ষক থেকে ইলেকট্রন অপসারণ কঠিন – অর্থাৎ এই ক্ষেত্রে আয়নন শক্তি বেশি। এর উদাহরণ আপনারা পরে পাবেন।
- কক্ষকের প্রকৃতি : অর্থাৎ কক্ষকটি s, p, d না f। f-ইলেকট্রন অপসারণ সবচেয়ে সহজ — s-ইলেকট্রন অপসারণ সবচেয়ে কঠিন। অর্থাৎ আয়নন শক্তির ক্রম s) p) d) f

প্রথম ও দ্বিতীয় শ্রেণির মৌলগুলির আয়নন শক্তি KJmol^{-1} এককে

| | $1E_1$ | $1E_2$ | | $1E_1$ | $1E_2$ | $1E_3$ |
|----|--------|--------|----|--------|--------|--------|
| Li | 520 | 7296 | Be | 899 | 1757 | 14847 |
| Na | 496 | 4563 | Mg | 737 | 1450 | 7731 |
| K | 419 | 3069 | Ca | 590 | 1145 | 4910 |

আয়নন শক্তির পর্যাবৃত্তি



উপরের চিত্রটি লক্ষ্য করলে আপনারা সহজেই বুঝতে পারবেন আয়নন শক্তি কীভাবে পর্যাবৃত্ত হয়। আরও ভালোভাবে বুঝবার জন্য নিচে একটি তালিকা দেওয়া হল।

আয়নন শক্তি KJ mol^{-1}

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| Li | Be | B | C | N | O | F | Ne |
| 530 | 899 | 801 | 1086 | 1403 | 1410 | 1681 | 2080 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 496 | 737 | 577 | 786 | 1012 | 999 | 1255 | 1521 |

এবার Li থেকে Ne পর্যন্ত দ্বিতীয় পর্যায়ের মৌলগুলির প্রথম আয়নন শক্তি লক্ষ্য করুন। আয়নন শক্তি বৃদ্ধি পেয়েছে। কিন্তু এই বৃদ্ধি নিরবচ্ছিন্ন নয়, বেরিলিয়াম এর পর বোরন এর ক্ষেত্রে মান কমে গেছে। অনুরূপ ভাবে অক্সিজেনের ক্ষেত্রে প্রায় বৃদ্ধি হয়নি। একটু চিন্তা করলে আপনারা নিজেরাই বুঝতে পারবেন বোরন এর ক্ষেত্রে মান কেন কমল। Be পরমাণু থেকে যে ইলেকট্রন সরানো হবে সেটি s-ইলেকট্রন। বোরন এর ক্ষেত্রে সেটি p-ইলেকট্রন। আপনারা আগেই জেনেছেন s-ইলেকট্রন অপেক্ষা p-ইলেকট্রন অপসারণ সহজ।

নাইট্রোজেন ও অক্সিজেনের IE_1 প্রায় সমান; ফসফরাসের চেয়ে সালফারের IE_1 কম। দুটিরই কারণ অর্ধপূর্ণ কক্ষকের বাড়তি সুস্থিতি।

| | 1s | 2s | 2p |
|------------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| নাইট্রোজেন | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow\uparrow$ |
| অক্সিজেন | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow\uparrow$ |

নাইট্রোজেন পরমাণু থেকে একটি ইলেকট্রন সরিয়ে নিলে কক্ষকটি আর অর্ধপূর্ণ থাকে না, অন্যদিকে অক্সিজেনের একটি ইলেকট্রন অপসারিত করলে অধিকতর সুস্থিত অর্ধপূর্ণ কক্ষক পাওয়া যায়।

এবার অন্য একটা জিনিস লক্ষ্য করুন — বেরিলিয়ামের IE_1 এর চেয়ে IE_2 বেশি, অত্যন্ত স্বাভাবিক 5 আধানহীন পরমাণু থেকে ইলেকট্রন অপসারণের চেয়ে ক্যাটায়ন থেকে ইলেকট্রন অপসারণ অনেক কঠিন। IE_3 র মান IE_2 র চেয়ে বেশি হওয়া উচিত — কিন্তু বৃদ্ধিটা অস্বাভাবিক মনে হচ্ছে না? এই অস্বাভাবিক বৃদ্ধির দুটি কারণ—

- প্রথম দুটি ইলেকট্রন অপসারিত হয়েছিল 2s কক্ষক থেকে। তৃতীয় ইলেকট্রনটি সরতে হবে 1s কক্ষক থেকে। Z_{eff} অত্যন্ত বেশি তাই আয়নন শক্তিও অনেক বেশি।
- $1s^2$ একটি পূর্ণ কক্ষ, বরগ্যাস হিলিয়ামের ইলেকট্রন সজ্জা যুক্ত এবং অত্যন্ত সুস্থিত। তৃতীয় ইলেকট্রন সরতে গেলে এই অতিরিক্ত সুস্থিতিকে নষ্ট করতে হবে।

কোন শ্রেণির ক্ষেত্রে উপর থেকে নিচে নামলে আয়নন শক্তি হ্রাস পায়। ত্রয়োদশ শ্রেণির মৌলগুলির আয়নন শক্তি লক্ষ্য করুন।

| | IE_1 KJmol^{-1} |
|----|----------------------------|
| B | 801 |
| Al | 577 |
| Ga | 579 |
| In | 558 |
| Tl | 589 |

বোরন থেকে অ্যালুমিনিয়ামে আয়নন শক্তি প্রত্যাশামত হ্রাস পেয়েছে। কিন্তু অ্যালুমিনিয়াম থেকে গ্যালিয়ামে আয়নন শক্তি কমেনি, অতি সামান্য বেড়েছে। এর কারণ মাঝখানের দশটি d ব্লক মৌল। গ্যালিয়ামের পারমাণবিক ব্যাসার্ধ যতটা বাড়া উচিত ছিল ততটা বাড়েনি, তাই আয়নন শক্তির প্রত্যাশিত হ্রাস ঘটেনি। পরবর্তী মৌল দুটির ক্ষেত্রেও যে আয়নন শক্তি প্রায় একই থেকে গেছে তাও ঐ অন্তর্বর্তী d ও f ব্লক মৌলগুলির জন্য।

আপনারা এতক্ষণ আয়নন শক্তির পর্যাবৃত্তি সম্পর্কে জানলেন। এবার জানবেন তার প্রয়োগ।

(1) আয়নন শক্তি যত কম হবে, মৌলটি তত সহজে ক্যাটায়নে পরিণত হবে। অর্থাৎ আয়নন শক্তি কম হলে ধাতব ধর্ম বেশি হবে। আয়নন শক্তি বেশি হলে ক্যাটায়ন তৈরি কঠিন হবে অর্থাৎ অধাতব ধর্ম বেশি হবে।

(2) কোন মৌলের বিভিন্ন আয়নন শক্তির মান জানা থাকলে মৌলটির সম্ভাব্য জারণ স্তর এবং তাদের তুলনামূলক সূচ্ছিত্তি সম্পর্কে ধারণা করা যায়।

উদাহরণ - (ক)

| | IE_1 | IE_2 | KJmol^{-1} |
|----|--------|--------|---------------------|
| Li | 520 | 7296 | |

এখানে IE_2 র মান অত্যন্ত বেশি। অতএব দ্বিতীয় ইলেকট্রন অপসারণ সম্ভব নয়। সুতরাং লিথিয়ামের একটিই জারণ স্তর সম্ভব, (+)1।

উদাহরণ - (খ)

| | IE_1 | IE_2 | IE_3 | KJmol^{-1} |
|----|--------|--------|--------|---------------------|
| Ca | 590 | 1145 | 4910 | |

এখানে IE_3 অত্যন্ত বেশি। সুতরাং +3 জারণ স্তর থাকবে না। IE_1 এবং IE_2 র মান এবং (IE_1+IE_2) বেশ কম। সুতরাং দুটি ইলেকট্রন অপসারণ করা সম্ভব। +2 জারণ স্তর থাকবে। প্রশ্ন হল +1 জারণ স্তর থাকবে কিনা। অভিজ্ঞতা থেকে দেখা গিয়েছে যে পরপর দুটি আয়নন শক্তির মানের পার্থক্য যদি কম হয় তাহলে নিম্নতর জারণ স্তরটির অস্তিত্ব থাকে না। বর্ণ-হেবার চক্র থেকে দেখান সম্ভব যে অতিরিক্ত জালক শক্তি (Lattice energy) আয়নন শক্তির পার্থক্যের চেয়ে অনেক বেশি হয়, তাই উচ্চতর যোজ্যতার কেলাস অধিকতর সুস্থিত হয়। অর্থাৎ ক্যালসিয়ামের একটিই জারণ স্তর সম্ভব, +2।

উদাহরণ (গ)

| | IE_1 | IE_2 | IE_3 | IE_4 | IE_5 |
|----|--------|--------|--------|--------|----------|
| Sn | 707 | 1409 | 2943 | 3841 | খুব বেশি |

- (1) $(IE_1 + IE_2 + IE_3 + IE_4)$ এর মান খুব বেশি নয় — কিন্তু IE_5 অত্যন্ত বেশি। সুতরাং সর্বোচ্চ জারণ সংখ্যা হবে +4।
- (2) IE_3 এবং IE_4 এর পার্থক্য কম। \therefore +3 জারণ স্তর হবে না।
- (3) (IE_1+IE_2) র মান কম — তুলনায় IE_3 অনেক বেশি।
 \therefore +2 জারণ স্তর হবে।
- (4) IE_1 এবং IE_2 র পার্থক্য কম। \therefore +1 জারণ স্তর হবে না।
- (5) (IE_1+IE_2) র চেয়ে $(IE_1+IE_2+IE_3+IE_4)$ এর মান যতখানি বেশি তার চেয়ে অনেক বেশি শক্তি পাওয়া যাবে অতিরিক্ত জালক শক্তি থেকে। সুতরাং +2 থেকে +4 জারণ স্তর বেশি সুস্থিত হবে। অর্থাৎ Sn(II) জারণ স্তর হবে বিজারণ ধর্মী।

উদাহরণ (ঘ)

| | IE_1 | IE_2 | IE_3 | IE_4 | IE_5 KJmol ⁻¹ |
|----|--------|--------|--------|--------|----------------------------|
| Pb | 715 | 1447 | 3087 | 4081 | অত্যন্ত বেশি |

টিনের উদাহরণের সঙ্গে মিলিয়ে আপনারা সহজেই অনুধাবন করতে পারবেন যে এখানেও +2 এবং +4 দুটি জারণ স্তর সম্ভব।

টিনের তুলনায় লেডের আয়নন শক্তিগুলি কম হওয়া উচিত ছিল কিন্তু প্রকৃতপক্ষে প্রতিস্কেত্রেই সামান্য

বেশি; IE_3 এবং IE_4 প্রত্যাশার তুলনায় যথেষ্ট বেশি। এর ফলে (IE_1+IE_2) এবং $(IE_1+IE_2+IE_3+IE_4)$ এর পার্থক্য এতটাই বেশি হয় যে বাড়তি জ্বালক শক্তি তা পূরণ করতে পারে না। ফলে $Pb(II)$ জারণ স্তর অধিকতর সুস্থিত হয়। অর্থাৎ $Pb(IV)$ জারণ স্তর হয় জারকধর্মী।

(3) বিজারণ ক্ষমতা :

বিজারক নিজে জারিত হয় অর্থাৎ ইলেকট্রন বর্জন করে। সুতরাং কোন মৌল যত সহজে ইলেকট্রন বর্জন করতে পারবে তার বিজারণ ক্ষমতা তত বেশি হবে। অর্থাৎ আয়নন শক্তি যত কম হবে। বিজারণ ক্ষমতা তত বেশি হবে। ক্ষার ধাতুগুলির আয়নন শক্তি খুব কম, তাই এরা তীব্র বিজারক।

অনুশীলনী - 6

- (1) দ্বিতীয় পর্যায়ের মৌলগুলির প্রথম আয়নন শক্তির পর্যাবৃত্তি আলোচনা করুন।
- (2) নাইট্রোজেনের চেয়ে অক্সিজেনের প্রথম আয়নন শক্তি কম কিন্তু দ্বিতীয় আয়নন শক্তি বেশি হয় কেন?
- (3) বোরনের তুলনায় কার্বনের IE_1 বেশি কিন্তু IE_2 কম — আলোচনা করুন।
- (4) সঠিক উত্তর নির্বাচন করুন :

(ক) লিথিয়ামের প্রথম আয়নন শক্তি

(a) Beর চেয়ে বেশি, (b) Beর চেয়ে কম, (c) সোডিয়ামের সমান, (d) F এর সমান।

(খ) কোনো শ্রেণিতে উপর থেকে নিচে নামলে IE কমে — কারণ

(a) ঘনত্ব বাড়ে, (b) পরমাণুর আয়তন বাড়ে, (c) অপরা তড়িৎধর্মিতা কমে, (d) সক্রিয়তা কমে।

(গ) কোন ইলেকট্রন বিন্যাসটির ক্ষেত্রে IE_1 এর মান সর্বনিম্ন?

(a) $1s^2 2s^2 2p^6$ (b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (c) $1s^2 2s^2 2p^5$ (d) $1s^2 2s^2 2p^3$

(ঘ) কোন ইলেকট্রন বিন্যাসটির ক্ষেত্রে IE_2 এবং IE_3 র পার্থক্য খুব বেশি হবে?

(a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
(d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

(৩) নিম্নের কোন জাতীয় মৌলের আয়নন শক্তি খুব কম

(a) হ্যালোজেন, (b) বরগ্যাস, (c) দ্বারীয় মৃত্তিকা ধাতু, (d) দ্বার ধাতু।

(5) নিচের মৌলগুলিকে ক্রমবর্ধমান আয়নন শক্তি অনুযায়ী সাজান।

(ক) Mg, Al, Si, Na

(খ) C, P, Li, O, Cs

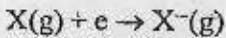
(6) শূন্যস্থান পূর্ণ করুন।

(ক) Al এর তৃতীয় আয়নন শক্তি দ্বিতীয় আয়নন শক্তি অপেক্ষা _____।

(খ) দ্বিতীয় পর্যায়ে Li থেকে F পর্যন্ত আয়নন শক্তির _____ হয়।

4.10 ইলেকট্রন আসক্তি (Electron Affinity)

ভূমি স্তরে অবস্থিত কোনো একক গ্যাসীয় পরমাণুর সঙ্গে একটি ইলেকট্রন যোগ করে অ্যানায়ন উৎপন্ন করলে যে শক্তি নির্গত হয় তাকে ঐ মৌলের ইলেকট্রন আসক্তি বলে।



ইলেকট্রন আসক্তি সাধারণত KJmol^{-1} বা eV এককে প্রকাশিত হয়। সাধারণত একটি ইলেকট্রন যুক্ত হয় — তবে দুটি ইলেকট্রনও যুক্ত হতে পারে। সেক্ষেত্রে EA_1 , EA_2 লিখতে হবে। কোনো একটি বিক্রিয়া যদি তাপোৎপাদক হয়, তাপগতিবিদ্যার নিয়মানুসারে ঋণাত্মক চিহ্ন দিয়ে প্রকাশ করা হয়। কিন্তু ইলেকট্রন আসক্তি সাধারণতঃ ধনাত্মক চিহ্নের সাহায্যে প্রকাশ করে। অবশ্য ঋণাত্মক ইলেকট্রন আসক্তিও আছে। এই মান ঋণাত্মক হলে বুঝতে হবে মৌল বা আয়নটি ইলেকট্রন গ্রহণ করতে ইচ্ছুক নয়।

অন্যান্য পর্যাবৃত্ত ধর্মের মতো ইলেকট্রন আসক্তি কিন্তু সরাসরি নির্ণয় করা যায় না। বর্ণ হেবার চক্রের সাহায্যে পরোক্ষভাবে নির্ণয় করতে হয়।

নিম্নলিখিত ধর্গাবলী ইলেকট্রন আসক্তির মানকে প্রভাবিত করে।

(1) পরমাণুর আকার : পরমাণুটি যত ছোট হবে, ইলেকট্রন আসক্তি তত বেশি হবে।

(2) নিউক্লিয়াসের আধান : যত বেশি হবে ইলেকট্রন আসক্তি তত বেশি হবে।

(3) নিম্নস্তরের ইলেকট্রনের আবরক ক্ষমতা : যত কম হবে ইলেকট্রন আসক্তি তত বেশি হবে।

(2) এবং (3) একত্র করে বলা যায় Z_{eff} যত বেশি হবে ইলেকট্রন আসক্তির মান তত বেশি হবে।

(4) কক্ষকের প্রকৃতি : ইলেকট্রন আসক্তির ক্রম $s > p > d > f$ ।

ইলেকট্রন আসক্তির পর্যাবৃত্তি

- (1) ইলেকট্রন আসক্তির মানের সঙ্গে আয়নন শক্তির কিছু সাদৃশ্য দেখা যায়। যে সব মৌলের আয়নন শক্তি খুব বেশি তাদের ইলেকট্রন আসক্তিও বেশি হয়। যেমন – হ্যালোজেন সমূহ।
- (2) কোনো পর্যায়ে বাঁ দিক থেকে ডানদিকে গেলে ইলেকট্রন আসক্তি বৃদ্ধি পায়। তবে p^2 বিন্যাসের ক্ষেত্রে ইলেকট্রন আসক্তি অত্যন্ত বেশি।

দ্বিতীয় ও তৃতীয় পর্যায়ের মৌলগুলির ইলেকট্রন আসক্তি (KJmol^{-1})

| | | | | | | |
|------|-------|----|-----|-------|-----|-------|
| Li | Be | B | C | N | O | F |
| 59.8 | -48.2 | 23 | 122 | -6.75 | 120 | 320 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| 53 | -38.6 | 44 | 120 | 74 | 200 | 348.7 |

- (3) কোনো শ্রেণির ক্ষেত্রে উপর থেকে নিচের দিকে গেলে ইলেকট্রন আসক্তি হ্রাস পায় তবে তৃতীয় পর্যায়ের ক্ষেত্রে প্রায় একই থাকে অথবা বৃদ্ধি পায়। যেমন – ফ্লুরিনের চেয়ে ক্লোরিনের ইলেকট্রন আসক্তি বেশি। এর কারণ অবশ্যই ফ্লুরিনের ক্ষুদ্র আকার যে সমস্ত কক্ষক সরাসরি যুক্ত নয় সেগুলি তীব্রভাবে বিকর্ষণ করে। ফলে ইলেকট্রন যোগ করার অসুবিধা হয়।

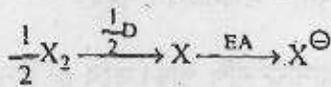
এছাড়া আরও কয়েকটি উল্লেখযোগ্য বিষয় —

- বরগ্যাসগুলির ইলেকট্রন আসক্তি ঋণাত্মক – অর্থাৎ তারা ইলেকট্রন গ্রহণে আগ্রহী নয়।
- Be, Mg, N প্রভৃতির ইলেকট্রন আসক্তি ঋণাত্মক। Be ও Mgর ক্ষেত্রে পূর্ণ কক্ষক এবং N এর ক্ষেত্রে অর্ধপূর্ণ কক্ষক এর জন্য এরূপ ঘটে।

ইলেকট্রন আসক্তি ও জারণ ক্ষমতা

জারক নিজে বিজারিত হয় অর্থাৎ ইলেকট্রন গ্রহণ করে। যে সব মৌলের ইলেকট্রন আসক্তি বেশি তারা সহজেই ইলেকট্রন গ্রহণ করে। তাহলে ইলেকট্রন আসক্তি বাড়লে – জারণ ক্ষমতা বাড়বে।

এবার আপনারা হ্যালোজেনগুলির কথা চিন্তা করুন। ক্লোরিনের ইলেকট্রন আসক্তি ফ্লুরিনের চেয়ে বেশি। তাহলে ক্লোরিনের জারণ ক্ষমতা ফ্লুরিনের জারণ ক্ষমতার চেয়ে বেশি হওয়া উচিত। কিন্তু আপনারা জানেন যে হ্যালোজেনগুলির মধ্যে তীব্রতম জারক হল ফ্লুরিন। এর কারণ জারণ প্রক্রিয়ার দুটি অংশ – মৌলের বিয়োজন ও ইলেকট্রন আসক্তি।

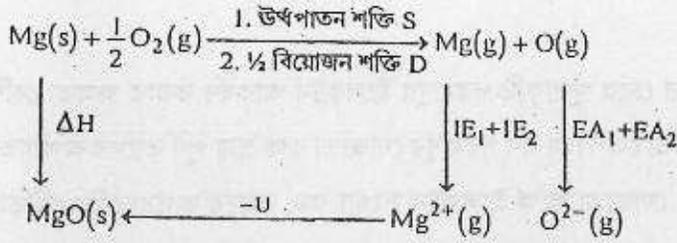


D অর্থাৎ বিয়োজন শক্তি গৃহীত হয়, EA নির্গত হয়। ফ্লুরিনের EA কম আবার Dও কম। ফলে মোট নির্গত শক্তির পরিমাণ ফ্লুরিনের ক্ষেত্রেই বেশি। তাই ফ্লুরিন তীব্রতর জারক। ফ্লুরিনের বিয়োজন শক্তি কম হওয়ার দুটি কারণ —

- F পরমাণুর ব্যাসার্ধ কম। F — F দূরত্ব মাত্র 148 pm। কাজেই আন্তঃকেন্দ্রিক বিকর্ষণ বলের পরিমাণ এত বেশি যে F — F বন্ধনী দুর্বল হয়ে যায়।
- Cl, Br, I ইত্যাদির ক্ষেত্রে p-d সঙ্করায়নের ফলে ঐ মৌলগুলির সুস্থিতি বৃদ্ধি পায়। ফ্লুরিনের d-কক্ষক না থাকায় ঐ সঙ্করায়ন সম্ভব হয় না।

একের বেশি আধান যুক্ত অ্যানায়ন

কোনো পরমাণু একটি ইলেকট্রন গ্রহণ করলে শক্তি নির্গত হয়। এই অ্যানায়ন যদি অন্য একটি ইলেকট্রন গ্রহণ করতে চায় তাহলে এই দ্বিতীয় ইলেকট্রনটি তীব্র বিকর্ষণ অনুভব করবে। অর্থাৎ দ্বিতীয় ইলেকট্রন গ্রহণের ক্ষেত্রে তাপ শোষণ হবে; ইলেকট্রন আসক্তি হবে ধনাত্মক। তাহলে এত অক্সাইড গঠিত হয় কীভাবে? MgOর গঠন সংক্রান্ত একটি বর্ণ-হেবার চক্র (Born-Haber Cycle) আলোচনা করলে আপনারা বুঝতে সক্ষম হবেন।



বিক্রিয়াতাপ $\Delta H = S + \frac{1}{2}D + (EA_1 + EA_2) + (IE_1 + IE_2) - U$ । জালক শক্তি (Lattice energy) U এর মান এত বেশি যে ΔH ঋণাত্মক হয় — অর্থাৎ বিক্রিয়াটি তাপোৎপাদী হয়। এই কারণে দ্বিতীয় ইলেকট্রন আসক্তির মান ধনাত্মক হলেও অক্সাইড কেলাস গঠনে অসুবিধা হয় না।

অনুশীলনী - 7

(1) নিচের উক্তিগুলি শূন্য না অশূন্য বলুন।

- (i) দ্বিতীয় ইলেকট্রন আসক্তির মান সব সময় ধনাত্মক।
- (ii) হ্যালোজেনগুলির মধ্যে ফ্লুরিনের ইলেকট্রন আসক্তি সর্বাধিক।

(2) শূন্য উত্তরটি নির্বাচন করুন।

- (i) কোন মৌলটির ইলেকট্রন আসক্তি শূন্য?
 - (a) অক্সিজেন (b) ফ্লুরিন (c) নাইট্রোজেন (d) নিওন
- (ii) কোন মৌলটির ইলেকট্রন আসক্তি সর্বাধিক?
 - (a) নাইট্রোজেন (b) অক্সিজেন (c) ক্লোরিন (d) ফ্লুরিন

4.11 অপরাতড়িৎধর্মিতা (Electronegativity)

অপরাতড়িৎধর্মিতা পরমাণুর নিজস্ব ধর্ম নয়। 1931 সালে পাউলিং (Linus Pauling) অপরাতড়িৎধর্মিতার সংজ্ঞা দেন — ‘কোন যৌগে সমযোজী বন্ধন সৃষ্টিকারী ইলেকট্রন জোড়কে নিজের দিকে টেনে নেবার ক্ষমতা’।

এর অর্থ এই যে — দুটি ভিন্ন পরমাণুর মধ্যে কোনো সমযোজী বন্ধন গঠিত হলে — ইলেকট্রন জোড়টি ঠিক মাঝখানে থাকবে না, যে পরমাণুর অপরাতড়িৎধর্মিতা বেশি তার দিকে ইলেকট্রন ঘনত্ব বেশি হবে এবং সেই পরমাণুটি δ^- আধান যুক্ত ও অন্য পরমাণুটি δ^+ আধানযুক্ত হবে। অর্থাৎ কেবলমাত্র দুটি একই পরমাণুর মধ্যেই পূর্ণ সমযোজী বন্ধন সম্ভব। দুটি অসম পরমাণুর মধ্যে সমযোজী বন্ধন হলে তার কিছুটা আয়নীয় ধর্ম থাকবে। পাউলিং এবং অন্যান্য বিজ্ঞানীরা এই আয়নীয় ধর্মকে দুটি পরমাণুর অপরাতড়িৎধর্মিতার সংশ্লে

সংশ্লিষ্ট করার প্রয়াসী হন।

সাধারণত বৃহদাকৃতি পরমাণুর চেয়ে ক্ষুদ্রাকৃতি পরমাণুর ইলেকট্রন আকর্ষণ করার ক্ষমতা বেশি। সুতরাং ক্ষুদ্র পরমাণুগুলির অপরাতড়িৎধর্মিতা বেশি। যে সব পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষ প্রায় পূর্ণ তাদের অপরাতড়িৎধর্মিতা বেশি। পক্ষান্তরে যে সব পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষে ইলেকট্রন সংখ্যা কম, তাদের অপরাতড়িৎধর্মিতাও কম।

অপরাতড়িৎধর্মিতা এবং ইলেকট্রন আসক্তি দুটি ধর্মই ইলেকট্রন আকর্ষণ করার ক্ষমতা বোঝায়; কিন্তু দুই এর মধ্যে পার্থক্য আছে। ইলেকট্রন আসক্তি 'বিচ্ছিন্ন' মৌলের ধর্ম এর নির্দিষ্ট মান আছে – যা যন্ত্রের সাহায্যে মাপা যায়। অপরাতড়িৎধর্মিতা যৌগে অবস্থিত মৌলের ধর্ম প্রকৃতপক্ষে একটি ধারণা (concept)। এর নির্দিষ্ট মান হয়না নিজেদের চিন্তার সুবিধার জন্য মান আরোপ করা হয়।

অপরাতড়িৎধর্মিতা কোনো যন্ত্র দিয়ে মাপা যাবে না। কোনো পরমাণুর ইলেকট্রন আকর্ষণ ক্ষমতাও যে সব সময় একই হবে তাও ঠিক নয়; অনেক সময়ই পরমাণুটির কাছাকাছি অন্য কোনো ধরনের পরমাণু আছে তার উপর অপরাতড়িৎধর্মিতার মান নির্ভর করে। কাজেই অপরাতড়িৎধর্মিতার কোনো স্কেল তৈরি সহজসাধ্য নয়। বিভিন্ন প্রয়াসের মধ্যে উল্লেখযোগ্য কয়েকটি আলোচিত হল।

পাউলিং স্কেল

ধরা যাক A ও B দুটি মৌলের মধ্যে কোনো সমযোজী বন্ধন তৈরি হয়েছে। A ও B দুটি অসম মৌল। এদের অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্য আছে। সুতরাং বন্ধনীটি সম্পূর্ণভাবে সমযোজী নয়, কিছুটা আয়নীয় অংশও আছে। এর ফলে বন্ধনীশক্তির পরিমাণ পুরোপুরি সমযোজী বন্ধনশক্তির চেয়ে বেশি হয়। এই পার্থক্যকে বলা যাক Δ । তাহলে —

$$\Delta = E_{A-B} - E_{100\% \text{ সমযোজী } A-B}$$

E_{A-B} বাস্তব পরীক্ষায় পাওয়া যায়। পাউলিং প্রস্তাব করলেন

$$E_{A-A} \text{ এবং } E_{B-B} \text{ র জ্যামিতিক মধ্যমাই } E_{100\% \text{ সমযোজী } A-B}$$

$$E_{100\% \text{ সমযোজী } A-B} = \sqrt{E_{A-A} \times E_{B-B}}$$

E_{A-A} এবং E_{B-B} বাস্তব পরীক্ষায় নির্ণয় করা যায়।

$$\therefore \Delta = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} \times E_{B-B}}$$

পাউলিং আরও প্রস্তাব করলেন Δ র মান ও মৌলদুটির অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্যের মধ্যে সম্পর্ক হবে —

$$X_A - X_B = 0.208\sqrt{\Delta}$$

যদি Δ র মান K.Cal mol^{-1} এককে প্রকাশিত হয়।

$$X_A - X_B = 0.102\sqrt{\Delta}$$

যদি Δ -র মান KJ mol^{-1} এককে প্রকাশিত হয়।

পাউলিং অনেকগুলি বন্ধনীর ক্ষেত্রে $0.208\sqrt{\Delta}$ নির্ণয় করলেন। নিচের তালিকায় ঐ ফল SI এককে পরিবর্তিত করে দেখান হল।

| বন্ধনী | $\Delta \text{ KJmol}^{-1}$ | $0.102 \sqrt{\Delta}$ | |
|--------|-----------------------------|-----------------------|------------------------------|
| C - H | 24.3 | 0.50 | অর্থাৎ $X_C - X_H = 0.50$ |
| H - Cl | 102.3 | 1.02 | অর্থাৎ $X_{Cl} - X_H = 1.02$ |
| N - H | 105.9 | 1.04 | অর্থাৎ $X_N - X_H = 1.04$ |

এইভাবে অপরাতিভিৎধর্মিতার পার্থক্য পাওয়া গেল। প্রত্যেক মৌলের একটা নির্দিষ্ট মান স্থির করার জন্য পাউলিং হাইড্রোজেনের মান ধরলেন শূন্য ($X_H = 0$)। তাহলে C, Cl এবং N এর অপরাতিভিৎধর্মিতা হবে যথাক্রমে 0.50, 1.02 ও 1.04। কিন্তু এমন অনেক মৌল আছে যাদের অপরাতিভিৎধর্মিতা হাইড্রোজেনের চেয়ে কম। তাহলে ঐ সমস্ত মৌলের অপরাতিভিৎধর্মিতা হবে ঋণাত্মক। সমস্ত মানই যাতে ধনাত্মক হয় সেই উদ্দেশ্যে পাউলিং প্রত্যেক মানের সঙ্গে 2.05 যোগ করলেন।

পাউলিং নির্ধারিত কয়েকটি মান নিচে দেওয়া হল।

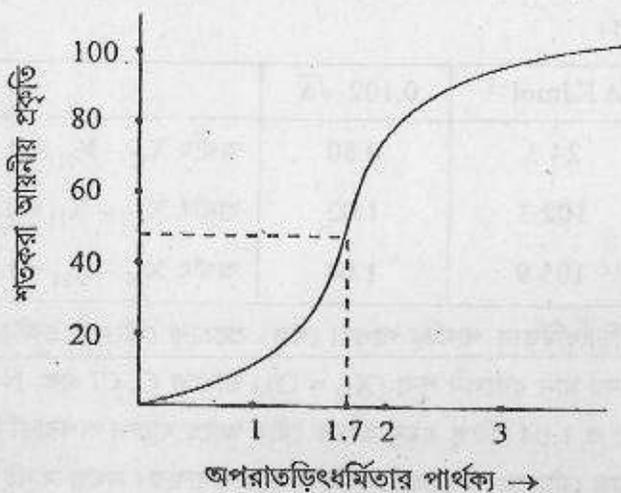
| | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | | | H |
| | | | | | | 2.1 |
| Li | Be | B | C | N | O | F |
| 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 |
| Na | | | | | | Cl |
| 0.9 | | | | | | 3.0 |
| K | | | | | | Br |
| 0.8 | | | | | | 2.8 |
| Rb | | | | | | I |
| 0.8 | | | | | | 2.5 |

অপরাতিভিৎধর্মিতা ও আয়নীয় প্রকৃতির সম্পর্ক

দুটি মৌলের অপরাতিভিৎধর্মিতা যদি সমান হয় তাহলে তাদের বন্ধনী হবে পুরোপুরি সমযোজী।

অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্য যদি খুব বেশি হয় তাহলে তাদের মধ্যে বন্ধনী হবে আয়নীয়। মাঝামাঝি পার্থক্য থাকলে যে বন্ধনী হয় তার মধ্যে সমযোজী এবং আয়নীয় দুই প্রকৃতিই থাকে।

দ্বিমেরু ডামকের মান নির্ণয় করে জানা গেছে যে HI যৌগটি 4%, HBr 11%, HCl 19% এবং HF 45% আয়নীয়। অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্য এবং শতকরা আয়নীয় প্রকৃতির সম্পর্ক নিচের লেখচিত্রটি থেকে পাওয়া যায়।



উপরের চিত্র দেখে আপনারা বুঝতে পারবেন অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্য সমান হলে যৌগটির সমযোজী এবং আয়নীয় প্রকৃতি সমান। অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্য 1.7 এর বেশি হলে যৌগটি 50% এর বেশি আয়নীয় বা মূলত আয়নীয় : আমরা সাধারণভাবে বলি যৌগটি আয়নীয়। অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্য 1.7 এর চেয়ে কম হলে যৌগটি 'মূলত সমযোজী' বা সাধারণ ভাষায় সমযোজী।

মুলিকেন স্কেল (Mulliken Scale)

1934 সালে মুলিকেন অপরাতড়িৎধর্মিতা নির্ণয়ের একটি অন্য পদ্ধতি প্রস্তাব করেন। এই পদ্ধতিতে আয়নন শক্তি এবং ইলেকট্রন আসক্তি থেকে অপরাতড়িৎধর্মিতা নির্ণয় করা হয়।

মনে করুন A এবং B দুটি ভিন্ন পরমাণু। যদি $\overset{\circ}{A}$ এবং $\overset{\circ}{B}$ গঠিত হয় তবে শক্তির পরিবর্তন হবে $I_A - E_B$ আর যদি $\overset{\circ}{A}$ ও $\overset{\circ}{B}$ গঠিত হয় তবে শক্তির পরিবর্তন হবে $I_B - E_A$ । I আয়নন শক্তি এবং E ইলেকট্রন আসক্তি বোঝায়।

যদি ধরে নেওয়া হয়, প্রকৃতপক্ষে $\overset{\circ}{A}$ ও $\overset{\circ}{B}$ হয় তা হলে,

$$I_A - E_B < I_B - E_A$$

$$\text{বা } I_A + E_A < I_B + E_B$$

মূলিকেন প্রভাব করলেন আয়নন শক্তি এবং ইলেকট্রন আসক্তির গড়ই হবে অপরাতড়িৎধর্মিতা (X_M)।

$$X_M = \frac{I + E}{2}$$

মূলিকেন I এবং E এর মান ইলেকট্রন ভোল্টে ব্যবহার করেছিলেন। এর ফলে যে মান পাওয়া গিয়েছিল তা পাউলিং মানের 2.8 গুণ। I এবং E যদি KJmol^{-1} এ প্রকাশিত হয় তবে

$$X_M = \frac{I + E}{2 \times 2.8 \times 96.48} \quad | \quad \text{lev} = 96.48 \text{ KJmol}^{-1}$$

$$\text{বা } X_M = \frac{I + E}{540}$$

মূলিকেন পদ্ধতির সুবিধা : এই পদ্ধতিতে কোনো মৌলের ভিন্ন ভিন্ন জারণ স্তরের অপরাতড়িৎধর্মিতা নির্ণয় সম্ভব।

মূলিকেন পদ্ধতির সীমাবদ্ধতা : বেশির ভাগ ক্ষেত্রেই মৌলের ইলেকট্রন আসক্তি সঠিকভাবে জানা যায় না।

অ্যালরেড-রোশো স্কেল (Allred-Rochow scale)

1958 সালে অ্যালরেড এবং রোশো অপরাতড়িৎধর্মিতাকে একটি অন্য দিক থেকে দেখেন। তাদের মতে নিউক্লিয়াস থেকে পরমাণুর সমযোজী ব্যাসার্ধের সমান দূরত্বে অবস্থিত ইলেকট্রনের প্রতি নিউক্লিয়াসের আকর্ষণ বলই অপরাতড়িৎধর্মিতা। ওই আকর্ষণ বল F এর মান নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে পাওয়া যায়।

$$F = \frac{e^2 \cdot Z_{\text{eff}}}{r^2} \quad \left| \begin{array}{l} e = \text{ইলেকট্রনের আধান} \\ r = \text{সমযোজী ব্যাসার্ধ} \end{array} \right.$$

Z_{eff} গণনা করা হয় স্লেটার নীতির সাহায্যে। এই বলকে পাউলিং অপরাতড়িৎধর্মিতার সঙ্গে মেলানোর জন্য প্রাপ্ত মান এর সঙ্গে 0.744 যোগ করা হয়। r এর মান পিকোমিটারে হলে

$$X_{AR} = \frac{0.359 \cdot Z_{\text{eff}}}{r^2} + 0.744$$

উদাহরণ : ব্রোমিন পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস ও শ্রেণিবদ্ধতা

$$\frac{(1s^2)(2s^2 2p^6)}{(n-2) \text{ কক্ষ বা নিচে}} \quad \frac{(3s^2 3p^6)(3d^{10})}{(n-1) \text{ কক্ষ}} \quad \frac{(4s^2 4p^5)}{n \text{ কক্ষ}}$$

$$S (\text{আবরক প্রভাব}) = 10 \times 1 + 18 \times 0.85 + 7 \times 0.35$$

$$= 27.75$$

এখানে লক্ষ্য করুন — সর্ববহিঃস্থ শ্রেণির সবকটি ইলেকট্রনই বিবেচিত হয়েছে।

$$Z_{\text{eff}} = Z - S = 35 - 27.75 = 7.25$$

$$X_{\text{AR}} = \frac{3590 \times 7.25}{114} + 0.744$$

$$= 2.747$$

ব্রোমিন পরমাণুর
সমযোজী ব্যাসার্ধ .114 pm

গ্রুপ-অপরাতড়িৎধর্মিতা

CH₃I যৌগে I পরমাণু ধনাত্মক আধানযুক্ত, কিন্তু CF₃I যৌগে আরোডিন পরমাণু ধনাত্মক আধান যুক্ত। অথচ দুটি ক্ষেত্রেই আরোডিন পরমাণু কার্বনের সঙ্গে যুক্ত। সুতরাং কার্বনের কথা না ভেবে আমরা যদি -CH₃ বা -CF₃ গ্রুপের কথা চিন্তা করি তাহলে বলা যায়, আরোডিন পরমাণুর অপরাতড়িৎধর্মিতা -CH₃র তুলনায় বেশি কিন্তু -CF₃র তুলনায় কম। এই কারণে পৃথকভাবে পরমাণুর কথা না ভেবে একটি গ্রুপের অপরাতড়িৎধর্মিতা হিসাবে প্রকাশ করলে সুবিধা হয়। একে বলা হয় —

গ্রুপ অপরাতড়িৎধর্মিতা। কয়েকটি মান দেওয়া হল —

| | | | |
|-------------------|-----|--------------------------------|-----|
| -CH ₃ | 2.3 | -COOH | 2.8 |
| -CF ₃ | 3.3 | -NO ₂ | 3.4 |
| -CCl ₃ | 3.0 | -C ₆ H ₅ | 3.0 |

অপরাতড়িৎধর্মিতার পর্যাবৃত্তি

কোন পর্যায়ে বাঁদিকে থেকে ডানদিকে গেলে অপরাতড়িৎধর্মিতা বাড়ে। কোনো শ্রেণিতে উপর থেকে নিচে নামলে অপরাতড়িৎধর্মিতা কমে।

অনুশীলনী - 8

(1) নিচের উক্তিগুলি শূন্য না অশূন্য বলুন।

- (i) হ্যালোজেনগুলির মধ্যে ক্লোরিনের অপরাতড়িৎধর্মিতা সর্বাধিক।
- (ii) কোন পর্যায়ে বাঁদিক থেকে ডানদিকে গেলে অপরাতড়িৎধর্মিতা হ্রাস পায়।
- (iii) কোন শ্রেণিতে উপর থেকে নিচে গেলে অপরাতড়িৎধর্মিতা হ্রাস পায়।

(2). শূন্য উত্তরটি নির্বাচন করুন।

(i) নিচের মৌলগুলির মধ্যে কোনটির অপরাতড়িৎধর্মিতা সর্বাধিক

(a) O (b) Cl (c) F (d) N

(ii) অপরাতড়িৎধর্মিতার সঠিক ক্রম কোনটি?

(a) $F > N < O > C$, (c) $F < N < O < C$,

(b) $F < N < O < C$, (d) $F > N > O < C$

(iii) Be এর অপরাতড়িৎধর্মিতা কোন মৌলটির সমান?

(a) Al (b) Mg (c) Na (d) Li

[ইঙ্গিত : কর্ণ সম্পর্ক ব্যবহার করুন]

(3). ইলেকট্রন আসক্তি ও অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্য আলোচনা করুন।

4.12 সারাংশ

এই এককটি পাঠ করে আপনারা পারমাণবিক ব্যাসার্ধ, আয়নীয় ব্যাসার্ধ, আয়নন শক্তি, ইলেকট্রন আসক্তি এবং অপরাতড়িৎধর্মিতার বিষয় জেনেছেন এবং তাদের পর্যাবৃত্তি লক্ষ্য করেছেন।

এই ধর্মগুলির পারস্পরিক সম্পর্কও হয়তো আপনারা লক্ষ্য করেছেন। যেমন ধরুন যে সমস্ত পরমাণুর ব্যাসার্ধ কম তাদের অপরাতড়িৎধর্মিতা বেশি। কোনো শ্রেণিতে উপর থেকে নিচে নামলে পারমাণবিক ব্যাসার্ধ বাড়ে কিন্তু অপরাতড়িৎধর্মিতা কমে।

আপনারা দেখেছেন আয়নন শক্তি থেকে কিভাবে মৌলের সম্ভাব্য জারণ স্তর এবং তাদের সুস্থিতি সম্পর্কে ধারণা করা যায়। দুটি মৌলের অপরাতড়িৎধর্মিতার পার্থক্য থেকে তাদের মধ্যে বন্ধনীর প্রকৃতি জানা যায়, এটি আপনারা জেনেছেন। যে সব মৌলের ইলেকট্রন আসক্তি বেশি তাদের জারণ ক্ষমতাও বেশি এটিও আপনারা জেনেছেন। সুতরাং কোনো মৌলের রাসায়নিক ধর্মের ক্ষেত্রে এই পর্যাবৃত্ত ধর্মগুলির গুরুত্ব আপনারা নিশ্চয়ই উপলব্ধি করতে পেরেছেন।

এছাড়া আপনারা স্লেটার নীতিসমূহের সাহায্যে ইলেকট্রনগুলির আবরণ ক্ষমতা নির্ণয় করতে শিখেছেন এবং কেন্দ্রকের কার্যকরী আধান ব্যবহার করে সমইলেকট্রনীয় আয়নের ব্যাসার্ধ এবং অ্যালরেড-রোশো অপরাতড়িৎধর্মিতা গণনা করতে শিখেছেন। এই সব পর্যাবৃত্ত ধর্মের সাহায্যে বর্ণ-হেবার চক্রের মাধ্যমে যৌগের সুস্থিতি কীভাবে ব্যাখ্যা করা হয় — তাও আপনারা দেখেছেন।

4.13 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

(1) সঠিক উত্তর নির্বাচন করুন।

(i) সপ্তদশ শ্রেণিতে উপর থেকে নিচে গেলে

- (a) সক্রিয়তা বৃদ্ধি পায়। (c) আয়নীয় ব্যাসার্ধ বৃদ্ধি পায়
(b) অপরাতিড়িৎধর্মিতা বৃদ্ধি পায়। (d) আয়নন শক্তি বৃদ্ধি পায়।

(ii) কোন আয়নটির ব্যাসার্ধ বৃহত্তম?

- (a) Mg^{2+} (b) Na^+ (c) O^{2-} (d) F^-

(iii) Zr এবং Hf এর একই রকম ধর্মের কারণ

- (a) একই ধরনের ইলেকট্রন বিন্যাস, (c) একই রকম আয়নন শক্তি
(b) প্রায় সমান আয়নীয় ব্যাসার্ধ, (d) নিষ্ক্রিয় জোড় প্রভাব

(iv) Al^{3+} এর আয়নীয় ব্যাসার্ধ Mg^{2+} এর চেয়ে কম কারণ —

- (a) Mg এর নিউট্রন সংখ্যা Al এর চেয়ে কম।
(b) Al^{3+} এর কেন্দ্রকের আধান Mg^{2+} এর চেয়ে বেশি।
(c) Mg ও Al এর অপরাতিড়িৎধর্মিতা ভিন্ন।
(d) Al এর আয়নন শক্তি Mg এর তুলনায় কম।

(2) পাণের নির্দেশ অনুসারে সাজান।

- (i) S, O, Se, C (ক্রমবর্ধমান পারমাণবিক ব্যাসার্ধ অনুযায়ী)
(ii) F, N, O, S (ক্রমবর্ধমান অপরাতিড়িৎধর্মিতা অনুযায়ী)
(iii) Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} (ক্রমবর্ধমান আকার অনুযায়ী)
(iv) Na, P, Al, Si, S (ক্রমতুল্যসমান আয়নন শক্তি অনুযায়ী)

(3) নিম্নলিখিত প্রশ্নগুলির উত্তর দিন।

(i) Mg এর প্রথম আয়নন শক্তি Na এবং Al উভয়ের চেয়েই বেশি কেন?

(হিঙ্গিত : Mg তে s^2 থেকে s-ইলেকট্রন, Na তে s^1 থেকে s-ইলেকট্রন এবং Al এ P থেকে P ইলেকট্রন অপসারিত হচ্ছে)

(ii) টাইটানিয়াম ($Z = 22$) এর প্রথম পাঁচটি আয়নন শক্তি 6.82, 13.58, 27.48, 43.27 এবং 99.22 eV। এই মৌলের ক্ষেত্রে কোন কোন জারণ স্তরগুলি সুস্থিত হবে বলে আপনারা মনে করেন যুক্তি সহ লিখুন।

(iii) H-H ; Cl-Cl এবং H-Cl বন্ধনী শক্তিগুলি যথাক্রমে 104, 57 এবং 102 K Cal mol⁻¹ । হাইড্রোজেনের পাউলিং অপরাতিড়িৎধর্মিতা 2.1 । এই তথ্যের ভিত্তিতে ক্লোরিনের পাউলিং অপরাতিড়িৎধর্মিতা নির্ণয় করুন ।

- (4) ল্যাছানাইড সংকোচন কাকে বলে? ল্যাছানাইড-পরবর্তী মৌলগুলির ক্ষেত্রে এর প্রভাব আলোচনা করুন ।
- (5) ক্লোরিনের ইলেকট্রন আসক্তি ফ্লুরিনের তুলনায় বেশি, অথচ ফ্লুরিন তীব্রতর জারক কেন?
- (6) গ্রুপ-অপরাতিড়িৎধর্মিতা কাকে বলে?
- (7) ফ্লুরিন অণুতে F - F বন্ধনী দূরত্ব 141.3 pm । মেটার নীতির সাহায্য নিয়ে ফ্লুরিনের অ্যালারেড-রোশো অপরাতিড়িৎধর্মিতা নির্ণয় করুন ।
- (8) আয়নন শক্তি, ইলেকট্রন আসক্তি এবং অপরাতিড়িৎধর্মিতার কোনো সম্পর্ক থাকলে তা লিখুন ।

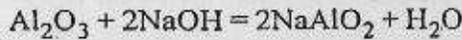
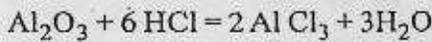
4.14 উত্তরমালা

অনুশীলনী - আপনারা জানেন যে ধাতব অক্সাইড ক্ষারীয়; অধাতব অক্সাইড আম্লিক Na₂O MgO Al₂O₃ SiO₂ P₂O₅ SO₃ Cl₂O₇

Na₂O জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় উৎপন্ন করে তীব্র ক্ষার NaOH- সূত্রাং Na₂O তীব্র ক্ষারীয় অর্থাৎ সোডিয়ামের ধাতব ধর্ম তীব্র ।

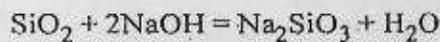
MgO জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় উৎপন্ন করে অপেক্ষাকৃত মৃদু ক্ষার Mg(OH)₂- সূত্রাং MgO মৃদু ক্ষারীয় অর্থাৎ Mgর ধাতব ধর্ম মৃদু ।

Al₂O₃ অম্ল ও ক্ষার উভয়েই দ্রাব্য



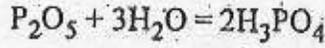
সূত্রাং Al₂O₃ উভধর্মী । অর্থাৎ Al এর ধাতব ধর্ম থাকলেও কিছুটা অধাতব ধর্ম দেখা যাচ্ছে ।

SiO₂ জলের সঙ্গে বিক্রিয়া করে না । কিন্তু তীব্র ক্ষার NaOH এ দ্রাব্য ।



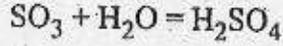
সূত্রাং SiO₂ মৃদু আম্লিক অর্থাৎ Si এ মৃদু অধাতব ধর্ম ।

P_2O_5 জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় মৃদু অ্যাসিড-ফসফরিক অ্যাসিড উৎপন্ন করে।



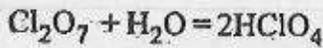
সুতরাং P_2O_5 আম্লিক অর্থাৎ P এর অধাতব ধর্ম Si এর চেয়ে বেশি।

SO_3 জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সালফিউরিক অ্যাসিড দেয়।



সুতরাং SO_3 তীব্র আম্লিক, অর্থাৎ S এর অধাতব ধর্ম তীব্র।

Cl_2O_7 জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় উৎপন্ন করে পারক্লোরিক অ্যাসিড যা অত্যন্ত তীব্র অ্যাসিড।



সুতরাং Cl_2O_7 তীব্র আম্লিক, অর্থাৎ Cl এর অধাতব ধর্ম অত্যন্ত তীব্র।

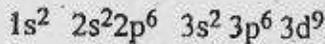
অনুশীলনী - 2

(1) পাঠ্যাংশের সাহায্য নিয়ে নিজে করুন।

(2) $Cu(Z=29) 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

এখানে d-স্তর পরিপূর্ণ। সুতরাং এই বিচারে কপারকে সম্বিগত মৌল বলা উচিত নয়।

কিন্তু কপারের মুখ্য জারণ স্তরে ইলেকট্রন বিন্যাস



এখানে অসম্পূর্ণ d- স্তর আছে। সেজন্য কপার সম্বিগত মৌল।

অনুশীলনী - 3

133 pm

অনুশীলনী - 4

(1) ক্যাটায়নের, অ্যানায়নের

(2) ক্যাটায়ন।

অনুশীলনী - 5

- (1) ফসফরাসের ইলেকট্রন বিন্যাস এবং শ্রেণিবিন্যাস

$$\frac{(1s^2)}{n-2} \frac{(2s^2 2p^6)}{n-1} \left(\frac{3s^2 3p^3}{n} \right)$$

$$\therefore S = 2 \times 1.0 + 8 \times 0.85 + 4 \times 0.35 = 10.2$$

- (2) ক্যালসিয়ামের ইলেকট্রন বিন্যাস এবং শ্রেণিবিন্যাস

$$\frac{(1s^2)}{n-2} \frac{(2s^2 2p^6)}{\text{ও তার নিচে}} \frac{(3s^2 3p^6)}{n-1} \frac{(4s^2)}{n}$$

$$\therefore S = 10 \times 1.0 + 8 \times 0.85 + 1 \times 0.35 = 17.15$$

- (3) (i) Mn এর ইলেকট্রন বিন্যাস ও শ্রেণিবিন্যাস

$$\frac{(1s^2)}{n-2} \frac{(2s^2 2p^6)}{\text{ও তার নিচে}} \frac{(3s^2 3p^6)}{n-1} \frac{(3d^5)}{n} \frac{(4s^2)}{n}$$

$$\therefore S = 10 \times 1.0 + 13 \times 0.85 + 1 \times 0.35 = 21.40$$

- (ii) শ্রেণিবিন্যাস

$$\frac{(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^5)(4s^2)}{\text{প্রত্যেক ইলেকট্রনের অবদান}} \quad d - \text{ইলেকট্রনের ডান দিকে}$$

$$\frac{1.0}{\text{কোনো অবদান নেই}}$$

$$\therefore S = 18 \times 1.0 + 4 \times 0.35 = 19.4$$

অনুশীলনী - 6

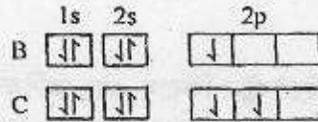
- (1) পাঠ্যাংশ দেখে নিজে করুন।
 (2) প্রথম অংশ পাঠ্যাংশ দেখে নিজে করুন।

দ্বিতীয় আয়নন শক্তির জন্য

| | 1s | 2s | 2p | | |
|----|----|----|----|---|---|
| N* | ↓↑ | ↓↑ | ↓ | ↓ | ↓ |
| O* | ↓↑ | ↓↑ | ↓ | ↓ | ↓ |

অক্সিজেনের ক্ষেত্রে অর্ধপূর্ণ কক্ষক থেকে ইলেকট্রন অপসারিত হবে।

(3)



প্রথম আয়নন শক্তির ক্ষেত্রে বোরন এবং কার্বন উভয়েরই p-কক্ষক থেকে একটি ইলেকট্রন সরাতে হবে। কার্বনের চেয়ে বোরনের পারমাণবিক ব্যাসার্ধ বেশি — সেজন্য আয়নন শক্তি কম। দ্বিতীয় আয়নন শক্তির ক্ষেত্রে কার্বন থেকে অপসারণ করতে হবে p-ইলেকট্রন আর বোরনের ক্ষেত্রে অপসারণ করতে হবে পূর্ববর্তী কক্ষের s-ইলেকট্রন। সেজন্য বোরনের $1E_2$ বেশি।

(4) (ক) b (খ) b (গ) b (ঘ) d (ঙ) d

(5) (ক) $\text{Na} < \text{Al} < \text{Mg} < \text{Si}$
(খ) $\text{Cs} < \text{Li} < \text{P} < \text{C} < \text{O}$

(6) (i) বেশি (ii) হ্রাস

অনুশীলনী - 7

(1) (i) শূন্য (ii) অশূন্য
(2) (i) নিওন (ii) ক্লোরিন

অনুশীলনী - 8

(1) (i) অশূন্য (ii) অশূন্য (iii) শূন্য
(2) (i) F (ii) a (iii) Al
(3) পাঠ্যপুস্তক থেকে নিজে লিখুন।

প্রাস্তিক প্রশ্নাবলি

(1) (i) d (ii) d (iii) b (iv) b
(2) (i) $\text{O} < \text{C} < \text{S} < \text{Se}$
(ii) $\text{S} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$
(iii) $\text{Fe}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}$
(iv) $\text{P} > \text{S} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Na}$

(3) (i) প্রদত্ত ইঞ্জিতের সাহায্যে নিজে করুন।

(ii) +3 ও +4 হবে। +3 বিজারণধর্মী হবে। যুক্তি নিজে তৈরি করুন।

$$(iii) \Delta = 102 - \sqrt{104 \times 57} = 102 - 77 = 25$$

$$X_{Cl} - X_H = 0.208\sqrt{25} = 1.04 \therefore X_{Cl} = 2.1 + 1.04 + 3.14$$

(4) সংজ্ঞার জন্য পাঠ্যাংশ দেখুন।

ল্যাছানাইড-পরবর্তী মৌলের মধ্যে এই প্রভাব অনুভূত হয়। Zr ও Hf; Nb ও Ta; Mo ও W এই যুগলগুলির পারমাণবিক ও আয়নীয় ব্যাসার্ধ প্রায় সমান হওয়ার জন্য এই যুগলগুলির মৌলত্বের মধ্যে ধর্মের সাদৃশ্য খুব বেশি। Zr ও Hf এর পৃথকীকরণ সহজসাধ্য নয়।

(5) পাঠ্যাংশে আলোচিত হয়েছে।

(6) পাঠ্যাংশ দেখুন।

(7) f পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস ও শ্রেণিবদ্ধতা —

$$\frac{(1s)^2}{\text{প্রত্যেকটির অবদান 0.85}} \quad \frac{(2s^2, 2p^5)}{\text{প্রত্যেকের অবদান 0.35}}$$

$$S = 2 \times 0.85 + 7 \times 0.35 = 4.15$$

$$Z_{\text{eff}} = Z - S = 9 - 4.15 = 4.85$$

$$r = \frac{1413}{2} \text{ pm} = 70.65 \text{ pm}$$

$$X_{\text{AR}} = \frac{3590 \times 4.85}{70.65^2} + 0.744 = 4.23$$

(8) মূলিকেন অপরাডিঙিধর্মিতার সাহায্য নিয়ে লিখুন।

একক 5A & B □ তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র

পঠন

5A.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

5A.2 তাপগতি বিদ্যার কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

5A.2.1 তড় ও তার পরিবেশ

5A.2.2 বিভিন্ন প্রকারের তড়

5A.2.3 তড়ের ধর্ম বা চল

5A.2.4 তড়ের অবস্থা এবং অবস্থার সমীকরণ

5A.3 অবস্থা অপেক্ষক

5A.4 তাপগতীয় বিভিন্ন প্রক্রিয়া

5A.5 পরাবর্ত ও অপরাবর্ত পদ্ধতি

5A.6 তাপ, কার্য ও আভ্যন্তরীণ শক্তি

5A.6.1 তাপ

5A.6.2 কার্য

5A.6.3 আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত সম্প্রসারণে কৃতকার্য

5A.6.4 আভ্যন্তরীণ শক্তি

5A.7 তাপগতি বিদ্যার আদি সূত্র বা শূন্যতম সূত্র

5B তাপগতি বিদ্যার প্রথম সূত্র

5B.1 প্রথম সূত্র

5B.2 তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ

5B.3 বিভিন্ন প্রক্রিয়ায় প্রথম সূত্রের প্রয়োগ

5B.4 তাপাধেয় বা এন্থ্যালপি বা মোট শক্তি

5B.5 আদর্শ গ্যাসের স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ এবং স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ এবং তাদের মধ্যে সম্পর্ক

5B.6 জ্বলের পরীক্ষা

- 5B.7 জুল-টমসনের পরীক্ষা
- 5B.8 পরাবর্ত রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তড়ের অবস্থার সমীকরণ
- 5B.9 আদর্শ গ্যাসের রুদ্ধতাপ ও পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় কার্য
- 5B.10 অপরাবর্ত রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের চূড়ান্ত উষ্ণতার পরিমাণ
- 5B.11 আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত, অপরাবর্ত এবং মুক্ত প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে সমতাপীয় প্রসারণে w , q , ΔU এবং ΔH এর মান
- 5B.12 আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত, অপরাবর্ত এবং মুক্ত প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে রুদ্ধতাপীয় প্রসারণে w , q , ΔU এবং ΔH এর মান
- 5AB.1 অনুশীলনী ও উত্তরমালা
- 5AB.2 সারাংশ
- 5AB.3 গণনামূলক উদাহরণমালা
- 5AB.4 প্রশ্নাবলী ও প্রয়োজনীয় সূত্রসমূহ

5A.1 প্রস্তাবনা

থার্মোডাইনামিক্স বা তাপগতিবিদ্যার আক্ষরিক অর্থ তাপ প্রবাহ সম্পর্কিত বিজ্ঞান। তাপ একপ্রকার শক্তি। বৈদ্যুতিক, আলো, যান্ত্রিক, রসায়ন ইত্যাদি বিভিন্ন প্রকার শক্তির মধ্যে একটির অপরটিতে রূপান্তর প্রকৃতিতে স্বাভাবিক ঘটনা। সকল শক্তির শেষ রূপান্তর তাপশক্তিতে হওয়ায় শক্তির কার্যকারিতার নিরিখে তাপশক্তিকে বিশেষ মর্যাদা দেওয়া হয়েছে। তাপশক্তি এবং যান্ত্রিকশক্তির মধ্যে পুরস্পরিক পরিবর্তনের ঘটনা থেকেই তাপগতিবিদ্যার সূত্রপাত।

তাপগতিবিদ্যা প্রধানত তিনটি সূত্রে বিবৃত করা হয়েছে। হেলমহোলৎজ, সায়ার এবং জুল তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র বিবৃত করেন যেখানে শক্তির নিত্যতা সূত্রটিই প্রতিষ্ঠিত হয়েছে। কিন্তু তাপপ্রবাহের দিক বা সীমা নির্ধারিত হয়নি। স্টি কার্ণোর তাত্ত্বিক ব্যাখ্যার ফলে তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্রে শক্তির রূপান্তরের গতিমুখ এবং সীমা নির্ধারণ করা সম্ভব হয়েছে। তবে দ্বিতীয় সূত্র থেকে কোন একটি নির্দিষ্ট সাম্যাবস্থায় পরম এন্ট্রপির মান জানা সম্ভব হয়নি। নার্নস্টের তাপ-উপপাদ্যের ধারণা থেকেই তৃতীয় সূত্রের উৎপত্তি, যেখানে একটি সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির মান জানা সম্ভব।

তাপগতিবিদ্যায় তড়ের সমষ্টিগত ধর্মের পরিবর্তন জানা সম্ভব। কিন্তু এর সাহায্যে অণুর আভ্যন্তরীণ গতিপ্রকৃতি ও ধর্মের ব্যাখ্যা দেওয়া যায় না। তাপগতিবিদ্যায় তাপপ্রবাহ বা শক্তিপ্রবাহের

কথা বলা হলেও শক্তিপ্রবাহ চলাকালীন ধর্মগুলি মাপা যায় না। বরং তাপগতীয় ধর্মগুলি যা অবস্থা অপেক্ষক, একমাত্র সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে পরিমাপ করা যায়। মুক্তশক্তি (free energy), রাসায়নিক বিভব (chemical potential) প্রভৃতি ধর্মগুলির পরিবর্তনের সাহায্যে রাসায়নিক ও জীব রাসায়নিক বিক্রিয়া সম্বন্ধে বহু অজানা তথ্য জানা সম্ভব। কেবলমাত্র তাপীয় সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে ভৌত ধর্মে যে পরিবর্তন হয় তাও তাপগতিবিদ্যার বিবেচনার অন্তর্গত। রসায়নশাস্ত্রে এই বিদ্যা বর্তমানে রাসায়নিক তাপগতিবিদ্যা নামে পরিচিত।

তাপগতিবিদ্যার সূত্রগুলি যেহেতু বাস্তব অভিজ্ঞতা থেকে সৃষ্টি হয়েছে এবং বহুর সমষ্টিগত ধর্মের প্রকাশমাত্র, সূত্রগুলি দৃঢ়ভিত্তিতে প্রতিষ্ঠিত। পাঠ্যক্রমের বিষয়বস্তু হিসাবে আমরা তাপগতিবিদ্যার প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের বিষয়ই আলোচনা করবো।

5A.1 উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠে আপনি

- তাপগতিবিদ্যায় ব্যবহৃত বিভিন্ন পদের সংজ্ঞা ও তার ব্যাখ্যা জানতে পারবেন।
- তাপ ও কার্যের মত পথ নির্ভর অথবা আভ্যন্তরীণ শক্তি এবং এন্থ্যালপির মত অবস্থা অপেক্ষক সম্বন্ধে জানতে পারবেন।
- তাপগতিবিদ্যার শূন্যতম বা আদি সূত্রের সম্পর্কে জানতে পারবেন।
- তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র, তার গাণিতিক রূপ ও ব্যাখ্যা এবং এই সূত্রের প্রয়োগ সম্পর্কে জানতে পারবেন।
- জুলের পরীক্ষা ও তার ব্যাখ্যা, জুল-টমসনের পরীক্ষা ও তার ব্যবহার জানতে পারবেন।
- পরাবর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়ার পার্থক্য বুঝতে পারবেন।
- পরাবর্ত-সমোষ্ণ ও বুদ্ধতাপ লেখদ্বয়ের নতির সাহায্যে দুটি প্রক্রিয়ার পার্থক্য বুঝতে পারবেন।
- আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে পরাবর্ত, অপরাবর্ত ও মুক্ত প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে সমোষ্ণ প্রসারণে অথবা বুদ্ধতাপ প্রসারণে w , q , ΔU এবং ΔH এর মান সম্পর্কে জানতে পারবেন।

5A.2 তাপগতিবিদ্যার কয়েকটি প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা

তাপগতিবিদ্যার আলোচনার স্বার্থে কয়েকটি মৌলিক ধারণার সংজ্ঞা জানা প্রয়োজন।

5A.2.1 তন্ত্র ও তার পরিবেশ (System and its surroundings) :

আলোচনার সুবিধার জন্য আমরা বস্তুজগৎকে দুইভাগে ভাগ করতে পারি—তন্ত্র ও পরিবেশ।

তন্ত্র (System) : বহুজগতের যে অংশের ভৌতধর্মের পরিবর্তন নির্ণয়ের জন্য পরীক্ষা-নিরীক্ষা করা হয় এবং যা জগতের অবশিষ্ট অংশ থেকে বাস্তব বা কাল্পনিক সীমানা তল দ্বারা বিচ্ছিন্ন থাকে তাকে তন্ত্র বা সিস্টেম বলে।

পরিবেশ (Surroundings) : তন্ত্রকে বেষ্টিত করে জগতের অবশিষ্ট অংশ যার সঙ্গে তন্ত্রের প্রত্যক্ষ বা পরোক্ষ সংযোগ থাকে তাকে পরিবেশ বা পরিমণ্ডল বলে।

বিশ্ব (Universe) : তন্ত্র ও পরিবেশকে মিলিতভাবে বিশ্ব (Universe) বলা হয়।

একটি বিক্রিয়াপাত্র বা একটি ইঞ্জিনকে আমরা তন্ত্র বলতে পারি। বিক্রিয়াপাত্র বা ইঞ্জিনটি বাদে অবশিষ্ট বিশ্বকেই পরিবেশ বলতে পারি। তন্ত্র ও পরিবেশ পাশাপাশি থাকে। পরিবেশের উপর তন্ত্রের প্রভাব সর্বদা নগণ্য মনে করা হয়। তন্ত্র যদি পরিবেশে কিছুটা তাপ দেয় বা পরিবেশ থেকে কিছুটা তাপ নেয়, পরিবেশে তাপের পরিমাণের কোন হ্রাস বা বৃদ্ধি হয় না। পরিবেশকে তাই তন্ত্রের তুলনায় বিশাল মনে করা হয়।

5A.2.2 বিভিন্ন প্রকারের তন্ত্র (Different Types of Systems) :

তন্ত্র তিন প্রকারের—মুক্ত তন্ত্র (Open system), বন্ধতন্ত্র বা বৃদ্ধতন্ত্র (closed system), নিঃসঙ্গ বা বিচ্ছিন্ন তন্ত্র (Isolated systems)।

মুক্ততন্ত্র (Open System) : একটি তন্ত্রের অবস্থা পরিবর্তনে যদি তন্ত্র ও পরিবেশের মধ্যে বস্তু ও শক্তির উভয়ের আদান-প্রদান চলে তবে তাকে মুক্ততন্ত্র বলে। উদাহরণ : ঢাকনাবিহীন বিকারে জল গরম করা হলে তাকে মুক্ততন্ত্র বলা যায়।

বন্ধতন্ত্র (Closed System) : অবস্থা পরিবর্তনে তন্ত্র ও পরিবেশের মধ্যে যখন শক্তির আদান-প্রদান ঘটে কিন্তু বস্তুর আদান-প্রদান ঘটে না তখন তাকে বন্ধতন্ত্র বলে।

উদাহরণ : একটি পিষ্টন দ্বারা আবদ্ধ সিলিন্ডারের গ্যাসকে উত্তপ্ত করা হলে তন্ত্রের গ্যাসীয় কণার নির্গমন ঘটে না কিন্তু তাপশক্তির বিনিময় ঘটে।

নিঃসঙ্গতন্ত্র বা বিচ্ছিন্ন তন্ত্র (Isolated System) : অবস্থার পরিবর্তনে তন্ত্র ও পরিবেশের মধ্যে বস্তু বা শক্তির কোনওভাবে বিনিময় না হলে তাকে নিঃসঙ্গ তন্ত্র বলে।

বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়া নিঃসঙ্গ তন্ত্রের একটি বিশেষ উদাহরণ। বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ার তন্ত্র ও পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের মধ্যে কোন তাপ বিনিময় হয় না।

5A.2.3 তন্ত্রের ধর্ম বা চল (Properties or variable of a System)

তন্ত্রের দুইপ্রকারের ধর্ম : (i) পরিমাণগত ধর্ম বা ব্যাপক চল (extensive properties or extensive variables). (ii) অবস্থাগত ধর্ম বা সংকীর্ণ চল (intensive properties or intensive variables)।

- (i) তন্ত্রের যে সমস্ত ধর্ম তার অন্তর্গত পদার্থের পরিমাণের উপর নির্ভর করে তাকে পরিমাণগত ধর্ম বা ব্যাপক চল বলে। যেমন আয়তন, আভ্যন্তরীণ শক্তি, মুক্ত শক্তি (গিবস) এন্ট্রপি, তাপগ্রাহিতা বা এন্থ্যালপি ইত্যাদি।
- (ii) তন্ত্রের যে ধর্ম তার বস্তু পরিমাণের উপর নির্ভর করে না, তন্ত্রের অবস্থার উপর নির্ভর করে, তাকে অবস্থাগত ধর্ম বা সংকীর্ণ চল বলে। যেমন—উষ্ণতা, চাপ, ঘনত্ব, প্রতিসরণাঙ্ক, পৃষ্ঠটান, সাদ্রতা, আপেক্ষিক তাপ, স্ফুটনাংক, গলনাঙ্ক, মোলার আয়তন, মোলার এন্ট্রপি, রাসায়নিক বিভব ইত্যাদি।

5A.2.4 তন্ত্রের অবস্থা (State of a System) এবং অবস্থার সমীকরণ (Equation of State)

তন্ত্রের অবস্থা (State of a System) : তন্ত্রের অবস্থা নির্দিষ্ট হয় তার ভৌত ধর্মের সাহায্যে যেমন তাপমাত্রা, (T) চাপ (P), আয়তন (V) গ্যাসের ক্ষেত্রে এবং তাপমাত্রা, চাপ ও গাঢ়ত্ব (C) দ্রবণের ক্ষেত্রে স্থিতিমাপযোগ্য ভৌত ধর্ম। এগুলিকে সূচক চলরাশিও বলা হয়।

তন্ত্রের ভৌত ধর্মের নিরপেক্ষ চল (independent variables) সঙ্গে সাপেক্ষ চল (dependent variables) সম্পর্কের সমীকরণকে অবস্থার সমীকরণ (Equation of State) বলে।

যেমন, গ্যাসীয় তন্ত্রের তিনটি চল P, V, ও T এর (এদের মধ্যে দুটি চল নিরপেক্ষ এবং একটি চল সাপেক্ষ) পারস্পরিক সম্পর্কের সমীকরণকে অবস্থার সমীকরণ বলে। এক গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ $PV = RT$, n গ্রাম অণু আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ $PV = nRT$, এক গ্রাম অণু ড্যান ডার ওয়াল সমীকরণ মান্যকারী গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT.$$

5A.3 অবস্থা অপেক্ষক (State function)

কোন তন্ত্রের সাম্যাবস্থায় যেসব তাপগতীয় ধর্মগুলির মান নির্দিষ্ট থাকে তাদের অবস্থা অপেক্ষক (state function) বলে। অর্থাৎ তন্ত্র একটি সাম্যাবস্থা থেকে অপর একটি সাম্যাবস্থায় একাধিক পথে উপনীত হতে পারে। কিন্তু তাপগতীয় ধর্মের পরিবর্তনের মান সর্বদা সমান হবে। যেমন চাপ, উষ্ণতা, আভ্যন্তরীণ শক্তি, এন্থ্যালপি, এন্ট্রপি প্রভৃতি তাপগতীয় চল (variable) অবস্থা অপেক্ষক। অন্যদিকে তাপ, কার্য প্রভৃতি অপেক্ষকগুলি তাপগতীয় অবস্থা-অপেক্ষক নয়। অর্থাৎ তাপ, কার্যের পরিবর্তন এক সাম্যাবস্থা থেকে অন্য সাম্যাবস্থায় যাবার পথের উপর নির্ভর করে। অবস্থা অপেক্ষক সম্পূর্ণ অবকল

(exact differential) কিন্তু তাপ কার্য প্রভৃতি অসম্পূর্ণ অবকল (inexact differential)। অবস্থা অপেক্ষক একাধিক নিরপেক্ষ চলের উপর নির্ভরশীল।

$$P = f(v, T) ; U = f(T, v); G = f(T, P, n).$$

5A.4 তাপগতীয় বিভিন্ন প্রক্রিয়া (Different Thermodynamic Process) :

তন্ত্রের এক অবস্থা থেকে অপর একটি অবস্থায় পরিবর্তন (ভৌত বা রাসায়নিক) যেভাবে সংঘটিত হয় তাকে প্রক্রিয়া বলে।

- (i) সমোষ্ণ প্রক্রিয়া (Isothermal Process) : যে প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের উষ্ণতার পরিবর্তন হয় না তাকে সমোষ্ণ প্রক্রিয়া বলে।

বয়েল প্রসারণ সমোষ্ণ প্রক্রিয়ার উদাহরণ।

- (ii) সমচাপীয় প্রক্রিয়া (Isobaric Process) : যে প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের চাপের কোন পরিবর্তন হয় না তাকে সমচাপীয় প্রক্রিয়া বলে।

উদাহরণ : চার্লস সম্প্রসারণ।

- (iii) সমআয়তনিক প্রক্রিয়া (Isochoric Process) : যে প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের আয়তন অপরিবর্তিত থাকে তাকে সমআয়তনিক প্রক্রিয়া বলে।

- (iv) বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়া (Adiabatic Process) : যে প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের মধ্যে তাপ প্রবেশ করে না বা তন্ত্র থেকে তাপ বের হয় না তাকে বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়া বলে।

- (v) চক্রীয় প্রক্রিয়া (Cyclic Process) : কোন তন্ত্রের অবস্থা নির্দেশক চলরাশির পরিবর্তনে (যেমন চাপ, উষ্ণতা ইত্যাদি) অবস্থার পরিবর্তন ঘটে। তন্ত্রটি বিভিন্ন প্রক্রিয়ার সমন্বয়ে পুনরায় প্রাথমিক অবস্থায় ফিরে এলে সকল ধর্ম বা চলরাশির মান পূর্বের অবস্থায় ফিরে আসে। এই প্রক্রিয়াসমূহের সমষ্টিকে চক্রীয় প্রক্রিয়া বলে।

5A.5 পরাবর্ত ও অপরাবর্ত পদ্ধতি (Reversible and Irreversible Process) :

কোন তাপগতীয় তন্ত্রের অবস্থাগত পরিবর্তন সাধারণতঃ দুভাবে হয়।

- (i) পরাবর্ত পদ্ধতি ও (ii) অপরাবর্ত পদ্ধতি।

পরাবর্ত পদ্ধতি :

- (1) পরাবর্ত পদ্ধতিতে তন্ত্র এক অবস্থা থেকে অন্য অবস্থায় বৃপান্তরিত হওয়ার সময় অসংখ্য ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র পর্যায়ে এবং খুবই মন্থর গতিতে প্রাথমিক অবস্থা থেকে অন্তিম অবস্থায় অগ্রসর হয়।
- (2) প্রতিটি পর্যায়ে তন্ত্রটি তার পূর্ববর্তী ও পরবর্তী পর্যায়ের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় অবস্থান করে যেহেতু চালকশক্তি ও বিরুদ্ধশক্তির পার্থক্য অতি সামান্য হয়।
- (3) অতিক্ষুদ্র চালকশক্তিকে বিপরীতমুখী করলে পদ্ধতিটিও বিপরীত দিকে চালিত হবে এবং একই সংখ্যক পর্যায় অতিক্রম করে পুনরায় অন্তিম অবস্থা থেকে প্রাথমিক অবস্থায় উপনীত হবে।
- (4) কোন একটি ধাপে সম্মুখ পরিবর্তনে শক্তির (বা কাজের) যে মান হবে বিপরীতমুখী পরিবর্তনে ঐ স্তরে শক্তির (বা কাজের) মান একই কিন্তু বিপরীত চিহ্নযুক্ত হবে।
- (5) প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা থেকে অবস্থা পরিবর্তনের মাধ্যমে তন্ত্র যদি পুনরায় প্রারম্ভিক অবস্থায় ফিরে আসে এবং পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন না হয় তবে পরিবর্তনের উভয় দিকেই পরাবর্ত প্রক্রিয়া বলে।

ধরা যাক, -নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একটি সিলিণ্ডারে কিছু পরিমাণ গ্যাস ওজনহীন, ঘর্ষণহীন পিস্টন দ্বারা আবদ্ধ আছে। যদি পিস্টনের উপর চাপের পরিমাণ P হয় তবে সাম্যাবস্থায় গ্যাসের উর্ধ্বমুখী চাপও P হবে। এখন পিস্টনের উপর চাপ সামান্য (dp) কমিয়ে P করা হল এবং গ্যাসের চাপ সামান্য বেশি হওয়ার জন্য গ্যাস সামান্য (dv) প্রসারিত হবে যতক্ষণ না গ্যাসের আভ্যন্তরীণ চাপ (P) বাহিরের চাপের সঙ্গে সমান হয়। এখন বিপরীতভাবে পিস্টনের উপর চাপ সামান্য বাড়িয়ে পুনরায় P করা হল। দেখা যাবে গ্যাসটি যে পরিমাণ প্রসারিত হয়েছিল পুনরায় সেই পরিমাণ সংকুচিত হয়ে প্রাথমিক অবস্থায় উপনীত হল। এই ধরনের পরিবর্তনকে পরাবর্ত প্রক্রিয়া বলা হয় যেখানে বিপরীত প্রক্রিয়ার ফলে তন্ত্র পূর্বের অবস্থায় পৌঁছায়।

সুতরাং পরাবর্ত পদ্ধতির এইরূপ সংজ্ঞা দেওয়া যেতে পারে :

বাহ্যিক প্রযুক্ত বলের মান অতি সামান্য পরিমাণ বাড়িয়ে বা কমিয়ে যে পদ্ধতিকে ইচ্ছানুযায়ী উভয় দিকেই পরিচালিত করা যায় এবং যে পদ্ধতির সকল অন্তর্বর্তী পর্যায়েই সাম্যাবস্থা বজায় থাকে সেই পদ্ধতিকে পরাবর্ত পদ্ধতি বলা হয়।

অপরাবর্ত পদ্ধতি : তাপগতীয় অপরাবর্ত পদ্ধতিতে প্রারম্ভিক অবস্থা থেকে অন্তিম অবস্থায় তন্ত্রের পরিবর্তন হঠাৎ, দ্রুত ও স্বতঃস্ফূর্তভাবে সংঘটিত হয় এবং অন্তর্বর্তী সাম্যাবস্থা থাকে না। তন্ত্র কেবল প্রারম্ভিক এবং অন্তিম সাম্যাবস্থায় থাকে।

উদাহরণ : একটি দ্রাবকের মধ্যে দ্রাবের দ্রাব্যতা। দুটি গ্যাসের মিশ্রণ, উচ্চতল থেকে নিম্নতলে বস্তু পতন, পর্বতের গা বেয়ে নদীর সমুদ্র যাত্রা এ সবই অপরাবর্ত প্রক্রিয়ার উদাহরণ। এগুলি একমুখী ও স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার উদাহরণ এবং প্রাকৃতিক ঘটনা। পিস্টন ও সিলিডারে আবদ্ধ গ্যাসের প্রসারণ ও সংকোচন পরাবর্ত না হয়ে অপরাবর্ত হলে উভয়দিকের কাজের পরিমাণ এক হয় না। সর্বোপরি পরাবর্ত কাজের পরিমাণ সর্বদা অপরাবর্ত কাজের পরিমাণ অপেক্ষা বেশি হয়।

অবস্থা-অপেক্ষক যেমন আভ্যন্তরীণ শক্তি, এনথ্যালপি, এনট্রপি, গিবস মুক্ত শক্তি ইত্যাদি যে সমস্ত তাপগতীয় ধর্মের মান তন্ত্রের অবস্থা নির্ভর পরাবর্ত ও অপরাবর্ত উভয় পদ্ধতিতে দুটি অবস্থার অন্তরে একই মান পাওয়া যায়। কিন্তু কাজ ও তাপ পথ নির্ভর হওয়ায় উভয় প্রক্রিয়ায় এদের মান আলাদা হয়ে থাকে।

5A.6 তাপ, কার্য ও আভ্যন্তরীণ শক্তি (Heat, Work and Internal Energy)

5A.6.1 তাপ (Heat) :

দুটি ভিন্ন উষ্ণতা সম্পন্ন তন্ত্র, পরিবাহী দেওয়ালের মাধ্যমে সংযুক্ত হলে অধিক উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তু থেকে নিম্নে উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তুতে যে শক্তি প্রবাহিত হয় তাকে তাপশক্তি বলে। অধিক উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তু তাপ বর্জন করে, সেক্ষেত্রে উষ্ণতা হ্রাস পায়। অন্যদিকে নিম্ন উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তু তাপ গ্রহণ করে এবং উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়। গৃহীত তাপকে (+q) এবং বর্জিত তাপকে (-q) বলে। এই প্রবাহ চলতে থাকে যতক্ষণ না উভয় পদার্থের উষ্ণতায় সমতা আসে এবং পদার্থ দুটি তাপীয় সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়।

একটি তন্ত্রের তাপগতীয় সাম্যাবস্থায় পরিবর্তন তখনই ঘটে যখন শক্তি পরিবেশ থেকে তন্ত্রে অথবা তন্ত্র থেকে পরিবেশে স্থানান্তরিত হয়। তাপগতীয় তন্ত্রে শক্তি তাপ অথবা যান্ত্রিক কার্য হিসাবে প্রতীয়মান হয়। তাপের ক্ষুদ্রতম একক ক্যালরি। 1 গ্রাম জলের (14.5° সেঃ থেকে 15.5° সেঃ) 1° সেঃ উষ্ণতা বৃদ্ধি করতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন তাকে 1 ক্যালরি তাপ বলা হয়।

$$1 \text{ ক্যালরি তাপ} = 4.184 \text{ Kgm}^2\text{s}^{-2} = 4.184 \text{ জুল।}$$

অথবা 1 Kcal = 4.184 K Joule 1 জুল তাপের (S.I.) একক। বিজ্ঞানী জুল 1845 সালে কার্য এবং তাপের মধ্যে সম্পর্ক নির্ণয় করেছেন। $W \propto H$ বা $W = JH$.

এখানে J কে তাপের যান্ত্রিক তুল্যাংক বলা হয়।

এখানে $J = 4.184$ জুল প্রতি ক্যালরি।

তাপের চিহ্নের ধারণা : তাপকে q দ্বারা নির্দেশ করা হয়। পরিবেশ থেকে তত্ত্ব তাপ প্রবাহিত হলে তত্ত্বের তাপ বৃদ্ধি হয় এবং এই তাপকে ধনাত্মক বা $(+q)$ তাপ বলে। আবার তত্ত্ব থেকে তাপ বের হয়ে পরিবেশে গেলে তত্ত্বের সাপেক্ষে এই তাপকে ঋণাত্মক তাপ $(-q)$ বলে।

তাপশক্তির কয়েকটি বৈশিষ্ট্য :

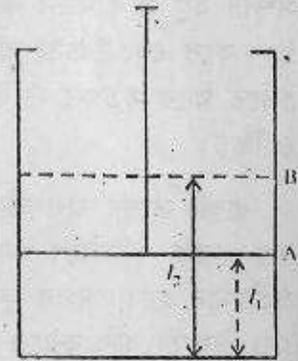
1. তাপ শক্তি সম্পূর্ণরূপে কার্যশক্তিতে পরিবর্তিত হয় না।
2. তাপশক্তির প্রবাহ সর্বদা একমুখী প্রক্রিয়া। তাপশক্তি সর্বদা উষ্ণতর বস্তু থেকে নিম্ন উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তুতে প্রবাহিত হয়।
3. বস্তুর সম্ভিত শক্তিকে তাপশক্তি বলা যাবে না। তাপশক্তি হল সম্ভালিত শক্তি। স্থিতিশীল শক্তি হিসাবে তাপশক্তিকে চিহ্নিত করা যাবে না।

5A.6.2 কার্য (Work) :

কোন বস্তুর উপর বল প্রয়োগের ফলে যখন বলের প্রয়োগ বিন্দুর সরণ (displacement) ঘটে তখন বলা হয় প্রযুক্ত বল কার্য করেছে। বল (F) এবং বলের অভিমুখে বস্তুর সরণের (dl) গুণফল হল কার্যের পরিমাণ।

$F \times dl = W$ (কার্য)। কার্যের একক এবং শক্তির একক একই অর্থাৎ জুল। পার্থক্য হল শক্তি স্কেলার (Scalar) রাশি কিন্তু কার্য স্কেলার (Scalar) রাশি যার দিক আছে।

একটি গ্যাস (তত্ত্ব) যখন বাহ্যিক চাপের বিপরীতে নিজের চাপে প্রসারিত হয় তখন বলা হয় গ্যাস (তত্ত্ব) দ্বারা কার্য করা হয়েছে, বা তত্ত্বকার্য করেছে। তাপগতিবিদ্যায় এই কার্যকে ঋণাত্মক কার্য $(-W)$ বলা হয়। আবার যদি বাহ্যিক চাপের ফলে অর্থাৎ চাপের অভিমুখে গ্যাস (তত্ত্ব) সংকুচিত হয় তবে বলা হয় গ্যাসের (তত্ত্ব) উপর কার্য করা হয়েছে। এক্ষেত্রে কার্যকে ধনাত্মক কার্য $(+W)$ বলে।



চিত্র - 5.1

সাধারণত একটি ভারহীন ও ঘর্ষণহীন পিস্টনযুক্ত সিলিণ্ডারে আবদ্ধ নির্দিষ্ট গ্যাসকে তাপগতিবিদ্যায় একটি সহজ তত্ত্ব (তাপগতীয় ইঞ্জিন) হিসাবে ধরা হয়। (চিত্র-5.1)

ধরা যাক পিস্টনটি সিলিণ্ডারের ভূমি থেকে A উচ্চতায় (l_1) ছিল। সিলিণ্ডারটিকে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার তাপাধারে উত্তপ্ত করার ফলে গ্যাসের অণুগুলির গতিশক্তি, সঙ্গে সঙ্গে চাপ বৃদ্ধি পাবে। বহিঃস্থ চাপ (পিস্টনের উপর প্রদত্ত চাপ) অপরিবর্তিত থাকায় গ্যাসের আয়তন বৃদ্ধি পাবে যতক্ষণ

না বহিঃস্থ চাপের সঙ্গে গ্যাসের চাপ সমান হয়। ফলে গ্যাসটি বহিঃস্থ চাপের বিরুদ্ধে কার্য করবে। মনে করি গ্যাসের প্রসারণের ফলে সিলিণ্ডারের পিস্টনটি B উচ্চতায় (l_2) স্থানান্তরিত হল। যদি সিলিণ্ডারের ভূমির ক্ষেত্রফল 'a' হয় তবে গ্যাসকৃত কার্যের পরিমাণ হল :

$$\begin{aligned} W &= \text{বল} \times \text{সরণ} \\ &= F \times (l_2 - l_1) = P_{\text{ext}} \times a \times (l_2 - l_1) \\ &= P_{\text{ext}} (a l_2 - a l_1) = P_{\text{ext}} (V_2 - V_1) \\ &= P_{\text{ext}} \Delta V \end{aligned}$$

যেহেতু $a l_1 = V_1 = A$ পর্যন্ত সিলিণ্ডারের আয়তন

$a l_2 = V_2 = B$ পর্যন্ত সিলিণ্ডারের আয়তন

(IUPAC) বিশুদ্ধ ও ফলিত রসায়নের আন্তর্জাতিক সংস্থার নীতি অনুযায়ী তত্ত্বের (গ্যাস) দ্বারা কৃতকার্য ঋণাত্মক ধরা হয়।

সুতরাং $W = - P \Delta V$ অথবা $- W = P \Delta V$.

অতিক্ষুদ্র প্রসারণের ক্ষেত্রে $-dw = P dv$ হয়। সুতরাং দুটি আয়তনের মধ্যে পরাবর্ত পরিবর্তনে

মোট কার্যের পরিমাণ $-\int_1^2 dw = \int_1^2 P dv$ ধরা হয়। (5A.6.2.1)

আবার গ্যাস সংকোচনের ক্ষেত্রে পিস্টনের উপর আরোপিত চাপ গ্যাসের উর্ধ্বচাপের থেকে বেশি এবং গ্যাস প্রযুক্ত বলের অভিমুখে সংকুচিত হয় এবং গ্যাসের উপর কৃতকার্যকে ধনাত্মক কার্য বলা হয়। অর্থাৎ $W = P_{\text{ext}} \Delta V$ এবং ক্ষুদ্র পরিবর্তনের ক্ষেত্রে $dw = P_{\text{ext}} \times dv$ এবং দুটি নির্দিষ্ট আয়তনের

ক্ষেত্রে সমাকলিত রূপ $-\int_1^2 dw = W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dv$. (5A.6.2.2)

C.G.S. পদ্ধতিতে প্রযুক্ত বলের মান 1 ডাইন এবং সরণের মাত্রা 1 সেমি. হলে কার্যের একক 1 ডাইন-সেন্টিমিটার বা 1 আর্গ এবং কার্যের বৃহৎ একক 1 জুল = 10^7 আর্গ।

সাধারণতঃ 1 কিলোজুল = 1000 জুল কার্যের একক ব্যবহৃত হয়।

এখানে উল্লেখ করা দরকার একটি তত্ত্বে কার্য সাম্যাবস্থার অবস্থা-অপেক্ষক নয়। কার্যের মান পথের উপর নির্ভর করে। সুতরাং dw একটি অসম্পূর্ণ অবকল। এবং পরাবর্ত ও অপরাবর্ত দুই তাপগতীয় পদ্ধতির মাধ্যমে গ্যাসের প্রসারণ বা সংকোচন হলে কার্যের মান ভিন্ন হবে।

5A.6.3 আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত সম্প্রসারণে কৃতকার্য (Work done by an ideal gas in reversible isothermal expansion)

ধরা যাক নির্দিষ্ট উষ্ণতায় 1 মোল আদর্শ গ্যাস একটি সিলিণ্ডারে ঘর্ষণহীন, ওজনহীন পিস্টন দ্বারা আবদ্ধ আছে। পিস্টনের উপর প্রদত্ত চাপ P-এর সঙ্গে গ্যাসের চাপ সাম্যাবস্থায় আছে। পিস্টনের উপর চাপ সামান্য পরিমাণ (dp) হ্রাস করলে নতুন চাপ (P-dp) এবং গ্যাসের আয়তন প্রসারণ dv হয়। সুতরাং $P_{ext} = (P-dp) \approx P_{int} = P$.

সুতরাং গ্যাস কর্তৃক কৃতকার্য

$$-w_1 = (P-dp) dv = Pdv \quad (\text{dpdv এর মান নগণ্য বলে অগ্রাহ্য করা হয়েছে})$$

দ্বিতীয় পর্যায়ে পুনরায় dp পরিমাণ চাপ হ্রাস করলে $(P-2dp) \approx P-dp$.

$$\therefore -w_2 = (P-2dp) dv = Pdv \quad (\text{এক্ষেত্রেও dpdv এর গুণফল নগণ্য})$$

অতএব পর্যায়ক্রমে তদ্রূপ দ্বারা কৃতকার্যের যোগফল

$$-W = \sum Pdv$$

সুতরাং V_1 থেকে V_2 আয়তনে সম্প্রসারণ অসংখ্য পর্যায়ে হলে

$$-W = - \int_{V_1}^{V_2} Pdv = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dv \quad (\text{যেহেতু } PV = RT \text{ এক মোল আদর্শ গ্যাসের জন্য})$$

$$\approx RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{যেহেতু এটি সমতাপীয় সম্প্রসারণ})$$

$$\approx RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (\text{যেহেতু সমতাপীয় পরিবর্তনে } \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2})$$

$$\text{সুতরাং } -W_{rev} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \approx RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{এখন } \frac{P_1}{P_2} = \left(1 + \frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$\text{অথবা } -W_{rev} = RT \ln \left(1 + \frac{P_1 - P_2}{P_2}\right)$$

$$= RT \frac{P_1 - P_2}{P_2} \quad [\therefore \frac{P_1 - P_2}{P_2} \text{ খুবই ক্ষুদ্র সংখ্যা}]$$

গ্যাসের সমতাপীয় অপরাবর্ত সম্প্রসারণে কৃতকার্য :

গ্যাসের চাপ একবারে P_1 থেকে P_2 চাপে কমালে গ্যাস P_2 চাপে V_1 থেকে V_2 -তে সরাসরি প্রসারিত হবে এবং এরফলে গ্যাস দ্বারা কৃতকার্য

$$-W_{ir} = P_2(V_2 - V_1) \quad (P_2 \text{ এখানে অন্তিম চাপ})$$

$$= P_2 \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right) \quad [\text{এখানে উষ্ণতা } T \text{ নির্দিষ্ট}]$$

$$= RT \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right) = RT \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right)$$

এখানে দেখানো যায় পরাবর্ত কার্য $>$ অপরাবর্ত কার্য

পরাবর্ত কার্য - অপরাবর্ত কার্য। এখানে আমরা কার্যের পরিমাণের কথাই ধরবো।

$$\begin{aligned} |-W_{rev}| - |-W_{ir}| &= RT \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) - RT \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right) \\ &= RT(P_1 - P_2) \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) \\ &= RT(P_1 - P_2) \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1 P_2} \right) = \frac{RT(P_1 - P_2)^2}{P_1 P_2} > 0 \end{aligned}$$

যেহেতু P_1 ও P_2 ধনাত্মক সংখ্যা এবং $(P_1 - P_2)^2$ ও বর্গ হওয়ার জন্য সর্বদাই ধনাত্মক।

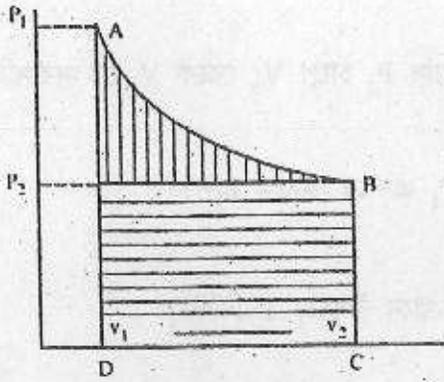
$$\therefore |-W_{rev}| - |-W_{ir}| = \text{ধনাত্মক সংখ্যা}$$

$$\therefore -W_{rev} > -W_{ir}$$

অতএব পরাবর্ত পদ্ধতিতে সর্বাধিক কার্য হয়।

যদি হোক n মোলের ক্ষেত্রে উক্ত কার্যের মানের সঙ্গে n গুণ করতে হবে।

P-V লেখচিত্রের (চিত্র 5.2 এবং চিত্র 5.3) মাধ্যমে পরাবর্ত ও অপরাবর্ত-কার্যের তুলনা করা যায়। তত্ত্বের প্রসারণ A থেকে B হলে লেখচিত্রের নীচের ক্ষেত্রফল দ্বারা কার্য মাপা যায়।



চিত্র - 5.2

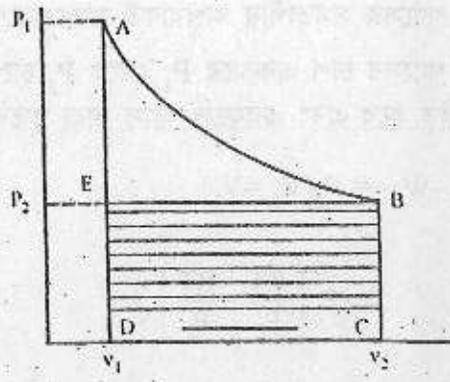
তন্ত্রের পরাবর্ত কার্যের মান

$$RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

∴ কার্য ABCD ক্ষেত্রফলের দ্বারা চিহ্নিত

সুতরাং এখানে প্রতীয়মান হয় যে $ABCD > EBCD$

অর্থাৎ $-W_{rev} > -W_{ir}$



চিত্র - 5.3

তন্ত্রের অপরাবর্ত কার্যের নাম

$$P_2(V_2 - V_1)$$

এখানে কার্য EBCD ক্ষেত্রফলের দ্বারা চিহ্নিত।

5A.6.4 আভ্যন্তরীণ শক্তি বা আন্তর শক্তি (Internal Energy)

একটি গ্যাসীয় তন্ত্র সম্পূর্ণ বিচ্ছিন্ন (Isolated) অবস্থায় থেকে কার্য সম্পন্ন করলে তার উষ্ণতা কমে যায় এবং বলা হয় তন্ত্রের অন্তর্নিহিত শক্তির বিনিময়ে কার্যসম্পন্ন হয়েছে।

0°C-এ এক গ্রাম বরফকে 0°C-এ এক গ্রাম জলে পরিণত করতে 80 ক্যালোরি তাপশক্তির প্রয়োজন হয়। এখানে একই উষ্ণতায় জল লীনতাপ গ্রহণ বা বর্জনের ফলে দুটি তাপগতীয় অবস্থায় অবস্থান করে। এক্ষেত্রে লীন তাপকেই দুটি অবস্থার আভ্যন্তরীণ তাপের পরিবর্তন হিসাবে লেখা যায়। তাপ প্রয়োগে একটি গ্যাসীয় তন্ত্রে অণুগুলির চলন, ঘর্ষণ ও কম্পন শক্তি ইত্যাদির বৃদ্ধির ফলে আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি পায়।

তাপগতি বিজ্ঞানে সাধারণতঃ এই শক্তি U দ্বারা চিহ্নিত করা হয়।

যান্ত্রিক স্থিতি শক্তির মত এই শক্তি তন্ত্রের অবস্থার উপর নির্ভর করে। কীভাবে, কোন পথে অবস্থান্তর হয়েছে তার উপর নয়।

কোন অবস্থায় এই শক্তির পরম মান নির্ণয় করা যায় না। কেবলমাত্র একটি সাম্যাবস্থা থেকে অন্য একটি সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হলে তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির অন্তর ΔU নির্ণয় করা সম্ভব। এই শক্তি বৃদ্ধি হলে ΔU এবং হ্রাস পেলে $-\Delta U$ লেখা হয়। অণু পরিমাণ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে যথাক্রমে dU ও $-dU$ রূপে প্রকাশ করা হয়। এই ধরনের ভৌত রাশিগুলিকে অবস্থা অপেক্ষক (State function) বলে। চাপ, আয়তন ও উষ্ণতা এই তিনটি কারক বা চল্লের সাহায্যে একটি ভৌত রাশির সাম্যাবস্থা নির্ধারণ করা হয়। এদের পারস্পরিক সম্পর্কের কারণে যে কোন দুটির মান জানা থাকলে তৃতীয়টি নির্দিষ্ট হয়। সুতরাং অবস্থা অপেক্ষক U -কে যে কোন দুটি নিরপেক্ষ কারকের সাহায্যে লেখা যায়।

$$\text{অর্থাৎ } U = f(P, V) \text{ বা } U = f(P, T) \text{ বা } U = f(T, V)।$$

অবস্থা অপেক্ষক হওয়ায় U -এর অনুমাপ dU -সম্পূর্ণ (সঠিক) অবকল (perfect differential) এবং দুটি নির্দিষ্ট অবস্থার মধ্যে dU -এর সমাকলন সম্ভব।

$$\text{ধরা যাক, } U = f(T, V), \text{ তাহলে } du \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

তন্ত্রের পরিবর্তন যেভাবেই হোক না কেন (তাপ বিনিময় এবং কার্য করার ফলে) তন্ত্র যদি প্রাথমিক অবস্থায় ফিরে আসে (চক্রীয় পদ্ধতি) তবে আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তনের মান শূন্য হবে।

$$\text{অতএব লেখা যায় চক্রীয় পদ্ধতিতে } \Delta U = 0 \text{ অথবা } \oint dU = 0$$

আভ্যন্তরীণ শক্তির একটি পরিমাণগত ধর্ম বা ব্যাপকচলের উদাহরণ। অন্যান্য অবস্থা অপেক্ষকের মত এটিও পদার্থের পরিমাণের উপর নির্ভরশীল। পদার্থের পরিমাণ বাড়লে আভ্যন্তরীণ শক্তি বাড়ে। সেক্ষেত্রে এর মান নির্ণয় করার জন্য মোল প্রতি আভ্যন্তরীণ শক্তির অন্তর হিসাবে নির্ণয় করা হয়। ΔU প্রতি মোল।

5A.7 তাপগতিবিদ্যার আদি সূত্র বা শূন্যতম সূত্র (Zeroth law of thermodynamics)

তিনটি তন্ত্র A, B এবং C-এর মধ্যে যদি A তন্ত্র B তন্ত্রের সঙ্গে তাপীয় সাম্যে অবস্থান করে এবং C তন্ত্রও যদি পুনরায় B তন্ত্রের সঙ্গে তাপীয় সাম্যে অবস্থান করে তবে A ও C উভয়ে তাপীয় সাম্যে অবস্থান করবে। অর্থাৎ তিনটি তন্ত্রই একই উষ্ণতায় থাকবে। সুতরাং ঘটনাটিকে সূত্রাকারে বিবৃত করা যায় এইভাবে যে 'দুটি তন্ত্র যদি পৃথক পৃথকভাবে তৃতীয় একটি তন্ত্রের সঙ্গে তাপীয় সাম্যাবস্থায় থাকে তাহলে তন্ত্র তিনটিই পারস্পরিক তাপীয় সাম্যাবস্থায় থাকবে।

এই সূত্রটিকে তাপগতিবিদ্যার শূন্যতম সূত্র বলে। এই সূত্রের মধ্যে উষ্ণতার ধারণাকে স্বীকার করে নেওয়া হয়েছে এবং এই সূত্রটি স্বতঃসিদ্ধের মত মনে হয়। এই কারণেই বিজ্ঞানীরা প্রথমদিকে এই সূত্রের কথা ভাবেননি। প্রথম সূত্র এমনকি দ্বিতীয়সূত্র আবিষ্কারের পরে এই সূত্রটি আবিষ্কৃত হয়েছে।

5B তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র

তাপগতিবিদ্যা মূলত তথ্য নির্ভর এবং দৈনন্দিন অভিজ্ঞতা প্রসূত। পরীক্ষাভিত্তিক তথ্যের উপর নির্ভর করে কয়েকটি মূল সূত্রের আলোচনাই তাপগতিবিদ্যার বিষয়বস্তু।

5B.1 প্রথম সূত্র (The First Law) :

শক্তির একরূপ থেকে অন্যরূপে রূপান্তর প্রকৃতিতে স্বাভাবিক ঘটনা। মেয়ার, জুল, কেলভিন এবং আরও অনেকের সমস্ত গবেষণার ফলে একথা প্রমাণিত হয়েছে যে যখন কোন এক প্রকার শক্তি বিলুপ্ত হয়, ঠিক সমপরিমাণ অন্য কোন শক্তি সৃষ্টি হয়। অর্থাৎ শক্তিকে বিনষ্ট করা যায় না। আবার শূন্য অবস্থা থেকে শক্তি তৈরি করাও যায় না। সুতরাং শক্তির রূপান্তর ঘটে কিন্তু মোট শক্তির পরিমাণ একই থাকে।

তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র কার্যত তাপ ও কার্যের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক স্থাপন করে। ব্যাপক অর্থে শক্তির নিত্যতা সূত্রই তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র। বিপরীত ধারণাবশত কেউ কেউ প্রথম শ্রেণীর অবিরাম গতিসম্পন্ন এমন যন্ত্র তৈরির কথা ভেবেছিলেন যাতে কোন শক্তির বিনিময় ছাড়াই কার্য উৎপাদন করা যাবে। কিন্তু সে প্রচেষ্টা বার বার ভুল প্রমাণিত হয়েছে।

প্রথম সূত্রকে বিভিন্ন জনের গবেষণা থেকে বিভিন্নভাবে প্রকাশ করা যায় কিন্তু সেগুলি শেষপর্যন্ত একই অর্থ বহন করে।

বিবৃতি নং 1 : শক্তির একরূপ থেকে অন্যরূপে রূপান্তর সম্ভব কিন্তু শক্তি কখনও সৃষ্টি করা যায় না অথবা বিনাশ করা যায় না।

বিবৃতি নং 2 : একটি নিঃসঙ্গ তন্ত্রের মোট শক্তির পরিমাণ সর্বদা একই থাকে। যদি কোন এক ধরনের শক্তির বিনাশ ঘটে তবে সমতুল পরিমাণ অন্য কোনরূপ শক্তির আবির্ভাব ঘটবেই।

বিবৃতি নং 3 : এমন কোন যন্ত্র তৈরি করা সম্ভব নয় যা অন্য কোন উৎস থেকে শক্তি সংগ্রহ না করে অবিরত কার্য সম্পাদন করতে পারবে।

এই ধরনের কাল্পনিক যন্ত্রকে নিয়ত গতি সম্পন্ন প্রথম শ্রেণীর যন্ত্র বলা হয়।

সমগ্র বিশ্বকে একটি নিঃসঙ্গ একক তন্ত্র হিসাবে ধরলে সমগ্র বিশ্বে মোট শক্তির পরিমাণ অপরিবর্তিত বা সংরক্ষিত থাকবে। বিশ্বের অন্তর্নিহিত শক্তির রূপান্তর যতবার এবং যতবুপেই হোক না কেন মোট শক্তির পরিমাণ এক, যা শক্তির নিত্যতা সূত্রকে সমর্থন করে। অর্থাৎ শক্তির সৃষ্টি বা বিনাশ সম্ভব নয়। যদি নিয়ত গতিসম্পন্ন যন্ত্র তৈরি করা সম্ভব হত যা বাইরের কোন শক্তির বিনিময় ছাড়াই অবিরত কার্য উৎপাদন করতে পারে তবে বিশ্বের মোট শক্তির বৃদ্ধি হত যা শক্তির নিত্যতা সূত্রকে অস্বীকার করে। সুতরাং উপরের তিনটি বিবৃতিই একই বস্তুর প্রতিধ্বনি।

আইনস্টাইনের আপেক্ষিক তত্ত্ব আবিষ্কারের ফলশ্রুতি আইনস্টাইনের যুগান্তকারী সমীকরণ $E = mc^2$ অর্থাৎ বস্তুর m ভরের বিনাশে উৎপন্ন শক্তির পরিমাণ mc^2 ($c =$ শূন্য মাধ্যমে আলোর গতিবেগ)। শক্তি ও ভরের মধ্যে সম্পর্ক বর্তমান। তাই ভর অথবা শক্তির অবিনাশিতা আলাদাভাবে সত্য নয়। একটি নিঃসঙ্গ বা একক তন্ত্রের ভর ও শক্তির মোট পরিমাণ সর্বদা অপরিবর্তিত থাকে। এই সত্য তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রের ভাবনা আরও সুরক্ষিত করেছে।

5B.2 তাপগতি বিদ্যার প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ (Mathematical expression of 1st Law of Thermodynamics)

তাপগতি বিদ্যার প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ দেন হেলমহোলৎজ (Helmholtz)। একটি তাপগতীয় তন্ত্রে তাপ প্রয়োগ করলে, নিম্নলিখিত তিনটি ঘটনার যে কোন একটি ঘটতে পারে।

1. তন্ত্র দ্বারা গৃহীত তাপ সম্পূর্ণরূপে তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি করতে পারে।
2. তন্ত্র দ্বারা গৃহীত তাপ সম্পূর্ণরূপে তন্ত্র দ্বারা কার্যে পরিণত হতে পারে।
3. তন্ত্র দ্বারা গৃহীত তাপ আংশিকভাবে তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি করতে পারে এবং আংশিকভাবে তন্ত্র দ্বারা কার্যে পরিণত হতে পারে।

এর মধ্যে তৃতীয় সম্ভাবনাটি সাধারণভাবে গ্রহণযোগ্য যা শর্তসাপেক্ষে সবকটি সম্ভাবনাকেই ব্যাখ্যা করতে পারে।

ধরা যাক প্রারম্ভিক অবস্থায় তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তি U_1 । q পরিমাণ তাপ তন্ত্রে প্রয়োগ করা হল। ফলে অন্তিম অবস্থায় তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তি হল U_2 এবং তাপের বাকী অংশে তন্ত্র দ্বারা কৃতকার্যের মান $(-w)$ অতএব

$$U_1 + q = U_2 + (-w)$$

$$\text{বা } q = (U_2 - U_1) + (-w)$$

অর্থাৎ অতএব গৃহীত তাপ = আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি + তন্ত্র দ্বারা কৃতকার্য

$$\text{অথবা } q = \Delta U - w \text{ অথবা } \Delta U = q + w \text{ (5B.2.1)}$$

এবং অণু পরিবর্তনের ক্ষেত্রে গাণিতিক আকারে লেখা যায়।

$$dU = dq + dw. \quad (5B.2.2)$$

এখানে q এবং w কে ছোট অক্ষরে লেখা হয়েছে এবং U কে বড় অক্ষরে লেখা হয়েছে একথা মনে রেখে যে U , আভ্যন্তরীণ শক্তি অবস্থা অপেক্ষক এবং dU সম্পূর্ণ অবকল। কিন্তু q ও w অর্থাৎ তাপ এবং কার্য এর পরিবর্তন পথ নির্ভর এবং dq ও dw অসম্পূর্ণ অবকল এবং এদের কখনই সম্পূর্ণ অবকল বলা যাবে না যদিও অণু পরিবর্তনের ক্ষেত্রে সুবিধার জন্য dq ও dw হিসাবে লেখা হয়েছে। কখনও কখনও সাধারণ অবকল বোঝাতে d এর উপরে একটি কাঁটা চিহ্ন দেওয়া হয়ে থাকে অথবা ডেণ্টা (δ) চিহ্ন দিয়ে লেখা হয়। যেমন, $dU = \delta q + \delta w$ । তবে এখানে আমরা মনে রাখবো dq ও dw অসম্পূর্ণ অবকল এবং q ও w অবস্থা অপেক্ষক নয়।

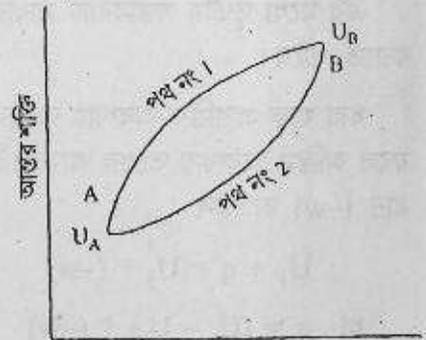
তন্ত্রটি যদি P চাপে dv আয়তন প্রসারণের ফলে যান্ত্রিক ($P - v$) কার্য করে তবে সমীকরণটিকে লেখা যায়।

$$dU = dq - Pdv. \quad (5B.2.3)$$

সমীকরণ (5B.2.1.), (5B.2.2) এবং (5B.2.3) কে তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রের গাণিতিক রূপ বলা যায়। এখানে তন্ত্রটি গ্যাসীয় এবং বদ্ধতন্ত্র হিসাবে দেখানো হয়েছে। এখানে পদগুলির চিহ্ন সম্পর্কে সচেতন হওয়া প্রয়োজন। আভ্যন্তরীণ শক্তির বৃদ্ধি ΔU ও হ্রাস $-\Delta U$ দিয়ে এবং তাপ গ্রহণ ও বর্জন যথাক্রমে $+q$ ও $-q$ দিয়ে প্রকাশ করা হয়। কিন্তু তন্ত্র দ্বারা কৃতকার্য ($-w$) এবং তন্ত্রের উপর কৃতকার্য $+w$ হিসাবে চিহ্নিত করা হয়েছে।

5B.3 বিভিন্ন প্রক্রিয়ায় প্রথম সূত্রের প্রয়োগ

- (i) চক্রীয় প্রক্রিয়া : আভ্যন্তরীণ শক্তি অবস্থা অপেক্ষক। ফলে চক্রীয় প্রক্রিয়ায় আন্তর শক্তির মোট পরিবর্তনের মান শূন্য। তন্ত্র যখন A অবস্থা থেকে B অবস্থায় স্থানান্তরিত হয় তখন একাধিক পথে হতে পারে। (চিত্র-5.4) ধরা যাক পথ নং 1 এ তন্ত্র A থেকে B তে যায় এবং পথ নং 2 এ B থেকে A তে ফিরে আসে। সেক্ষেত্রে $A \rightarrow B$ আন্তর শক্তির পরিবর্তন $U_B - U_A$ এবং যখন $B \rightarrow A$ তে ফিরে আসে তখন আন্তর শক্তির



চিত্র - 5.4

পরিবর্তন $U_A - U_B$ । সুতরাং চক্রীয় প্রক্রিয়ায় মোট আন্তর শক্তির পরিবর্তন
 $(U_B - U_A) + (U_A - U_B) = 0$

সেক্ষেত্রে প্রথম সূত্র থেকে পাওয়া যায় $\Delta U = q + w$

অথবা $q = -w$ (5B.3.1)

এবং এই সিদ্ধান্তে উপনীত হওয়া যায় যে একটি তন্ত্রের সম্পূর্ণ চক্রীয় প্রক্রিয়ায় বিভিন্ন স্তরে গৃহীত তাপের সমষ্টি, উহার বিভিন্ন স্তরে কৃতকার্যের সমষ্টির সমান।

(ii) স্থির আয়তনে পরিবর্তন (Change at Constant Volume) : যখন একটি বস্তু পাত্রে আবদ্ধ গ্যাসের সংকোচন বা প্রসারণের ফলে কার্য হয় তখন $dv = 0$ এবং $dW = -Pdv = 0$

সুতরাং প্রথম সূত্রানুসারে $dU = dq_v$, অথবা $\Delta U = q_v$.

অর্থাৎ তন্ত্রের আয়তন স্থির থাকলে গৃহীত তাপ সম্পূর্ণভাবে আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধিতে ব্যয়িত হয়।

(iii) বুদ্ধতাপীয় পরিবর্তন (Adiabatic Change) : বুদ্ধতাপীয় পরিবর্তনে তন্ত্র ও পরিবেশের মধ্যে তাপের আদান-প্রদান হয় না। অর্থাৎ তন্ত্রের তাপের পরিমাণ স্থির থাকে। সুতরাং $q = 0$ এবং $\Delta U = W$ অথবা $-\Delta U = -W$

বুদ্ধতাপীয় অবস্থায় তন্ত্রের উপর কৃতকার্যের পরিমাণ তন্ত্রের আন্তর শক্তি বৃদ্ধির সমান। অন্যভাবে বুদ্ধতাপীয় অবস্থায় তন্ত্রের দ্বারা কৃতকার্যের পরিমাণ আন্তর শক্তি হ্রাসের সঙ্গে সমান।

5B.4 তাপাধেয় বা এনথ্যালপি বা মোটশক্তি (Heat Content or Enthalpy)

তাপগতি বিদ্যার প্রথম সূত্র থেকে পাওয়া যায়

$\Delta U = q + w = q - P\Delta V = q_v$ যখন $\Delta V = 0$ অর্থাৎ আয়তন যখন স্থির থাকে। কিন্তু রাসায়নিক ও ভৌত পরিবর্তনগুলি অধিকাংশ স্থির চাপে ঘটে। তন্ত্র স্থিরচাপে কেবলমাত্র যান্ত্রিক কার্য করলে প্রথম সূত্র থেকে পাওয়া যায়।

$\Delta U = q + w = q - P\Delta V$ সুতরাং 1 এবং 2 দুটি অবস্থান্তরে পাওয়া যায়

$$U_2 - U_1 = q - P(V_2 - V_1)$$

অথবা $(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = q_p =$ স্থির চাপে তন্ত্র দ্বারা শোষিত তাপ।

ধরা যাক $H = U + PV$ (5B.4.1)

U ও PV উভয়কেই শক্তির এককে প্রকাশ করা যায় এবং উভয়েই অবস্থা অপেক্ষক। P ও V অবস্থার কারণ এবং চাপ ও আয়তনের গুণফল কায়িক শক্তির প্রকাশ এবং U আন্তর শক্তি। সুতরাং উভয়ের যোগফল মোটশক্তিকে প্রকাশ করে। 'H'-কে তাপাধেয়, এন্থ্যালপি অথবা মোটশক্তি বলা হয়। (5B.4.1.) সমীকরণটি অবকলন করে পাওয়া যায়

$$dH = dU + PdV + Vdp, \quad \text{স্থির চাপে } dp = 0$$

$$\text{সুতরাং } dH = dU + PdV \quad (5B.4.2)$$

$$\text{প্রথম সূত্রানুযায়ী } dq_p = dU + PdV \quad (5B.4.3)$$

সুতরাং (5B.4.2) এবং (5B.4.3.) সমীকরণ থেকে বলা যায়

$$dH = dq_p, \text{ অথবা } \Delta H = q_p.$$

অর্থাৎ এন্থ্যালপি একটি তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষক, সাম্যাবস্থার পরিবর্তনে যার বৃদ্ধি স্থির চাপে তত্ত্ব দ্বারা শোষিত তাপের সমান।

অর্থাৎ এন্থ্যালপির পরিবর্তন = মোট গৃহীত তাপ বা বর্জিত তাপ।

এন্থ্যালপি অবস্থা অপেক্ষক হওয়ায় dH সম্পূর্ণ অবকল এবং চক্রীয় প্রক্রিয়ায় এর পরিবর্তনের মান শূন্য $\oint dH = 0$

ΔH এর মান ধনাত্মক যখন $H_2 > H_1$ । এই পদ্ধতিকে তাপশোষক বিক্রিয়া (endothermic reaction) বলে।

আবার যখন $H_2 < H_1$, ΔH এর মান ঋণাত্মক এবং এই পদ্ধতিকে তাপ উৎপাদক বিক্রিয়া (exothermic reaction) বলে।

5B.5. আদর্শ গ্যাসের স্থির আয়তনে আপেক্ষিক তাপ এবং স্থির চাপে আপেক্ষিক তাপ এবং তাদের মধ্যে সম্পর্ক (Specific heat of ideal gas at constant volume and that at constant pressure and relation between them)

ধরি dq পরিমাণ তাপ প্রয়োগে যদি কোন বস্তুর উষ্ণতা dT বৃদ্ধি পায় তবে 1° উষ্ণতা বৃদ্ধির জন্য প্রয়োজনীয় তাপ

$$C = \frac{dq}{dT}; \dots\dots\dots (5B.5.1)$$

সংজ্ঞা অনুযায়ী C কে তাপগ্রাহিতা বলে।

বস্তুর ভর এক গ্রাম হলে c কে (ছোট অক্ষর) আপেক্ষিক তাপ বলে এবং বস্তুর ভর এক মোল হলে C কে (বড় অক্ষর) মোলার আপেক্ষিক তাপ বা মোলার তাপগ্রাহিতা বলে।

যেখানে $C = M \times c$ অর্থাৎ মোলার আপেক্ষিক তাপ = আণবিক ওজন \times আপেক্ষিক তাপ

স্থির আয়তনে মোলার তাপগ্রাহিতা বা মোলার আপেক্ষিক তাপ (C_v) : স্থির আয়তনে এক মোল ভরের একটি গ্যাসীয় তত্ত্বের এক ডিগ্রি উষ্ণতা বৃদ্ধিতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হয় তাকে স্থির আয়তনে মোলার তাপগ্রাহিতা বলে।

$$C_v = \frac{dq_v}{dT} = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v \quad v \text{ পাদচিহ্নটি স্থির আয়তন নির্দেশ করে।}$$

তাপ গতিবিদ্যার প্রথম সূত্র থেকে পাই : $dq = dU + PdV$

স্থির আয়তনে $dq_v = dU$ যেহেতু $dV = 0$

$$\text{সুতরাং } C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \dots\dots\dots(5B.5.2)$$

আবার স্থির চাপে মোলার তাপগ্রাহিতা (C_p)—স্থির চাপে এক মোল ভরের একটি গ্যাসীয় তত্ত্বের এক ডিগ্রি উষ্ণতা বৃদ্ধি করতে যে পরিমাণ তাপের প্রয়োজন হয় তাকে স্থির চাপে মোলার আপেক্ষিক তাপ বা মোলার তাপগ্রাহিতা বলে।

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad p \text{ পাদচিহ্নটি স্থির চাপ নির্দেশ করে।}$$

এন্থ্যালপির সমীকরণ থেকে পাই $H = U + PV$

অবকলন করে পাই $dH = dU + Pdv + Vdp$

স্থির চাপে $dP = 0 \therefore dH = dU + Pdv = dq_p$ প্রথম সূত্র অনুযায়ী

$$\therefore C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots(5B.5.3)$$

$$\text{অথবা } C_p = \left[\frac{\partial(U+PV)}{\partial T} \right]_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \text{ যেহেতু } H = U + PV \text{ গ্যাসীয় তত্ত্বে } C_p$$

ও C_v এর মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন বা অন্তরফল নির্ণয় : সমীকরণ 2 এবং 3 থেকে পাই।

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots(5B.5.4)$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \dots\dots\dots(5B.5.5)$$

আন্তর শক্তি অবস্থা অপেক্ষক। সুতরাং $U = f(V,T)$ কে আংশিক অবকলন করে পাই—

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv$$

স্থির চাপে উষ্ণতা সাপেক্ষে অবকলন করে পাই

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ এর মান (5B.5.5) সমীকরণে বসিয়ে পাই

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = 0$ (জুলের সূত্র) পরবর্তী অনুচ্ছেদ উল্লেখ্য)

$$\therefore C_p - C_v = P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \dots\dots(5B.5.6)$$

এক মোল আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $PV = RT$

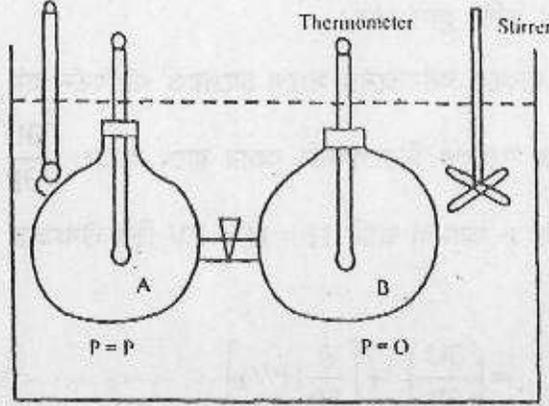
স্থির চাপে উষ্ণতার সাপেক্ষে অবকলন করলে

$$P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = R \text{ সুতরাং (5B.5.6) সমীকরণে বসিয়ে পাই}$$

$$C_p - C_v = R \quad (5B.5.7)$$

5B.6 জুলের পরীক্ষা (Joule's Experiment) :

1844 খ্রিস্টাব্দে বিজ্ঞানী জুল একটি সহজ পরীক্ষার সাহায্যে স্থির উষ্ণতায় গ্যাসের স্বাধীন প্রসারণের ফলে গ্যাসের আন্তর শক্তির পরিবর্তন সম্পর্কে আলোকপাত করেন। ধরা যাক দুটি ধাতব পাত্র A ও B একটি প্যাঁচকল সমন্বিত নলদ্বার যুক্ত (চিত্র-5.5)।



জুলের পরীক্ষা

চিত্র-5.5

এই অবস্থায় পাত্র দুটিকে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার জলাধারে নিমজ্জিত অবস্থায় রাখা হল। পাত্রদুটিতে দুটি থার্মোমিটার এবং জলগাহের মধ্যে একটি থার্মোমিটার এবং একটি আলোড়ক রাখা আছে। ধরি A পাত্রটি P চাপে পরীক্ষণীয় গ্যাস দ্বারা পূর্ণ আছে এবং B পাত্রটি সম্পূর্ণ বায়ু শূণ্য করা আছে। পাত্র এবং জলগাহের তাপমাত্রা দেখা গেল T। এখন প্যাঁচকল খুলে A পাত্রের গ্যাসকে B পাত্রে শূণ্য চাপের বিরুদ্ধে প্রসারিত হতে দেওয়া হল। দেখা গেল পাত্র বা জলগাহের উষ্ণতা বৃদ্ধি হ'ল না, একই থাকল। এর ফলে 'জুল' এই সিদ্ধান্তে উপনীত হলেন যে "স্থির উষ্ণতায় গ্যাসের আয়তন সম্প্রসারণ হলেও আন্তর শক্তির কোন পরিবর্তন হয় না।"

জুলের এই পরীক্ষার ব্যাখ্যা আমরা তাপগতি বিদ্যার প্রথম সূত্র থেকে পাই।

$$dU = dq + dw = dq - PdV$$

পরীক্ষার ফল অনুযায়ী $dT = 0$ অর্থাৎ জলগাহ অথবা পাত্রগুলির মধ্যে তাপের কোন আদানপ্রদান হয় নি। অর্থাৎ $dq = 0$ আবার যেহেতু গ্যাসটি শূণ্য চাপের ($P = 0$) বিরুদ্ধে প্রসারিত হয়েছে, সূত্রাং $PdV = 0$ ।

$$\text{অর্থাৎ } dU = 0 - 0 = 0$$

ফলে আমরা জুলের সূত্রকে গাণিতিক ভাষায় প্রকাশ করতে পারি $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$. (5B.6.1)

জুলের সূত্রটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। যেখানে অণুগুলির মধ্যে অবকর্ষণ বল অগ্রাহ্য করা হয়েছে। বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে আন্তঃ আণবিক আকর্ষণ বল অতিক্রম করে প্রসারণের কাজ করতে হয়। এর জন্য প্রয়োজনীয় শক্তি গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তির (internal energy) বিনিময়ে সম্ভব। এর ফলে গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাস পায়।

আবার উষ্ণতা স্থির থাকলে আয়তনের সংগে চাপেরও পরিবর্তন হয় সুতরাং আভ্যন্তরীণ শক্তি U আয়তনের মত চাপের সংগেও নিরপেক্ষতা বজায় রাখে অর্থাৎ $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$. (5B.6.2)

জুল সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত :- আমরা জানি $H = U + PV$ স্থির উষ্ণতায় P এর সাপেক্ষে অবকলন করলে পাওয়া যায়

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + \left[\frac{\partial}{\partial P}(PV)\right]_T$$

এক মোল আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $PV = RT$

স্থির উষ্ণতায় $\left[\frac{\partial}{\partial P}(PV)\right]_T = 0$ (বয়েলের সূত্র থেকে) (5B.6.4)

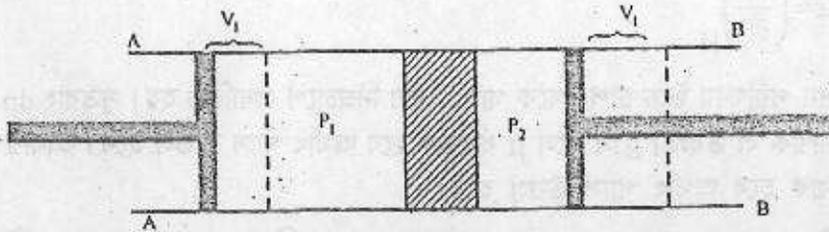
আবার $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$; $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$ (5B.6.3)

পূর্ণরায় $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0$. যেহেতু $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \neq 0 \therefore \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$.

5B.7 জুল-টমসনের পরীক্ষা (Joule-Thomson Experiment)

জুলের পরীক্ষায় দেখা যায় শূন্যচাপের বিবৃদ্ধে গ্যাসকে প্রসারিত করলে গ্যাসের আন্তর শক্তির কোন পরিবর্তন হয় না এবং উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকে যা আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে একমাত্র প্রযোজ্য। কিন্তু জুল ও টমসন শীঘ্রই দেখলেন যে একটি গ্যাসকে সছিদ্র প্লাগের মধ্যে দিয়ে উচ্চ চাপ থেকে নিম্নচাপে ধীরে ধীরে প্রসারিত করা হলে গ্যাসের তাপমাত্রা হ্রাস পায়।

AB সম্পূর্ণ তাপ অন্তরক দেওয়ায় বিশিষ্ট একটি নল (চিত্র-5.6)। নলের মাঝখানে একটি সছিদ্র পর্দা বা Plug এবং দু'পাশে দুটি ওজনহীন ও ঘর্ষণহীন সচল পিস্টন দ্বারা নলটি আবদ্ধ। প্লাগের দু'পাশে ভিন্ন চাপের একটি গ্যাস রাখা হল। প্লাগের বাঁদিকে গ্যাসের চাপ P_1 এবং ডানদিকে রাখা গ্যাসের চাপ P_2 এবং $P_1 > P_2$ । বাঁদিকের পিস্টনে ধীরগতিতে চাপ দেওয়া হল যাতে P_1 চাপ বজায় রেখে V_1 আয়তনের গ্যাস সছিদ্র পর্দার মধ্য দিয়ে ডানদিকে P_2 চাপ বজায় রেখে V_2 আয়তনে প্রসারিত হয়।



চিত্র-5.6

জুল-টমসন প্রক্রিয়ায় এই সম্প্রসারণের ফলে অধিকাংশ গ্যাসই শীতল হয়। কিন্তু হাইড্রোজেন, হিলিয়াম সাধারণ উষ্ণতায় অনুবৃত্ত প্রক্রিয়ায় উত্তপ্ত হয়।

সম-এনথ্যালপীয় প্রক্রিয়া :

এখন বাঁদিকে পিস্টনের উপর চাপ দেওয়ার ফলে তন্ত্রের উপর কৃতকার্যের পরিমাণ $W_1 = P_1 V_1$ । আবার ডানদিকে P_2 চাপের বিরুদ্ধে প্লাগের ছিদ্রের মধ্য দিয়ে আগত গ্যাসের প্রসারণের ফলে গ্যাসীয় তন্ত্র দ্বারা কৃতকার্যের পরিমাণ $-W_2 = P_2 V_2$

সুতরাং তন্ত্র দ্বারা কৃতকার্যের মোট পরিমাণ

$$-W = (-W_2) + (-W_1) = P_2 V_2 + (-P_1 V_1) = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

প্রথম সূত্রানুযায়ী $q = \Delta U - W$ এবং বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় $q = 0$

$$\begin{aligned} \text{সুতরাং } 0 &= (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1) \\ &= (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \end{aligned}$$

$$\text{অথবা } (U_2 + P_2 V_2) = (U_1 + P_1 V_1)$$

$$\text{অথবা } H_2 = H_1 \text{ অথবা } H_2 - H_1 = \Delta H = 0 \quad (5B.7.1)$$

অর্থাৎ জুল-টমসন প্রক্রিয়াটি সম-এনথ্যালপীয় (isoenthalpic)। জুল-টমসন পরীক্ষা একটি অপরাবর্ত প্রক্রিয়া। এখানে এনথ্যালপির পরিবর্তন প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থায় মাপা যায় মধ্যবর্তী অবস্থায়

নয়। উচ্চচাপ থেকে নিম্নচাপে কোন গ্যাসের বৃদ্ধিতাপ সম্প্রসারণের ফলে উষ্ণতার পরিবর্তনকে জুল-টমসন ঘটনা বলে।

আবার সম-এনথ্যালপীয় অবস্থায় একক চাপ হ্রাসের ফলে গ্যাসের উষ্ণতার পরিবর্তনের (হ্রাস বা বৃদ্ধি) পরিমাণকে জুল-টমসন গুণাঙ্ক বা μ বলে।

$$\text{অর্থাৎ } \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

জুল-টমসন পরীক্ষায় উচ্চ-চাপ থেকে গ্যাস সর্বদা নিম্নচাপে প্রসারিত হয়। সুতরাং $dp =$ ঋণাত্মক। এখন dT ঋণাত্মক বা উষ্ণতা হ্রাস হলে μ ধনাত্মক হবে অর্থাৎ গ্যাস শীতল হবে। আবার dT ধনাত্মক হলে μ ঋণাত্মক হবে অর্থাৎ গ্যাস উত্তপ্ত হবে।

H একটি অবস্থা অপেক্ষক এবং $H = f(T, P)$ কে আংশিক অবকলন করলে পাই

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{এখানে } dH = 0 \text{ অতএব } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{অথবা } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{অথবা } \mu = - \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \text{ যেহেতু } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

কিন্তু $H = U + PV$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T$$

$$\therefore \mu = - \frac{1}{C_P} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left[\left(\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T \right] \right\}$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \text{ জুলের সূত্র থেকে এবং}$$

$$\left[\left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)\right]_T = 0 \text{ বয়েলের সূত্র থেকে}$$

$$\text{সুতরাং } \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P} [0 + 0] = 0$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে জুল-টমসন গুণাঙ্ক শূন্য অর্থাৎ জুল-টমসন পরীক্ষায় উষ্ণতার কোন পরিবর্তন হয় না।

কিন্তু বাস্তব গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right\} - \frac{1}{C_P} \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T$$

বাস্তব গ্যাসের সমতাপীয় প্রসারণের ক্ষেত্রে $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T =$ সাধারণত ধনাত্মক রাশি এবং $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T =$ ঋণাত্মক রাশি। সুতরাং ডানদিকের প্রথম অংশ

$$= -\frac{1}{C_P} \{ \text{ধনাত্মক রাশি} \times \text{ঋণাত্মক রাশি} \} = \text{ঋণাত্মক রাশি}$$

$$\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T \text{ অর্থাৎ অ্যামাগার } P_V - P \text{ সমোষ্ণ রেখাগুলির নতি—}$$

$$\text{সুতরাং দ্বিতীয় অংশ} = -\frac{1}{C_P} \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T$$

$$\text{নিম্নচাপ এবং নিম্ন উষ্ণতায় } \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T = \text{ঋণাত্মক রাশি}$$

$$\text{এবং } = -\frac{1}{C_P} [\text{ঋণাত্মক}] = \text{ধনাত্মক রাশি}$$

সুতরাং নিম্নচাপ এবং নিম্নতাপমাত্রায় $\mu =$ ধনাত্মক রাশি + ধনাত্মক রাশি = ধনাত্মক রাশি
সুতরাং গ্যাসের শীতলীকরণ হবে।

উচ্চচাপে এবং উচ্চ তাপমাত্রায় $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T =$ ধনাত্মক রাশি

\therefore দ্বিতীয় অংশ = ঋণাত্মক রাশি

এবং $\mu =$ ধনাত্মক রাশি + ঋণাত্মক রাশি

সুতরাং ১ম পদ থেকে ২য় পদ বড় হলে $\mu =$ ঋণাত্মক রাশি এবং জুল-টমসন উত্তাপন ঘটবে।
এবং উচ্চ উষ্ণতায় $\mu =$ ঋণাত্মক হবে। সুতরাং প্রত্যেক গ্যাসের ক্ষেত্রে এমন একটি উষ্ণতা থাকবে
যে উষ্ণতায় জুল-টমসন গুণাঙ্কের মান $\mu = 0$ হবে। এই উষ্ণতাকে বিলোম উষ্ণতা অথবা উৎক্রমণ
উষ্ণতা (inversion temperature) বলে।

বাস্তব গ্যাসের ডান-ডার-ওয়ালস সমীকরণ থেকে জুল-টমসন গুণাঙ্ক পাওয়া যায়

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right]$$

বিলোম উষ্ণতায় (inversion temperature) $\mu = 0$

সুতরাং, $T_i = \frac{2a}{Rb}$ [a ও b ডান-ডার-ওয়ালস ধ্রুবক] এবং $T_i =$ inversion temperature (বিলোম
উষ্ণতা)

উচ্চ উষ্ণতায় $\frac{2a}{RT} < b$ সুতরাং μ ঋণাত্মক সংখ্যা

নিম্ন উষ্ণতায় $\frac{2a}{RT} > b$ সুতরাং μ ধনাত্মক সংখ্যা

সুতরাং T_i উষ্ণতার নীচে সাধারণ উষ্ণতা (Room temperature) থাকলে তবেই জুল-টমসন
পরীক্ষায় গ্যাসের শীতলীকরণ সম্ভব। H_2 এবং He সাধারণ উষ্ণতায় জুল-টমসন পরীক্ষায় উত্তপ্ত হয়।
কারণ এখানে a-এর মান খুব কম তাই এদের T_i উষ্ণতা সর্বদা সাধারণ উষ্ণতার নীচে থাকে এবং
জুল-টমসন পরীক্ষায় গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি হয়। কিন্তু, উৎক্রমণ উষ্ণতার চেয়ে কম উষ্ণতায়
 $H_2(202K)$ এবং $He(40K)$ জুল-টমসন প্রসারণ করলে H_2 এবং He গ্যাসের উষ্ণতা কমবে। গ্যাসের
শীতলীকরণের ক্ষেত্রে J-T শীতলীকরণই অনুসরণ করা হয়।

5B.8. পরাবর্ত বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের অবস্থার সমীকরণ :

একটি গ্যাসীয় তন্ত্রের বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় $dq = 0$ এবং প্রথম সূত্রানুযায়ী

$$dU = dq + dw = dw = -Pdv.$$

$$\text{অথবা } -dU = -dw = Pdv.$$

গ্যাসীয় তন্ত্রের চাপ অণু পরিমাণ হ্রাস করলে আয়তন অণু পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। এবং তন্ত্রের দ্বারা কৃতকার্যের পরিমাণ আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাসের পরিমাণের সঙ্গে সমান হয়।

$$\text{এখন আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে } dU = C_v dT$$

$$\text{সুতরাং } C_v dT = -PdV = -\frac{RT}{V}dV \quad (1 \text{ mole আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে})$$

$$\text{অথবা } \frac{dT}{T} = -\left(\frac{C_p - C_v}{C_v}\right) \cdot \frac{dV}{V}$$

দুটি অবস্থার মধ্যে সমাকলন করলে পাই

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\text{অথবা } \ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\text{অথবা } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{অথবা } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}$$

$$\therefore TV^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}$$

$$\text{অথবা } \frac{PV}{R} V^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক} \quad \text{অথবা } PV^\gamma = R \times \text{ধ্রুবক} = \text{ধ্রুবক}$$

$$\text{আবার } T \left(\frac{RT}{P}\right)^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক} \quad \text{অথবা } T.T^{(\gamma-1)}P^{(1-\gamma)} = \frac{\text{ধ্রুবক}}{R^{(\gamma-1)}}$$

অথবা $TP^{(1-\gamma)} = \text{ধ্রুবক}$; অথবা $TP^{\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right)} = \text{ধ্রুবক}$

অতএব আদর্শ গ্যাসের বৃদ্ধিতাপ পরিবর্তনে অবস্থার সমীকরণ :—

$PV^\gamma = \text{ধ্রুবক}$; $TV^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}$; $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{ধ্রুবক}$

সমোষ্ণ ও বৃদ্ধিতাপ প্রসারণে লেখদ্বয়ের নতি :

পরাবর্ত সমোষ্ণ এবং বৃদ্ধিতাপ পরিবর্তনের লেখচিত্র (চিত্র নং 5.7).

P-V তলে আঁকা হল। মনে করি সমোষ্ণ ও বৃদ্ধিতাপ গ্যাস প্রসারণের ফলে লেখদ্বয়ের

নতি যথাক্রমে $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{iso}$ এবং $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{adia}$

আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ পরিবর্তনে অবস্থার সমীকরণ $PV = RT = \text{ধ্রুবক} = K$

$$\therefore P = \frac{K}{V}$$

আয়তন সাপেক্ষে অবকলন করে

$$\frac{dP}{dV} = \frac{-K}{V^2} = \frac{-PV}{V^2} = \frac{-P}{V}$$

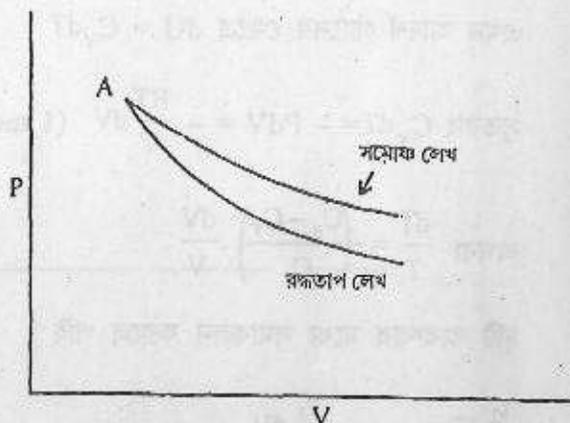
অতএব আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ পরিবর্তনের P-V লেখ এর নতি $-\frac{P}{V}$ ।

আদর্শ গ্যাসের বৃদ্ধিতাপ পরিবর্তনে অবস্থার সমীকরণ $PV^\gamma = \text{ধ্রুবক} = K'$

বা $P = \frac{K'}{V^\gamma}$ । সুতরাং আয়তন সাপেক্ষে অবকলন করলে $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{adia} = -\gamma K' V^{-\gamma-1} = -\gamma \frac{PV^\gamma}{V^{\gamma+1}}$

$$\text{অথবা } \left(\frac{dP}{dV}\right)_{adia} = -\gamma \frac{P}{V}$$

পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় বৃদ্ধিতাপ এবং সমোষ্ণ পরিবর্তনে P-V লেখচিত্রের নতি সর্বদা ঋণাত্মক। এবং γ , 1 ও 1.66 এর মধ্যে থাকে ($1 < \gamma < 1.66$)।



চিত্র : 5.7 পরাবর্ত সমোষ্ণ ও বৃদ্ধিতাপ লেখচিত্র

$$\text{অতএব } \left| \left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{adia}} \right| > \left| \left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{iso}} \right|$$

সুতরাং পরাবর্ত বৃদ্ধতাপ পরিবর্তনে P-V লেখচিত্রের নতি পরাবর্ত সমোষ্ণ পরিবর্তনে P-V লেখচিত্রের নতির চেয়ে অধিক ঢাল সম্পন্ন হয়।

5B.9. আদর্শ গ্যাসের বৃদ্ধতাপ ও পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় কার্য :

বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্র ও পরিবেশের মধ্যে তাপের কোন আদান-প্রদান হয় না। সুতরাং প্রথম সূত্রানুযায়ী বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ার তন্ত্রের কার্যকে গণনা করা যায়

$$q = \Delta U - W \text{ বা } \Delta U = q + W$$

অণু পরিমাণ পরিবর্তনে লেখা যায় $dq = 0$

$$dU = dq + dw \text{ বা } dU = dw \text{ অথবা } -dU = -dW = Pdv$$

সুতরাং বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্র যদি কার্য করে তবে তার আভ্যন্তরীণ শক্তি হ্রাস পায়। এবং তন্ত্র শীতল হয়। আবার তন্ত্রের উপর কার্য হলে আভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধি পায় ও তন্ত্রের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায়।

$$\text{আবার } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \text{ অথবা } dU = C_v dT \text{ আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে।}$$

$$\therefore -dW = Pdv = -C_v dT$$

বৃদ্ধতাপ প্রসারণের ফলে যদি তন্ত্রের আয়তন V_1 থেকে V_2 -তে পরিবর্তিত হয় এবং উষ্ণতা T_1 থেকে T_2 -তে যায় তবে

$$-\int dw = -w = \int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{T_1}^{T_2} C_v dT = -C_v (T_2 - T_1) = C_v (T_1 - T_2)$$

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{R} \text{ এবং } T_2 = \frac{P_2 V_2}{R}$$

$$\text{সুতরাং } -W = \frac{C_v}{R} [P_1 V_1 - P_2 V_2] = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

$$\left[\text{যেহেতু } \frac{C_V}{R} = \frac{1}{R/C_V} = \frac{1}{C_P - C_V} = \frac{1}{\gamma - 1} \right]$$

5B.10 অপরাবর্ত, বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাসের চূড়ান্ত উষ্ণতার পরিমাণ

অপরাবর্ত, বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্র প্রারম্ভিক সাম্যাবস্থা থেকে চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় উপনীত হলে প্রথম সূত্রের সমীকরণটি হবে $\Delta U = q + w$ যেহেতু $q = 0$. $\therefore \Delta U = w$; $\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$ এবং অপরাবর্ত প্রসারণ প্রক্রিয়ায় কার্য $-W = P_2(V_2 - V_1)$ বা $W = -P_2(V_2 - V_1)$.

$$\text{অর্থাৎ কার্যের পরিমাণ } -W = -C_V(T_2 - T_1) = P_2(V_2 - V_1)$$

C_V = মোলার স্থির আয়তন আপেক্ষিক তাপ বা মোলার তাপগ্রাহিতা

T_2 = অন্তিম তাপমাত্রা; T_1 = প্রারম্ভিক তাপমাত্রা।

তন্ত্রের দ্বারা কার্য সম্পন্ন হলে $(-W)$ গ্যাসের উষ্ণতা হ্রাস পায় অর্থাৎ কার্যের পরিমাণ ঋণাত্মক হবে এবং তন্ত্রের উপর কার্য (W) সম্পন্ন হলে গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় অর্থাৎ কার্যের পরিমাণ ধনাত্মক হবে।

কার্যত: অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় গ্যাসের প্রসারণ বা সংকোচনে তন্ত্রের উষ্ণতা কমে বা বাড়ে। অর্থাৎ অন্তিম উষ্ণতা গণনা করা জরুরী এবং তা আমরা নিম্নলিখিত উপায়ে পাই।

$$-\Delta U = -W \text{ বা } -C_V(T_2 - T_1) = P_2(V_2 - V_1)$$

1 Mol আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$C_V(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = P_2(V_1 - V_2)$$

$$\text{বা } C_V(T_2 - T_1) = P_2 \left(\frac{RT_1}{P_1} - \frac{RT_2}{P_2} \right)$$

অথবা সমীকরণটি সাজিয়ে পাওয়া যায়

$$T_2(C_V + R) = \left(R \frac{P_2}{P_1} + C_V \right) T_1$$

$$\text{বা } T_2 = T_1 \left(\frac{C_V + R \frac{P_2}{P_1}}{C_p} \right) = T_1 \left(\frac{C_V}{C_p} + \frac{R}{C_p} \frac{P_2}{P_1} \right)$$

এক পারমাণবিক আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $C_V = \frac{3}{2}R$ এবং $C_p = \frac{5}{2}R$ এবং $\frac{C_V}{C_p} = \frac{3}{5}$ ও $\frac{R}{C_p} = \frac{2}{5}$

$$\text{অর্থাৎ } T_2 = T_1 \left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{P_2}{P_1} \right) = T_1 \left(0.6 + 0.4 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

দেখা গেল যে, এক পারমাণবিক আদর্শ গ্যাসের অপরাবর্ত, বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় চূড়ান্ত উষ্ণতা উপরের সমীকরণ থেকে পাওয়া যায়।

বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় অন্তিম তাপমাত্রা T_2 প্রারম্ভিক তাপমাত্রা T_1 থেকে আলাদা। তবে পরাবর্ত, অপরাবর্ত এবং মুক্ত প্রতিক্ষেত্রে অন্তিম তাপমাত্রা আলাদা হবে। সুতরাং প্রতিক্ষেত্রে W , ΔU এবং ΔH ও আলাদা হবে। সুতরাং T_2 জানার পর বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ার প্রতিক্ষেত্রে W , ΔU ও ΔH গণনা করা যায়।

5B.11 আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত, অপরাবর্ত এবং মুক্ত প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে সমতাপীয় প্রসারণে w , q , ΔU এবং ΔH এর মান

সমতাপীয় প্রসারণের ক্ষেত্রে একটি আদর্শ গ্যাসের তাপমাত্রা সর্বদা এক থাকে। আদর্শ গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তি U কেবলমাত্র উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। জুলের সূত্রানুযায়ী $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = 0$; সুতরাং $dU = 0$ অথবা $\Delta U = 0$ ।

সমতাপীয় প্রসারণে আদর্শ গ্যাসের এনথ্যালপির পরিবর্তন

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + nRdT = 0 + 0 = 0$$

$$\text{অথবা } \Delta H = 0$$

সুতরাং পরাবর্ত, অপরাবর্ত এবং মুক্ত সকল প্রকার সমতাপীয় প্রসারণের ক্ষেত্রে $\Delta U = 0$ এবং $\Delta H = 0$ ।

এখন প্রথম সূত্রের সমীকরণে $dU = dq + dw$ অথবা $\Delta U = q + w$ । সমতাপীয় প্রসারণে dU এর মান বসিয়ে পাই $dq = -dw$ অথবা $q = -w$ ।

w এবং q এর মান নির্ভর করে সমতাপীয় প্রসারণ কিভাবে ঘটে তার উপর যথা পরাবর্ত এবং অপরাবর্ত প্রক্রিয়া।

পরাবর্ত সমতাপীয় প্রসারণ : সমতাপীয় প্রসারণে তন্ত্র দ্বারা কৃতকার্যের পরিমাণ $-dw = P_{ext} dv$ এবং দুটি আয়তনের সীমার মধ্যে কৃতকার্যের পরিমাণ—

$$-\int_1^2 dw = -w = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV$$

এখন পরাবর্ত প্রসারণের ক্ষেত্রে গ্যাসের চাপ এবং বাহ্যিক চাপের পার্থক্য অতি সামান্য অর্থাৎ

$$P_{ext} = (P_{int} - dp) \text{ সুতরাং } -W = \int_{V_1}^{V_2} (P_{int} - dP) dV$$

$$-W = P_{int} dV - \int_{V_1}^{V_2} dP dV$$

দ্বিতীয় পদ সামান্য বলে অগ্রাহ্য করা হয়। আবার আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $P_{int} = \frac{nRT}{V}$ সুতরাং

$$\text{সমীকরণে বসিয়ে পাই } -W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \text{ যেহেতু আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{সমতাপীয় প্রসারণের ক্ষেত্রে } q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

অপরাবর্ত সমতাপীয় প্রসারণ : দুই ধরনের অপরাবর্ত সমতাপীয় প্রসারণ চিহ্নিত করা যায়।

যথা—শূন্যচাপে প্রসারণ বা মুক্ত প্রসারণ এবং নির্দিষ্ট চাপের বিরুদ্ধে প্রসারণ বা অন্তর্বর্তী প্রসারণ।

(a) সমতাপীয় অপরাবর্ত মুক্ত প্রসারণ (Free expansion) এক্ষেত্রে $P_{ext} = 0$ সুতরাং

$$-W = \int_{V_1}^{V_2} P_{int} dV = P_{ext} (V_1 - V_2) = 0 \text{ এবং } q = -W = 0.$$

(b) চাপের বিরুদ্ধে অপরাবর্ত সমতাপীয় প্রসারণ :

এখানে নির্দিষ্ট চাপের বিরুদ্ধে কার্য হয় এবং চাপের মান $0 < P_{ext} \leq P_2$ । সুতরাং

$$-W = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dv = P_{ext} (V_1 - V_2)$$

বা $-w = P_2 (V_2 - V_1)$; $P_2 =$ অন্তিম চাপ।

সূত্রাং এক্ষেত্রে আমরা পাই। $q = -w = P_2(V_2 - V_1)$

বিভিন্ন সমতাপীয় প্রসারণ পদ্ধতিতে q , W , ΔU ও ΔH এর তুলনামূলক আলোচনা।

পরাবর্ত প্রসারণ : $\Delta U = \Delta H = 0$; $q = -w = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

অপরাবর্ত মুক্ত প্রসারণ : $\Delta U = \Delta H = 0$; $q = -w = 0$

নির্দিষ্ট চাপের বিরুদ্ধে অপরাবর্ত প্রসারণ $\Delta U = \Delta H = 0$;

$$q = -w = 0 < P_2(V_2 - V_1) < nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

5B.12 আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত, অপরাবর্ত এবং মুক্ত প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে বৃদ্ধতাপীয় প্রসারণে w , q , ΔU এবং ΔH এর মান :

বৃদ্ধতাপ পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তাপ তন্ত্রের মধ্যে প্রবেশ করে না অথবা তন্ত্র থেকে বাহিরও হয় না।
সূত্রাং $q = 0$

অতএব তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রানুযায়ী আমরা পাই—

$$\Delta U = q + W \text{ অথবা } \Delta U = W \text{ যেখানে আন্তরশক্তি } \Delta U = nC_v \Delta T = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$\text{আবা } -w = -\Delta U = -nC_v(T_2 - T_1) = nC_v(T_1 - T_2) \text{ অর্থাৎ } T_2 < T_1$$

গ্যাস প্রসারণের ক্ষেত্রে W ঋণাত্মক এবং ΔU ঋণাত্মক হবে। অর্থাৎ তন্ত্রের আন্তরশক্তি হ্রাস পাবে।
সঙ্গে সঙ্গে উষ্ণতাও হ্রাস পাবে। অর্থাৎ আন্তর শক্তির বিনিময়ে তন্ত্র কার্য করবে।

এনথ্যালপির পরিবর্তন :

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta PV = nC_v(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1) \\ &= n(C_v + R)(T_2 - T_1) = nC_p(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

2. বৃদ্ধতাপ অপরাবর্ত প্রসারণ :

(a) বৃদ্ধতাপ মুক্ত প্রসারণে পাই $-W = P_{\text{ext}} \Delta V$

$$\therefore P_{\text{ext}} = 0. \therefore -w = 0 \text{ আবার } -w = -\Delta U = -nC_v(T_2^* - T_1) = 0$$

$$\therefore T_2^* = T_1$$

অর্থাৎ আদর্শ গ্যাসের বুদ্ধতাপীয় মুক্ত প্রসারণের ক্ষেত্রেও তাপমাত্রা একই থাকে।

$$\text{এখন } \Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta PV = \Delta U + nR\Delta T = 0 + 0 = 0$$

(b) নির্দিষ্ট চাপের বিরুদ্ধে বুদ্ধতাপ প্রসারণ :

$$\text{এখানে } -W = P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = P_2(V_2 - V_1)$$

$$\text{অথবা } -W = -\Delta U = -nC_v(T'_2 - T_1)$$

$$\text{যেখানে } \Delta U = nC_v(T'_2 - T_1)$$

$$\text{এবং } \Delta H = nC_p(T'_2 - T_1)$$

বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় পরাবর্ত, অপরাবর্ত এবং মুক্ত প্রতিক্ষেত্রেই অন্তিম তাপমাত্রা আলাদা হবে। সুতরাং W , ΔU এবং ΔH ও আলাদা হবে। পরাবর্ত ও অপরাবর্ত উভয়ক্ষেত্রেই T_2 নির্ণয়ের সমীকরণ প্রয়োগ করতে হবে।

বিভিন্ন ধরনের বুদ্ধতাপ প্রসারণের W , ΔU , এবং ΔH এর তুলনা।

$$\text{পরাবর্ত প্রসারণ : } -W = -nC_v(T_2 - T_1) > 0; T_2 < T_1$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) < 0, \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) < 0$$

অপরাবর্ত প্রসারণ :

$$\text{নির্দিষ্ট চাপের বিরুদ্ধে : } -w' = -nC_v(T'_2 - T_1) > 0; T'_2 < T_1$$

$$\Delta U' = nC_v(T'_2 - T_1) < 0; \Delta H' = nC_p(T'_2 - T_1) < 0$$

$$\text{মুক্ত প্রসারণ : } -w'' = -nC_v(T''_2 - T_1) = 0; T''_2 = T_1$$

$$\Delta U'' = nC_v(T''_2 - T_1) = 0; \Delta H'' = nC_p(T''_2 - T_1) = 0$$

$$(i) T_2 < T'_2 < T''_2 = T_1$$

$$(ii) -w > -w' > -w'' = 0$$

$$(iii) \Delta U < \Delta U' < \Delta U'' = 0; \quad |\Delta U| > |\Delta U'| > |\Delta U''| = 0$$

$$(iv) \Delta H < \Delta H' < \Delta H'' = 0; \quad |\Delta H| > |\Delta H'| > |\Delta H''| = 0$$

5AB.1 অনুশীলনী ও উত্তরমালা

1. নিম্নলিখিত কোন কোন তন্ত্রে শক্তি সংরক্ষিত থাকে।
(a) বদ্ধতন্ত্র, (b) মুক্ততন্ত্র (c) বিচ্ছিন্ন তন্ত্র (d) বৃদ্ধতাপ দেওয়ালে বদ্ধতন্ত্র।
উঃ (c) ও (d)।
2. তাপ ও কার্যশক্তির পরিবর্তনের পরিমাণ বোঝাতে q এবং W লেখা হয় কিন্তু Δq এবং ΔW লেখা হয় না—ব্যাখ্যা করুন।

সূত্র : অণু পরিবর্তন dq এবং dW অসম্পূর্ণ অবকল।

3. নিম্নলিখিত প্রক্রিয়াগুলির জন্য q , W , ΔU এবং ΔH এর ধনাত্মক, ঋণাত্মক না শূন্য।
(a) আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত বৃদ্ধতাপ প্রসারণ প্রক্রিয়ায়
(b) আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত সমোষ্ণ প্রসারণ প্রক্রিয়ায়,
(c) শূন্য চাপের বিরুদ্ধে আদর্শ গ্যাসের বৃদ্ধতাপ প্রসারণ প্রক্রিয়ায়,
(d) আদর্শ গ্যাসের জুল টমসন প্রসারণ প্রক্রিয়ায়,
(e) স্থির চাপে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাস উত্তপ্ত করার প্রক্রিয়ায়
(f) স্থির আয়তনে আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত শীতলীভবন প্রক্রিয়ায়
(g) স্থির উষ্ণতায় আদর্শ গ্যাসের পরাবর্ত সংকোচন প্রক্রিয়ায়

- উঃ (a) $q = 0$, $W < 0$, $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$
(b) $q > 0$, $W < 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$
(c) $q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$
(d) $q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$
(e) $q > 0$, $W < 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$
(f) $q < 0$, $W = 0$, $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$
(g) $q < 0$, $W > 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$

4. নিম্নলিখিত ধর্মগুলি সংকীর্ণ না ব্যাপক চল :

(a) ভর, (b) ঘনত্ব, (c) চাপ, (d) অণু ভগ্নাংশ, (e) আয়তন-প্রসারণ গুণাঙ্ক, (f) উষ্ণতা।

সংকীর্ণ চাপ—চাপ, উষ্ণতা, অণু ভরগুণ, আয়তন প্রসারণ গুণাঙ্ক, ঘনত্ব।

ব্যাপক চল—ভর।

5. কোনটি সত্য, কোনটি মিথ্যা—

- বুদ্ধতাপ পরিবর্তনে অণু পরিবর্তন কার্য সম্পূর্ণ অবকল।
- কেবলমাত্র পরাবর্ত পরিবর্তনের লেখচিত্র আঁকা সম্ভব।
- পরাবর্ত-পরিবর্তনের সাম্যাবস্থা বজায় থাকে,
- অপরাবর্ত পরিবর্তনে সাম্যাবস্থা বজায় থাকে না,
- পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় অপরাবর্ত প্রক্রিয়ার থেকে বেশি কার্য সম্পন্ন হয়।
- বুদ্ধতাপ প্রসারণে গ্যাসীয় তন্ত্রের উষ্ণতা হ্রাস পায়,
- খির চাপে তন্ত্রের দ্বারা গৃহীত বা বর্জিত তাপ সম্পূর্ণ অবকল।

উঃ (a) সত্য, (b) সত্য, (c) সত্য, (d) সত্য, (e) সত্য, (f) সত্য, (g) মিথ্যা।

5AB.2 সারাংশ

- তাপগতিবিদ্যায় তাপগতীয় চলগুলি যেমন P, V, T, U, H প্রভৃতি অবস্থা অপেক্ষক অর্থাৎ অবস্থা অনুযায়ী এদের মান নির্দিষ্ট এবং দুটি অবস্থার পার্থক্যে এদের মানের পরিবর্তন নির্দিষ্ট।

অবস্থা অপেক্ষকগুলির অণু পরিবর্তন সম্পূর্ণ অবকল— dP , dT , dU , dH প্রভৃতি সম্পূর্ণ অবকল।

সম্পূর্ণ অবকল অপেক্ষকগুলির সমাকলন সম্ভব এবং সমাকলিত রূপ যেমন

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \Delta U$$

- অন্যদিকে তাপ ও কার্যশক্তি q এবং w অপেক্ষকগুলি অবস্থা অপেক্ষক নয় বরং পথ নির্ভর। অর্থাৎ তাপ ও কার্যশক্তির অণু পরিবর্তন সম্পূর্ণ অবকল নয়। যদিও এখানে তাপ ও কার্যশক্তির অণু পরিবর্তন dq এবং dw হিসাবে লেখা হয়েছে (dq এবং dw অথবা অন্য কোনভাবে লেখা হয়নি) কিন্তু অসম্পূর্ণ অবকলের মোট পরিবর্তন q এবং w হিসাবে লেখা হয়েছে যেহেতু সমাকলন সম্ভব নয়।

- তাপগতীয় চলের অবস্থা অপেক্ষকগুলি একাধিক চলের উপর নির্ভরশীল হওয়ায় মোট পরিবর্তন আংশিক অবকলন পদ্ধতিতে নির্ণয় করা হয়।

$$U = f(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- প্রথমে সূত্রের গাণিতিক রূপ :

$$dU = dq + dw$$

$$\Delta U = q + w$$

$$dU = dq - PdV$$

$$\Delta U = q - P\Delta V$$

- পরাবর্ত, বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় তন্ত্রের কার্যের অণু পরিবর্তন অবস্থা অপেক্ষক এবং আভ্যন্তরীণ শক্তি অণু পরিবর্তনের সমান :

$$dU = dw$$

- চক্রীয় প্রক্রিয়ায় আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন শূন্য হওয়ায় তন্ত্র পরিবেশ থেকে যে পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে তন্ত্র সেই পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে।

$$dq = dw$$

- পরাবর্ত, সমোষ্ণ প্রক্রিয়ায় এক মোল আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ $PV = RT$ । পরাবর্ত, বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় এক মোল আদর্শ গ্যাসের অবস্থার সমীকরণ :

$$PV^\gamma = \text{ধ্রুবক}, TV^{\gamma-1} = \text{ধ্রুবক}, TP \frac{(1-\gamma)}{\gamma} = \text{ধ্রুবক}$$

- সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এক মোল আদর্শ গ্যাসের কার্যের পরিমাণ :

$$-W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

- বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় এক মোল আদর্শ গ্যাসের কার্যের পরিমাণ :

$$-W = -\Delta U = -C_v(T_2 - T_1) = C_v(T_1 - T_2)$$

- তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রের প্রয়োগ :

$$\text{জুলের পরীক্ষা : আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{dU}{dV} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$$

$$C_p - C_v = P \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = R \text{ আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে।}$$

জুল-টমসনের পরীক্ষা : জুল-টমসনের পরীক্ষায় প্রারম্ভিক ও অন্তিম সাম্যাবস্থার এন্থ্যালপি অপরিবর্তিত থাকে।

$$H_2 = H_1 \text{ অর্থাৎ } \Delta H = H_2 - H_1 = 0$$

$$\text{জুল-টমসন গুণাঙ্ক } \mu_{J,T} = -\frac{1}{C_p} \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_T$$

$$\text{বা } \mu_{J,T} = -\frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right)_T \right]$$

$$\text{আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে } \mu_{J,T} = 0$$

বাস্তব গ্যাসের ডান-ভার-ওয়ালস্ সমীকরণ থেকে জুল-টমসন গুণাঙ্ক পাওয়া যায়

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right] \text{ বিলোম উষ্ণতায় } T_i = \frac{2a}{Rb} \quad \mu = 0$$

উচ্চ উষ্ণতায় μ ঋণাত্মক এবং গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি পায় এবং T_i এর নীচের উষ্ণতায় μ ধনাত্মক এবং জুল-টমসন পরীক্ষায় শীতলীভবন হয় এবং গ্যাস তরলে পরিণত হয়।

আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় প্রসারণ পদ্ধতিতে

$$\text{পরাবর্ত প্রসারণে } \Delta H = \Delta H = 0 ; q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{অপরাবর্ত মুক্তপ্রসারণে } \Delta U = \Delta H = 0 ; q = -W = 0$$

$$\text{নির্দিষ্ট চাপের বিরুদ্ধে } \Delta U = \Delta H = 0$$

$$q = -w = P_2(V_2 - V_1) < nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

আদর্শ গ্যাসের বুদ্ধতাপীয় প্রসারণ পদ্ধতিতে : $q = 0$

পর্যাবর্ত প্রসারণে : $T_2 < T_1$ অর্থাৎ $T_{অধিন} < T_{প্রারম্ভিক}$

$$-W = -nC_v(T_2 - T_1) > 0$$

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) < 0; \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) < 0$$

অপর্যাবর্ত প্রসারণে : নির্দিষ্ট তাপের বিরুদ্ধে প্রসারণ :

$$-w' = -nC_v(T_2' - T_1) > 0; T_2' < T_1$$

$$\Delta U' = nC_v(T_2' - T_1) < 0; \Delta H' = nC_p(T_2' - T_1) < 0$$

মুক্ত প্রসারণে $-w'' = \Delta U'' = \Delta H'' = 0$ এবং $T_2'' = T_1$

$$\text{এবং } T_2 < T_2' < T_2'' = T_1$$

5AB.3 গণনামূলক উদাহরণমালা

1. 2 মোল আদর্শ গ্যাস ($C_v = 5$ ক্যালরি ডিগ্রী⁻¹ মোল⁻¹) 10°C উষ্ণতা ও 10 অ্যাটমোস্ফিয়ার চাপ থেকে 50°C উষ্ণতা এবং 2 অ্যাটমোস্ফিয়ার চাপে পরিবর্তিত হল। ΔU এবং ΔH এর মান কত?

উ: $\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = 2 \times 5 \times (56 - 10) = 2 \times 5 \times 40 = 400$ ক্যালরি।

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1) = n \times (C_v + R) (T_2 - T_1) = 2 \times 7 \times 40 = 560 \text{ ক্যালরি}$$

2. 200 গ্রাম জলের উষ্ণতা 30°C থেকে 100°C-এ বৃদ্ধি হতে কতটা তাপের প্রয়োজন? (জলের মোলার তাপ গ্রাহিতা = 18 ক্যাল মোল⁻¹ ডিগ্রী⁻¹)

$$q = nC(T_2 - T_1); \quad n = \frac{200}{18} \quad C = 18 \text{ ক্যাল মোল}^{-1} \text{ ডিগ্রী}^{-1}$$

$$= \frac{200}{18} \times 18(373 - 303)$$

$$= 200 \times 70$$

$$= 14000 \text{ ক্যালরি।}$$

$$T_2 = 273 + 100 = 373 \text{ K}$$

$$T_1 = 273 + 30 = 303 \text{ K}$$

3. একটি তন্ত্র 10³ ক্যালরি তাপ গ্রহণ করে 10¹⁰ আর্গ কার্য করল। আন্তর শক্তির পরিবর্তন কত?

$$\begin{aligned}\text{উ: } \Delta U &= q + w \\ &= q - (-w)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta U &= 10^3 \times 4.18 - 10^3 \\ &= (4.18 - 1) \times 10^3 \\ &= 3.18 \times 10^3 \text{ J.} \\ &= 3.18 \text{ KJ.}\end{aligned}$$

গৃহীত তাপ = $q = 10^3 \times 4.18 \text{ J.}$
তথ্যের দ্বারা কৃতকার্য

$$-w = \frac{10^{10}}{10^7} = 10^3 \text{ J.}$$

4. একটি এক পরমাণুর গ্যাসের উষ্ণতা 0°C এবং চাপ 10 atm. এবং আয়তন 10 লিটার । গ্যাসটিকে (i) পরাবর্ত সমোষ্ণ এবং (ii) পরাবর্ত বৃদ্ধিতাপ প্রসারণে 1 atm. চাপে পরিণত করা হল। দুটি পদ্ধতিতে আয়তন ও কার্যের পরিমাণ নির্ণয় করুন।

উ: এক অ্যাটমোস্ফিয়ার চাপে গ্যাসটির আয়তন

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{10 \times 10}{1} = 100 \text{ লিটার}$$

$$\text{এবং মোল সংখ্যা } \frac{100}{22.4} = 4.46$$

$$T_1 = 273 \text{ K}$$

এক পরমাণুক গ্যাসের ক্ষেত্রে $C_v = 3$ ক্যালরি

$$(i) \text{ সমোষ্ণ প্রসারণে গ্যাসটির আয়তন } v_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = 100 \text{ লিটার}$$

$$\text{কার্য} = 2.303 RT \log \frac{P_1}{P_2}$$

$$= 2.303 \times 8.314 \times 273 \log \left(\frac{10}{1} \right)$$

$$= 2.303 \times 8.314 \times 273 = 5227 \text{ J.}$$

(ii) বৃদ্ধিতাপ প্রসারণে

$$\gamma = 1.67 \text{ গ্যাসটি এক পরমাণুক}$$

বৃদ্ধিতাপ প্রসারণে আয়তন

$$V_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma} V_1$$

$$= (10)^{1/1.67} \times 10$$

$$= 39.7 \text{ লিটার}$$

$$\text{অন্তিম উষ্ণতা } T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\text{বা } T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \times T_1$$

$$= \left(\frac{10}{39.7} \right)^{1.67-1} \times 273$$

$$= 108.4 \text{ K}$$

$$\text{কার্য} = nC_v \Delta T = n \frac{3}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{4.46 \times 3 \times 8.314}{2} \times (108.4 - 273)$$

$$= -9155 \text{ J.}$$

$$\text{বা } -W = 9155 \text{ J}$$

5. 10 mol একটি আদর্শ গ্যাস 0°C স্থির উষ্ণতায় প্রারম্ভিক চাপ 1 atm. থেকে পরাবর্ত প্রসারণে অন্তিম চাপ 0.1 atm-এ পৌঁছায়। q, w, এবং ΔU গণনা করুন।

উঃ প্রসারণটি সমতাপীয় হওয়ায় ΔU = 0

এক্ষেত্রে ৭তম দ্বারা কৃতকার্য

$$-w = \int_{V_1}^{V_2} P dv = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv$$

$$= nRT \int_{V_1}^{V_2} d \ln v = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \text{যেহেতু আদর্শ গ্যাসে} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

প্রত্যেকটি পদের মান বসিয়ে পাওয়া যায়

$$-W = 10 \times 8.314 \times 273 \times 2.303 \log \frac{1}{0.1}$$

$$= 52271.7 \text{ J}$$

$$\text{আবার } \Delta U = q + W \text{ এবং } \Delta U = 0$$

$$\therefore q = -W = 52271.7 \text{ J}$$

এখানে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ΔU শূন্য হওয়ায় গৃহীত তাপ কৃতকার্যের সমান।

6. 100°C তাপমাত্রায় এবং 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে 1 মোল জল জলীয় বাষ্পে পরিণত হয়। q , W , ΔU গণনা করুন। দেওয়া আছে জলীয় বাষ্পের লীনতাপ 540 ক্যালরি/গ্রাম।

এখানে 1 মোল জলকে 100°C থেকে 100°C -এ 1 মোল স্টিমে পরিণত করতে প্রয়োজনীয় তাপ

$$q = 540 \times 18 = 9720 \text{ ক্যালরি} \times 4.18 = 40630 \text{ জুল}$$

এখানে তন্ত্র দ্বারা কৃতকার্য অণু পরিমাণে

$$-dw = Pdv$$

$$P = 1 \text{ বায়ুমণ্ডলীয় চাপ}$$

$$\text{অথবা } -W = \int_1^2 Pdv = P(V_2 - V_1)$$

এখন $V_1 = 1$ মোল জুলের আয়তন = 18 cc .

এবং 1 মোল জলীয় বাষ্পের আয়তন 100°C -এ

$$V_2 = \frac{373}{273} \times 22400 = 30605 \text{ c.c.}$$

যেহেতু 1 atm. চাপে এবং 273K উষ্ণতায়

1 মোল গ্যাসের আয়তন 22400 c.c.

সুতরাং 1 মোল জলের স্টিমে প্রসারণে

$$\text{কার্যের পরিমাণ } -W = 1(30605 - 18)$$

$$= 30587 \text{ c.c. atm.}$$

$$= 30.587 \text{ lihe-atm}$$

$$= \frac{30.587}{0.082} \times 8.314 \text{ যেহেতু } 0.082 \text{ lihe-atm} = 8.314 \text{ J} = 2 \text{ Cal.}$$

$$= 3098 \text{ J}$$

এখন প্রথম সূত্রানুযায়ী

$$\Delta U = q + W = 40630 - 3098$$

$$= 37532 \text{ J}$$

এক্ষেত্রে গৃহীত তাপের বেশির ভাগ অভ্যন্তরীণ শক্তি বৃদ্ধিতে ব্যয়িত হয় এবং তাপের সামান্য অংশ প্রসারণের কাছে ব্যয়িত হয়েছে।

7. 0° উষ্ণতায় 2 atms. চাপে এক মোল একটি এক পরমাণুক গ্যাস 22.4 lit আয়তন থেকে 1 atmos. চাপে 44.8 lit আয়তনে (i) পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় (ii) স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে গ্যাসের অন্তিম চাপ সাম্যচাপে পরিণত হলে অথবা (iii) স্বাধীনভাবে শূন্য চাপের বিরুদ্ধে প্রসারণ ঘটালে প্রতিটি প্রক্রিয়ার জন্য q , W , ΔU এবং ΔH এর মান নির্ণয় করুন।

(i) পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সমোষ্ণ প্রসারণ :

$$\text{এখানে } T_2 = T_1$$

$$; \quad \Delta U = C_v(T_2 - T_1) = 0$$

$$\text{আবার } \Delta H = C_p(T_2 - T_1) = 0$$

$$n = 1 \text{ মোল সংখ্যা}$$

$$\text{প্রথম সূত্রানুসারে } q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 1 \times 8.31 \times 273 \times 2.303 \log \frac{44.8}{22.4}$$

$$= 8.31 \times 273 \times 2.303 \times \log 2$$

$$= 8.31 \times 273 \times 2.303 \times 0.3010$$

$$= 1572.621 \text{ জুল}$$

$$= 1.5726 \text{ কিলো জুল}$$

উঃ গ্যাসীয় তন্ত্র 1.5726 কিঃ জুল তাপ গ্রহণ করে এবং 1.572 কিলো জুল কার্য সম্পন্ন করে।
অভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তন শূন্য 1 এনথ্যালপির মোট পরিবর্তন শূন্য।

(ii) স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে প্রসারণ :

একটি অপরাবর্ত সমোষ্ণ প্রক্রিয়া এবং এখানে স্থির বহিঃচাপ 1 atm. চূড়ান্ত চাপের সমান।

$$\text{অতএব } \Delta U = \Delta H = 0$$

$$\begin{aligned} Q &= -W = P_2(V_2 - V_1) \\ &= 1(44.8 - 22.4) \\ &= 22.4 \text{ লিটার এটমস্} \\ &= 22.4 \times 101.34 \text{ জুল} \\ &= 2270.04 \text{ জুল} \\ &= 2.270 \text{ কিলো জুল} \end{aligned}$$

উঃ গ্যাসীয় তন্ত্র স্থির বহিঃচাপের বিরুদ্ধে সমোষ্ণ প্রসারণে 2.27 কিলো জুল পরিমাণ তাপ গ্রহণ করে এবং 2.27 কিলো জুল পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে। আভ্যন্তরীণ শক্তির মোট পরিবর্তন শূন্য এবং এন্থ্যালপির মোট পরিবর্তন শূন্য।

(iii) শূন্য চাপের বিরুদ্ধে সমতাপীয় স্বাধীন প্রসারণ :

$$\text{শূন্য চাপের বিরুদ্ধে সমতাপীয় স্বাধীন প্রসারণে } \Delta W = 0, \Delta H = 0$$

$$\text{এবং } q = -W = P_2(V_2 - V_1) = 0 \times (V_2 - V_1) = 0$$

শূন্য চাপের বিরুদ্ধে স্বাধীন সমোষ্ণ প্রসারণে q , W , ΔU এবং ΔH এর মান শূন্য। অর্থাৎ মানের কোন পরিবর্তন হয় না।

8. নির্দিষ্ট পরিমাণ বায়ুকে 25°C উষ্ণতায় 20 atm চাপ থেকে জুল-টমসন প্রসারণের মাধ্যমে 1 atm চাপে প্রসারিত করা হল। চূড়ান্ত উষ্ণতা কত হবে? বায়ুর জুল-টমসন গুণাঙ্ক, $\mu_1 = 0.2^\circ\text{C/atm}$. দেওয়া আছে।

উঃ জুল-টমসন প্রসারণের ফলে চাপের পরিবর্তন 20 atm থেকে 1 atm.

$$\text{অর্থাৎ } dP = (1 - 20) = -19 \text{ atm.}$$

$$\text{আবার জুল-টমসন গুণাঙ্ক } \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

$$\text{অথবা } dT = \mu_{JT} \times dP$$

$$= -0.2 \times 19$$

$$= -3.8$$

$$\text{অথবা } T_2 - T_1 = -3.8$$

$$\text{বা } T_2 = T_1 - 3.8$$

$$= 298 - 3.8$$

$$= 294.2\text{K}$$

$$\therefore \text{চূড়ান্ত উষ্ণতা} = 294.2 - 273 = 21.2^\circ\text{C}$$

9. 1 মোল নাইট্রোজেন গ্যাসকে 27°C উষ্ণতায় রুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায়

(i) পরাবর্ত পদ্ধতিতে এবং (ii) স্থায়ী বহিঃচাপের বিরুদ্ধে 10 বায়ুমণ্ডলীয় চাপ থেকে 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে প্রসারিত করা হল যতক্ষণ না সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। চূড়ান্ত উষ্ণতা, q , W , ΔU এবং ΔH নির্ণয় করুন। N_2 গ্যাসের $C_p = \frac{7}{2}R$ এবং N_2 গ্যাসকে আদর্শ গ্যাস হিসাবে ধরা হয়।

উ: (i) রুদ্ধতাপ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় আদর্শ গ্যাস তত্ত্বের অবস্থার সমীকরণ অনুসারে $T_2 P_2^{(1-\gamma)} = T_1 P_1^{(1-\gamma)}$

$$\text{অথবা } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}}$$

$$\text{এখানে } T_1 = 27 + 273 = 300\text{K}$$

$$\text{অথবা } T_2 = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} \times T_1$$

$$P_1 = 10 \text{ বায়ুমণ্ডলীয় চাপ}$$

$$\text{অথবা } T_2 = \left(\frac{10}{1} \right)^{\frac{(1-\gamma)}{\gamma}} \times 300$$

$$P_2 = 1 \text{ বায়ুমণ্ডলীয় চাপ}$$

$$= \left(\frac{10}{1} \right)^{\frac{-0.4}{1.4}} \times 300$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R}$$

$$= 0.518 \times 300$$

$$= 155.4\text{K}$$

$$= \frac{7}{5} = 1.4$$

$$1 - \gamma = 1 - 1.4 = -0.4$$

বুদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায়

$$q = 0$$

এবং $\Delta U = W$

আবার
$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = \frac{5}{2}R(155.4 - 300)$$

$$= \frac{5}{2} \times 8.31 \times (-144.6)\text{ J}$$

$$= -3004.065\text{ J} = -3.004\text{ KJ}$$

$$\therefore W = -3.004\text{ KJ.}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = \frac{7}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{7}{2} \times 8.314 \times (155.4 - 300)$$

$$= \frac{7}{2} \times 8.314 \times (-144.6)$$

$$= -4205.69\text{ J}$$

$$= -4.206\text{ KJ}$$

চূড়ান্ত উষ্ণতার মান 155.4K। এক্ষেত্রে গ্যাসীয় তন্ত্র 3.004 KJ পরিমাণ আভ্যন্তরীণ শক্তি ব্যয় করে 3.004 KJ পরিমাণ কার্য সম্পন্ন করে ফলে উষ্ণতা হ্রাস পায়। এন্থ্যালপির পরিবর্তন -4.206 KJ.

(ii) স্থায়ী বহিঃচাপের বিরুদ্ধে বুদ্ধতাপ প্রসারণ একটি অপরাবর্ত প্রক্রিয়া।

$$q = 0 \therefore \Delta U = W = -P_2(V_2 - V_1)$$

এখানে $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$

$$\therefore C_V(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right)$$

$$\text{অথবা } \frac{5}{2}R(T_2 - T_1) = -R \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\text{অথবা } \frac{5}{2}(T_2 - 300) = -T_2 + 300 \frac{1}{10}$$

$$\text{অথবা } \frac{5}{2}T_2 + T_2 = 750 + 30$$

$$\text{অথবা } \frac{7}{2}T_2 = 780$$

$$\text{অথবা } T_2 = \frac{780 \times 2}{7} = 222.86\text{K}$$

$$W = \Delta U = C_v(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{5}{2} \times 8.314(222.8 - 300)$$

$$= -\frac{5}{2} \times 8.314 \times 77.2$$

$$= -1604.6 \text{ J}$$

$$= -1.6046 \text{ KJ}$$

$$\Delta H = -C_p(T_1 - T_2) = -\frac{7}{2} \times R(300 - 222.8)$$

$$= -\frac{7}{2} \times 8.314 \times 77.2$$

$$= -2246.4 \text{ J}$$

$$= -2.2464 \text{ KJ}$$

5AB.4 প্রশ্নাবলী ও প্রয়োজনীয় সূত্রসমূহ

1. তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রটি বিবৃত ও ব্যাখ্যা করুন।
2. পার্থক্য দেখান
 - (i) সমতাপীয় ও বৃদ্ধতাপীয় প্রক্রিয়া
 - (ii) বৃদ্ধতন্ত্র ও মুক্ততন্ত্র
 - (iii) জুল প্রক্রিয়া ও জুল-টমসন প্রক্রিয়া
 - (iv) পরাবর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়া
3. দেখান যে আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $C_p - C_v = R$
4. জুল-টমসন সম্প্রসারণ কী? প্রমাণ করুন যে ঐ প্রক্রিয়ায় এন্থ্যালপির পরিবর্তন হয় না। জুল-টমসন গুণাঙ্ক কী?

5. প্রতিষ্ঠা করুন : $W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

6. $P.V^\gamma = \text{ধ্রুবক}$ এই সমীকরণটি প্রতিষ্ঠা করুন।

7. নির্দিষ্ট চাপে বিক্রিয়ার তাপ (ΔH) ও নির্দিষ্ট আয়তনে তাপ (ΔU)-এর সম্পর্ক প্রতিষ্ঠা করুন।

8. একটি আদর্শ দ্বিপরিমাণুক গ্যাসের 1 গ্রাম অণু পরিমাণ 27°C উষ্ণতায় 1 লিটার আয়তনে আবদ্ধ আছে। গ্যাসটিকে পরাবর্ত সমোষ্ণ ও পরাবর্ত বৃদ্ধতাপে পৃথকভাবে 10 লিটার আয়তনে প্রসারিত করা হল। প্রত্যেক ক্ষেত্রে কার্যের পরিমাণ জুলে প্রকাশ করুন।

[ইঙ্গিত : $n=1$, $T=300\text{K}$, $V_1=1 \text{ litre}$, $V_2=10 \text{ litre}$,

সমোষ্ণ পরাবর্ত $\Delta U = 0$, $Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

পরাবর্ত বৃদ্ধতাপ $q = 0$, $\Delta U = W = C_v(T_2 - T_1)$,

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \times T_1 = \left(\frac{1}{10}\right)^{(1.4-1)} \times 300$$

দ্বিপরিমাণুক $\gamma = 1.4$

$$\left. \begin{aligned} \frac{C_p}{C_v} &= \frac{7}{5} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{5}{2}R} \end{aligned} \right\}$$

$$\therefore C_v = \frac{5}{2}R$$

9. একটি আদর্শ গ্যাসের সমতাপীয় পরাবর্ত সম্প্রসারণজনিত কাজ নিরূপণের সমীকরণটি উপপাদন করুন। এই কাজকে সর্বাধিক কাজ বলা হয় কেন?
10. পরাবর্ত প্রক্রিয়ার বিশেষত্বগুলি কী?
11. জুল-টমসন গুণাঙ্কের সংজ্ঞা দিন। দেখান যে, শীতলীভবনের সময় এর মান ধনাত্মক ও উষ্ণীভবনের সময় এর মান ঋণাত্মক। উভয়ক্ষেত্রে একটি করে উদাহরণ দিন।
12. উৎক্রমণ উষ্ণতা বা বিলোম উষ্ণতা (inversion temperature) কাকে বলে। বাস্তব গ্যাসের ড্যান্ডার ওয়ালস সমীকরণ থেকে বিলোম উষ্ণতার মান কত হবে দেখান। জুল-টমসন পরীক্ষায় শীতলীভবনের ক্ষেত্রে বিলোম উষ্ণতার গুরুত্ব কতখানি?
13. আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে জুল-টমসন গুণাঙ্ক শূন্য কেন?
14. গ্যাসের চাপ সমোষ্ণ প্রসারণের তুলনায় বৃদ্ধিতাপ প্রসারণে দ্রুত হ্রাস পায়—ব্যাখ্যা করুন।
(b) বৃদ্ধিতাপ প্রসারণে তাপমাত্রা হ্রাস পায় কেন?
15. চক্রীয় পদ্ধতিতে তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রটিকে বিশ্লেষণ করুন।
16. আভ্যন্তরীণ শক্তি এবং এনথ্যালপি কেবলমাত্র অবস্থার উপর নির্ভরশীল কীভাবে এই সিদ্ধান্তে আসা সম্ভব আলোচনা করুন।
17. গ্যাসের বৃদ্ধিতাপীয় প্রসারণ বলতে কী বোঝায়? এরূপ প্রসারণে $PV^\gamma = \text{ধ্রুবক}$ সমীকরণ প্রতিপাদন করুন।
18. আদর্শ গ্যাসের বৃদ্ধিতাপ প্রসারণের ক্ষেত্রে (a) গ্যাস কী পরিমাণ কাজ করে? (b) গ্যাসের আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন অপরিবর্তিত থাকে কী না? (c) গ্যাসের তাপমাত্রার ক্ষেত্রে কী পরিবর্তন ঘটে?
19. 2 মোল আদর্শ গ্যাসকে 100°C উষ্ণতায় উত্তপ্ত করলে আয়তন 1 লিটার থেকে 10 লিটারে প্রসারিত হয়। এক্ষেত্রে সর্বোচ্চ কত কার্য সম্পন্ন হয় জুড়ে প্রকাশ করুন।

সূত্র : এটি সমতাপীয় প্রসারণ

$$n = 2, T = 100 + 273 = 373\text{K} \quad V_1 = 1 \text{ লিটার} \quad V_2 = 10 \text{ লিঃ}$$

$$-W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \times 8.314 \times 373 \times 2.303 \log \frac{10}{1}$$

$$= 2 \times 8.314 \times 373 \times 2.303 = 1.4284 \times 10^4 \text{J}$$

$$= 14.284 \text{ KJ.}$$

20. 1.0 mol আদর্শ গ্যাসকে (a) স্থির চাপে (b) স্থির আয়তনে 25°C থেকে 200°C উষ্ণতা বৃদ্ধি করা হল। q, w, ΔU, ΔH গণনা করুন।

দেওয়া আছে, $C_p = 15 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

সূত্র : (a) $q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H = C_p(T_2 - T_1)$

$\therefore q = \Delta H = 15(473 - 298) \text{ J.}$

$$W = -P_2(V_2 - V_1) = -P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right) = -R \left(T_2 - T_1 \frac{P_2}{P_1} \right) = -R(T_2 - T_1)$$

$= -8.314 \times 175 \text{ J}$

$\Delta U = C_v(T_2 - T_1); C_v = C_p - R = 15 - 1.987 \times 41.8$

(b) $q = \Delta U - W; q = \Delta U + P\Delta V$ $q_v = \Delta U = C_v\Delta T = C_v(T_2 - T_1)$

$W = -P\Delta V = 0$ $\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$

(a) $q = 2625 \text{ J}, W = -1455 \text{ J}; \Delta U = 1172 \text{ J}; \Delta H = 2625 \text{ J}$

(b) $q = 1172 \text{ J}, W = 0; \Delta U = 1172 \text{ J}; \Delta H = 2625 \text{ J}$

21. 2 মোল N_2 গ্যাসকে প্রমাণ উষ্ণতা এবং চাপে পরাবর্ত উপায়ে সংকুচিত করা হল 10 লিটারে। সমোষ্ণ সংকোচন এবং বৃদ্ধতাপ সংকোচনে কার্যের পরিমাণ কত হবে গণনা করুন।

সূত্র : $V_1 = 2 \times 22.4$ লিটার; $V_2 = 10$ লিটার

সমোষ্ণ সংকোচনে $W_{iso} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

বৃদ্ধতাপ সংকোচন $W_{adia} = -\frac{nR(T_2 - T_1)}{1 - \gamma}; T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \times T_1$

একক 5C □ তাপ রসায়ন

পঠন

5C.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

5C.2 বিক্রিয়ার তাপ এবং বিক্রিয়ার এন্থ্যালপি

5C.3 স্থির চাপে বিক্রিয়াতাপ এবং স্থির আয়তনে বিক্রিয়া তাপের সম্পর্ক

5C.4 তাপ রসায়ন বিক্রিয়ায় চিহ্ন সম্পর্কে রীতি

5C.5 তাপ রসায়নের সূত্রসমূহ

5C.5.1 ল্যাভয়সিয়ে এবং লাপ্লাসের সূত্র

5C.5.2 হেসের তাপ সমষ্টির নিত্যতা সূত্র

5C.6 বিভিন্ন বিক্রিয়াজনিত তাপের সংজ্ঞা

5C.6.1 গঠন তাপ বা গঠন এন্থ্যালপি

5C.6.2 দহনতাপ

5C.6.3 সংক্রমণ তাপ নির্ণয়

5C.6.4 আয়নায়ন তাপ

5C.6.5 প্রশমন তাপ

5C.6.6 দ্রবণ তাপ

5C.7 বর্ণ-হারের চক্র

5C.8 কার্চফ সমীকরণ

5C.9 পরমাণুকরণ তাপ

5C.10 বন্ধনী-শক্তি

5C.11 সারাংশ

5C.12 গাণিতিক উদাহরণ

5C.13 প্রশ্নমালা

5C.1 প্রস্তাবনা

যে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় হয় তাপ শোষিত হয়, অথবা তাপ উদ্ভূত হয়। রসায়নের যে বিভাগে রাসায়নিক বিক্রিয়ায়, দ্রবণ প্রস্তুতিতে, পদার্থের এক অবস্থা থেকে অন্য অবস্থায় রূপান্তরে (গলন, বাষ্পীভবন, সংক্রমণ প্রক্রিয়া) তাপশক্তির পরিবর্তন বা আদান-প্রদান নিয়ে আলোচনা করা হয় তাকে তাপ রসায়ন (Thermochemistry) বলে।

তাপদায়ী বা তাপমোচী বিক্রিয়া (Exothermic reactions) :

যে সমস্ত বিক্রিয়া বা পরিবর্তনে তাপ উদ্ভূত হয় অর্থাৎ তদ্ব থেকে তাপ পরিবেশে বর্জিত হয় তাদের তাপদায়ী বা তাপমোচী বিক্রিয়া বলে। এখানে Q এর মান বা এন্থ্যালপির পরিবর্তন ΔH এর মান ঋণাত্মক (-) হয়।

তাপগ্রাহী বা তাপশোষক বিক্রিয়া (Endothermic reactions) :

যে সব বিক্রিয়া বা পরিবর্তনে তাপ শোষিত হয় অর্থাৎ পরিবেশ থেকে তদ্ব তাপ গ্রহণ করে তাদের তাপগ্রাহী বা তাপশোষক বিক্রিয়া বা পরিবর্তন বলে। এক্ষেত্রে Q এর মান বা ΔH এর পরিবর্তন ধনাত্মক (+) হবে।

তাপের পরিবর্তনের কারণ হিসাবে বলা যায় বিভিন্ন ভৌত বা রাসায়নিক প্রক্রিয়ায় আণবিক স্তরে যে পুনর্বিন্যাস ঘটে তার ফলেই তাপের পরিবর্তন ঘটে থাকে। যেমন, রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বন্ধনের ভাঙ্গন এবং গঠনের ফলে তাপের পরিবর্তন হয়। দ্রবণ প্রস্তুতিতে জালক শক্তি (lattice energy) এবং দ্রাবক শক্তি (solvation energy) পার্থক্যের অবস্থান্তরে যেমন তরল থেকে বাষ্পে পরিণত হলে আন্তরাণবিক আকর্ষণের পার্থক্যের ফলে তাপের পরিবর্তন হয়।

অধিকাংশ ভৌত এবং রাসায়নিক প্রক্রিয়া যেহেতু স্থির চাপে সম্পন্ন হয়, মোট তাপের পরিবর্তন এন্থ্যালপির পরিবর্তনের সমান। এন্থ্যালপি অবস্থা অপেক্ষক, তাই তাপ রসায়নকে তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রের অনুসিদ্ধান্ত হিসাবে ব্যাখ্যা করা যায়।

রাসায়নিক পরিবর্তনের ফলে তাপের পরিবর্তন ক্যালরিমিটারের সাহায্যে মাপা সম্ভব। বিভিন্ন ধরনের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ক্যালরিমিটারেরও পার্থক্য করা হয়। ল্যাভয়সিয়ে ও ল্যাঙ্গ্রাস বরফ ক্যালরিমিটারের সাহায্যে কার্বনের দহনজনিত তাপ নির্ণয় করেন। যে পরিমাণ তড়িৎ শক্তির বিনিময়ে ঐ নির্দিষ্ট পরিবর্তন ঘটে তার সমপরিমাণ তাপশক্তিকে দহনজনিত তাপ হিসাবে গণনা করা হয়। বিক্রিয়কগুলি বিশুদ্ধ হলে এবং উৎপন্ন পদার্থ সহজে বিশ্লেষণ করা সম্ভব হলে তাপ পরিমাপ সঠিক হয়। C, H, N এবং O যুক্ত যৌগগুলির তাপ পরিমাপ ক্যালরিমিটারের দ্বারা সহজে সম্ভব। যে সমস্ত যৌগে S, Cl বা ধাতু আছে সেইসব যৌগ ক্যালরিমিটারের পক্ষে উপযুক্ত নয়। যে সমস্ত ক্যালরিমিটারে দহনজনিত তাপ মাপা হয় তাদের 'বন্ধ' ক্যালোরিমিটার বলে।

যে সমস্ত ক্যালরিমিটারের সাহায্যে বিক্রিয়াজনিত তাপ (দহন বিক্রিয়া ছাড়া) মাপা যায় তাকে বিক্রিয়া-ক্যালরিমিটার বলে। বিক্রিয়া ক্যালরিমিটারের সাহায্যে XeF_4 এর গঠনজনিত তাপ মাপা যায়। $\Delta H_f^{289} = 251 \text{ KJ}$ ।

জীব রাসায়নিক বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় করা যায় তাপ-পরিবাহী ক্যালরিমিটারের সাহায্যে। এডিনোসিন ট্রাইফসফেট (ATP) থেকে এডিনোসিন ডাইফসফেট (ADP) এর বিক্রিয়াজনিত তাপ -22.2 KJ , (pH = 7.0) এইভাবে মাপা যায়।

উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি জানতে পারবেন—

- বিক্রিয়া তাপ এবং তার প্রকার
- স্থির চাপে এবং স্থির আয়তনে বিক্রিয়াতাপের সম্পর্ক
- তাপদায়ী ও তাপগ্রাহী তাপের ক্ষেত্রে বিপরীত চিহ্নের ব্যবহার
- তাপ রসায়নের সূত্রগুলি
- বিভিন্ন বিক্রিয়াজনিত তাপের সংজ্ঞা ও তাদের গণনা পদ্ধতি
- জালক শক্তি নির্ণয়ে বর্ণ-হারের চক্রের ব্যবহার
- বিক্রিয়াজনিত তাপে উষ্ণতা নির্ভরতা
- পরমাণুকরণ তাপ
- বন্ধনশক্তির ব্যাখ্যা ও প্রয়োগ

5C.2 বিক্রিয়ার তাপ এবং বিক্রিয়ার এন্থ্যালপি (Heat of reaction and Reaction enthalpy)

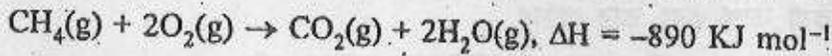
একটি রাসায়নিক সমীকরণে প্রদত্ত বিক্রিয়ক পদার্থের অণুগুলি (গ্রাম অণু পরিমাণ) থেকে উৎপন্ন পদার্থে সম্পূর্ণরূপে পরিণত হতে যে তাপ শোষিত বা উদ্ভূত হয় তাকে বিক্রিয়া তাপ (Q) বলে। বিক্রিয়াটি সর্বদা স্থির চাপে সম্পন্ন হলে ঐ তাপকে বিক্রিয়া এন্থ্যালপিও বলা হয়। তাপের শোষণ ঘটলে ধনাত্মক ও তাপের উদ্ভব হলে ঋণাত্মক তাপ বা এন্থ্যালপি ধরা হয়। অর্থাৎ স্থির চাপে $Q_p = \Delta H$

বিক্রিয়া তাপের একক C.G.S. পদ্ধতিতে কিলোক্যালরি (K. Cal) এবং SI পদ্ধতিতে কিলোজুল (KJ) বলে।

প্রমাণ অবস্থা এবং প্রমাণ বিক্রিয়া তাপ :

যে কোন বিক্রিয়ার তাপের মান উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল। সাধারণভাবে একটি বিক্রিয়ার তাপ পরিমাপ করা হয় এক বায়ুমণ্ডল (1 bar) চাপে ও 25°C (298°K) উষ্ণতায়। একেই প্রমাণ অবস্থা বলা হয়। সাধারণত এই অবস্থাকে কঠিন, তরল ও গ্যাসীয় পদার্থের প্রমাণ অবস্থা হিসাবে ধরা হয়। দ্রবণের ক্ষেত্রে ড্রাবের যে গাঢ়ত্বে একক এ্যাকটিভিটি থাকে তাকে দ্রবণের প্রমাণ গাঢ়ত্ব ধরা হয়। কখনও কখনও প্রমাণ উষ্ণতা ΔH এর পাদচিহ্ন হিসাবে লেখা হয়। উল্লেখ না থাকলেও প্রমাণ অবস্থা ধরা হয়।

সূত্রাং প্রমাণ অবস্থায় (298°K উষ্ণতায় এক বায়ুমণ্ডল চাপে) বিক্রিয়ক থেকে উৎপন্ন পদার্থ গঠন করতে যে পরিমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তন হয় তাকে প্রমাণ বিক্রিয়া তাপ বলে। যেমন—



এখানে 25°C (298K) উষ্ণতায় এক বায়ুমণ্ডল (1 bar) চাপে এক মোল বিশুদ্ধ মিথেন গ্যাস দুই মোল বিশুদ্ধ অক্সিজেন গ্যাসের সঙ্গে বিক্রিয়া করে একই উষ্ণতায় ও চাপে এক মোল বিশুদ্ধ কার্বন ডাই-অক্সাইড গ্যাস ও দুই মোল জলীয় বাষ্প উৎপন্ন করতে 890 KJ mol⁻¹ তাপ ত্যাগ করে। সূত্রাং -890 KJ mol⁻¹ কে এক্ষেত্রে প্রমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তন বলে।

$3A + B \rightarrow 4C + D$ বিক্রিয়ায় প্রমাণ এনথ্যালপির পরিবর্তন হল

$$\Delta H^\circ = (4H_C^\circ + H_D^\circ) - (3H_A^\circ + H_B^\circ)$$

যেমন $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

বিক্রিয়াটির বিক্রিয়াজনিত তাপ

$$\Delta H^\circ = 2H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - (2H_{\text{H}_2}^\circ - 1H_{\text{O}_2}^\circ)$$

5C.3 স্থির চাপে বিক্রিয়া তাপ এবং স্থির আয়তনে বিক্রিয়া তাপের সম্পর্ক (Relation between Heat of Reaction at constant pressure and at constant volume) :

সাধারণত রাসায়নিক বিক্রিয়াজনিত তাপ স্থির চাপে সম্পন্ন হয়। আবার দহনজনিত বিক্রিয়া বুদ্ধতাপ ক্যালরিমিটারে স্থির আয়তনে সম্পন্ন হয়। দহনজনিত বিক্রিয়া বুদ্ধতাপ ক্যালরিমিটারে স্থির আয়তনে সম্পন্ন হয়। স্থিরচাপ ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়াজনিত তাপের মধ্যে সম্পর্ক জানা থাকলে একটি জানলে অপরটি নির্ণয় করা যায়।

তাপগতি বিদ্যার প্রথম সূত্র অনুযায়ী কোন বিক্রিয়ায় আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন ও বিক্রিয়াতাপের পরিবর্তনকে প্রকাশ করা যায়।

$$\Delta U = q + W \text{ অথবা } \Delta U = q - P\Delta V$$

অথবা $q = \Delta U + P\Delta V$, স্থির চাপে লেখাবার

$$q_p = \Delta U + P\Delta V$$

আবার আয়তনের কোন পরিবর্তন না হলে ($\Delta V = 0$), $q_v = \Delta U$

অর্থাৎ কেবল আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তন হলে বিক্রিয়া তাপ

$$q_v = \Delta U$$

আবার এন্থ্যালপির সংজ্ঞা অনুযায়ী $H = U + PV$

অথবা $\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$; স্থির চাপে $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

$$\text{যেহেতু } \Delta P = 0$$

সুতরাং স্থির চাপে বিক্রিয়া তাপের পরিমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তনের সমান। $q_p = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$

অতএব স্থির চাপে এবং স্থির আয়তনে বিক্রিয়া তাপের পার্থক্যের অর্থ বিক্রিয়ার এন্থ্যালপির পরিবর্তন এবং আভ্যন্তরীণ শক্তির পরিবর্তনের পার্থক্যের সমান।

$$q_p - q_v = \Delta H - \Delta U$$

$$= \Delta U_p + P\Delta V - \Delta U_v$$

আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে

$$= P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U_p \approx \Delta U_v$$

$$= n_2RT - n_1RT$$

(আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে)

$$= \Delta nRT$$

যেখানে $T =$ বিক্রিয়ার উষ্ণতা ;

এবং $\Delta n = n_2 - n_1 =$ উৎপন্ন পদার্থের মোল সংখ্যা - বিক্রিয়ক পদার্থের মোল সংখ্যা।

$=$ বিক্রিয়ার মোল সংখ্যার বৃদ্ধি বা হ্রাস।

যদি $\Delta n = +ve$ হয় তবে $q_p > q_v$

যেমন $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ অর্থাৎ $\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1 = +ve$

আবার যখন $\Delta n = -ve$; $q_p < q_v$

যেমন $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ অর্থাৎ $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$

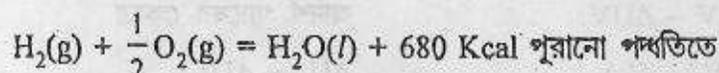
আর যখন $\Delta n = 0$ $q_p = q_v$

যেমন $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$; $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$

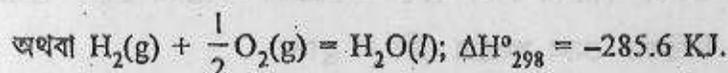
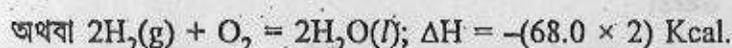
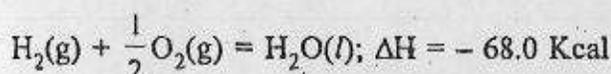
5C.4 তাপ রসায়ন বিক্রিয়ায় চিহ্ন সম্পর্কে রীতি

তাপ রসায়নে রাসায়নিক বিক্রিয়ার সমীকরণ লেখার সময় বিক্রিয়ক এবং উৎপন্ন পদার্থের ভরের সমতার সঙ্গে তাপের সমতাও গণ্য করা হয়। তাপ রসায়নে সমীকরণ লেখার সময় পদার্থের অবস্থা, যেমন কঠিন (s), তরল (l) ও গ্যাসীয় (g) যৌগের সংকেতের পাশে লেখা হয় এবং জলীয় লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে (aq), (aqueous solution-এর সংক্ষেপে) লেখা হয়। বহুরূপতার নির্দিষ্ট রূপটি মৌলের পাশে উল্লেখ করা হয়। পুরনো পদ্ধতিতে তাপ উৎপাদক ও তাপ শোষক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সমীকরণের উৎপন্ন পদার্থের ডান পাশে যথাক্রমে +Q ও -Q যোগ করে লেখা হয়। কিন্তু আধুনিক পদ্ধতিতে বিক্রিয়ার সমীকরণের পরে আলাদাভাবে এনথ্যালপির পরিবর্তনকে (ΔH) দিয়ে লেখা হয়। অর্থাৎ তাপ উৎপাদক হলে $\Delta H = -Q$ এবং তাপ শোষক হলে $\Delta H = +Q$ হিসাবে লেখা হয়। পুরনো পদ্ধতিতে তাপের একক C.G.S. পদ্ধতি ক্যালরি (Cal) অথবা কিলো ক্যালরিতে (Kcal) প্রকাশ করা হয়। এবং আধুনিক পদ্ধতিতে C.G.S. পদ্ধতিতে কিলো ক্যালরি (Kcal) ও S.I পদ্ধতিতে কিলোজুলে (KJ) প্রকাশ করা হয়। আন্তর্জাতিক সিদ্ধান্ত (IUPAC) অনুযায়ী রাসায়নিক সমীকরণের যে কোন অবগুণিতক নেওয়া হয়। কিন্তু বিক্রিয়া তাপের মানও সেইহারাে বাড়িয়ে বা কমিয়ে লিখতে হবে।

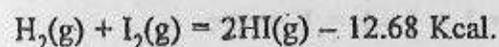
তাপ উৎপাদক প্রক্রিয়া



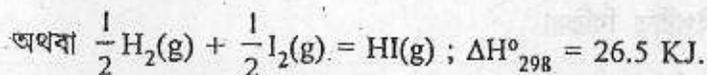
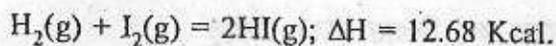
এবং আধুনিক পদ্ধতিতে



তাপশোষক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে পুরানো পদ্ধতিতে



এবং আধুনিক পদ্ধতিতে



$\Delta\text{H}^{\circ}_{298}$ এখানে উপরে লিখিত ০ প্রমাণ অবস্থা নির্দেশ করে এবং 298 এর অর্থ 298K অর্থাৎ 25°C পরে নিচে লেখা হয়। তবে ΔH এর দক্ষিণে কোন চিহ্ন না থাকলে বুঝতে হবে বিক্রিয়াটি প্রমাণ অবস্থায় আছে।

5C.5 তাপ রসায়নের সূত্রসমূহ (Laws of Thermochemistry)

তাপ রসায়ন দুটি সূত্রের উপর নির্ভরশীল।

(i) ল্যাভয়সিয়ে এবং লাপ্লাসের সূত্র (Law of Lavoisier and Laplace)

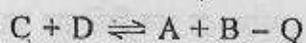
(ii) হেসের তাপসমষ্টির নিত্যতা সূত্র (Hess's Law of Constant Heat Summation) :

5C.B.1. (i) ল্যাভয়সিয়ে এবং লাপ্লাসের সূত্র (Law of Lavoisier and Laplace):

একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় উদ্ভূত (বর্জিত) বা শোষিত তাপের পরিমাণ বিপরীতমুখী ঐ বিক্রিয়ায় শোষিত বা উদ্ভূত (বর্জিত) তাপের সমান কিন্তু বিপরীত চিহ্ন যুক্ত হবে।

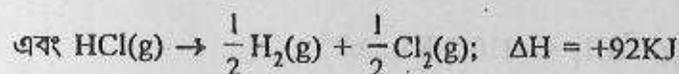
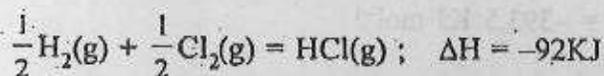
ধরা যাক $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D} + \text{Q}$ একটি উভমুখী বিক্রিয়া।

যদি A ও B বিক্রিয়া করে C ও D উৎপন্ন করতে Q পরিমাণ তাপ উৎপন্ন হয় তাহলে C ও D বিক্রিয়া করে A + B তে পরিণত হতে Q পরিমাণ তাপ শোষিত হবে এবং বিপরীত বিক্রিয়াটি হবে



যেমন $\frac{1}{2}$ মোল $\text{H}_2(\text{g})$ গ্যাস $\frac{1}{2}$ মোল $\text{Cl}_2(\text{g})$ বিক্রিয়া করে 1 মোল $\text{HCl}(\text{g})$ হতে 92 KJ তাপ উদ্ভূত হয় তবে 1 মোল $\text{HCl}(\text{g})$ বিয়োজিত হয়ে $\frac{1}{2}$ মোল H_2 ও $\frac{1}{2}$ মোল $\text{Cl}_2(\text{g})$ হতে সমপরিমাণ তাপ 92 KJ শোষিত হবে। অর্থাৎ $\Delta\text{H} = 92 \text{ KJ}$ ।

এবং সমীকরণে বলা যায়



প্রকৃতপক্ষে এটি তাপগতিবিদ্যার প্রথমসূত্রের অণু সিদ্ধান্ত মাত্র। যেহেতু

q সম্মুখ বিক্রিয়া = - q বিপরীত বিক্রিয়া

অর্থাৎ $q_f + q_r = 0$ অথবা $\Delta q = 0$

অর্থাৎ বিক্রিয়ার মোট তাপশক্তি অপরিবর্তিত থাকে এবং শক্তির নিত্যতাসূত্রকে সমর্থন করে। এখানে উল্লেখ্য যে তাপগতিবিদ্যা আবিষ্কারের বহু পূর্বে 1780 খ্রিস্টাব্দে ল্যাভয়েসিয়ে ও লাপ্লাস তাপ রসায়নের সূত্রটি বিবৃত করেন।

5C.5.2 হেসের তাপসমষ্টির নিত্যতা সূত্র (Hess's Law of Constant Heat Summation)

খির চাপে বা আয়তনে কোন একটি বিক্রিয়া একটি ধাপে সম্পন্ন হলে যে পরিমাণ তাপের পরিবর্তন (বর্জন বা শোষণ) হয় সেই বিক্রিয়াটি একাধিক ধাপে সম্পন্ন হলেও মোট তাপের পরিবর্তন একই থাকবে যদি উভয় ক্ষেত্রে প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থার শর্তগুলি একই হয়।

ধরি একটি বিক্রিয়া A থেকে C তে পরিণত হতে $Q = \Delta H$ পরিমাণ তাপের বর্জন হয়। এবং ঐ একই বিক্রিয়া দুটি ধাপে যথা A থেকে B এবং B থেকে C তে পরিণত হলে তাপের বর্জন যথাক্রমে $Q_1(\Delta H_1)$ এবং $Q_2(\Delta H_2)$ হয়। তবে হেসের সূত্রানুযায়ী তাপের পরিবর্তন হবে

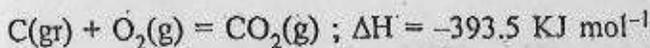
$$Q = Q_1 + Q_2 \text{ অথবা } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

এখানে Q , Q_1 এবং Q_2 অথবা ΔH , ΔH_1 এবং ΔH_2 এদের যে কোন দুটি জানা থাকলে তৃতীয়টি সহজেই নির্ণয় করা যায়।

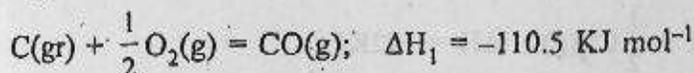
হেস সূত্রের সত্যতার ফলে তাপ রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলিতে বীজগণিতীয় নিয়ম যথা যোগ, বিয়োগ, গুণ, ভাগ ইত্যাদি প্রয়োগ করা চলে। ফলে যে সব বিক্রিয়ার তাপ পরিবর্তন পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয় করা যায় না হেসের সূত্র সেক্ষেত্রে বিশেষ কার্যকরী।

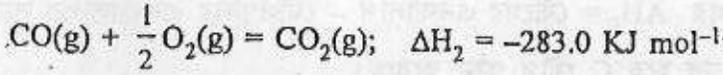
উদাহরণ : কার্বন (গ্রাফাইট) থেকে দহনের ফলে একধাপে কার্বন ডাই-অক্সাইড তৈরি হয় অথবা প্রথমে কার্বন মনোঅক্সাইড এবং দ্বিতীয় ধাপে কার্বন মনোঅক্সাইড থেকে কার্বন ডাইঅক্সাইড তৈরি হয়। কিন্তু উভয় ক্ষেত্রেই মোট তাপ মোচনের পরিমাণ এক হয়।

একধাপে বিক্রিয়া—



এবং দুইধাপে বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে





$$\text{সূত্রাং } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলি যেহেতু স্থিরচাপে সম্পন্ন হয়। এখানে $Q_p = \Delta H$ এবং এটি একটি সম্পূর্ণ অবকল। সূত্রাং রাসায়নিক বিক্রিয়াটি যে প্রক্রিয়াতেই (এক ধাপ অথবা একাধিক ধাপ) সম্পন্ন হোক না কেন মোট বিক্রিয়াজনিত তাপ সবক্ষেত্রেই সমান এবং কখনই পথ নির্ভর নয়।

অতএব এক ধাপে বা কয়েকটি ধাপে একটি বিক্রিয়া হলে যদি প্রাথমিক অবস্থা (বিক্রিয়কগুলি) এবং অন্তিম অবস্থা (বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলি) একই থাকে তবে স্থির চাপে বা স্থির আয়তনে মোট বিক্রিয়াতাপ (অর্থাৎ ΔH বা ΔU) সর্বদা একই হবে, অর্থাৎ অবস্থা অপেক্ষক হবে। এবং বিক্রিয়াতাপ কখনই ধাপগুলির সংখ্যার উপর নির্ভর করে না। এই কারণে হেসের সূত্রকেও তাপগতি বিদ্যার অনুসিদ্ধান্ত হিসাবে গ্রহণ করা যায়।

5C.6 বিভিন্ন বিক্রিয়াজনিত তাপের সংজ্ঞা (Definition of different kinds of heat of reaction)

রাসায়নিক বিক্রিয়ার প্রকৃতি ও ক্ষেত্র অনুযায়ী বিক্রিয়াজনিত উদ্ভূত বা শোষিত তাপেরও বিভিন্ন নাম দেওয়া হয়েছে; যেমন গঠন তাপ, দহন তাপ, দ্রবণ তাপ, প্রশমন তাপ ইত্যাদি।

5C.6.1 গঠন তাপ বা গঠন এন্থ্যালপি (Heat of Formation or Enthalpy of Formation)

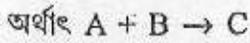
কোন যৌগের উপাদান মৌলগুলির স্থায়ীরূপ থেকে প্রমাণ অবস্থায় (এক বায়ুমণ্ডলীয় চাপে ও 298K উষ্ণতায়) এক গ্রাম অণু যৌগ উৎপন্ন হতে যে পরিমাণ তাপের পরিবর্তন হয় তাকে ঐ যৌগের গঠন তাপ বা গঠন এন্থ্যালপি বলে।

তাপ উদ্ভূত হলে ΔH ঋণাত্মক চিহ্ন দ্বারা এবং তাপ শোষিত হলে ΔH কে ধনাত্মক চিহ্ন দ্বারা লেখা হয়। প্রমাণ গঠন তাপকে ΔH_f° দ্বারা লেখা হয়। ০ চিহ্নটি প্রমাণ অবস্থা এবং পাদচিহ্ন f গঠন (formation) এর আদ্য অক্ষর।

যে সব মৌলের একাধিক রূপভেদ আছে, তাদের স্থায়ী রূপভেদ নেওয়া হয়। যেমন কার্বনের গ্র্যাফাইট অর্থাৎ C(gr) এবং সালফারের রক্তিক সালফারকে স্থায়ী মৌল হিসাবে গণ্য করা হয়।

যে কোন উষ্ণতায় কোন মৌলের স্থায়ী রূপের এন্থ্যালপির মান শূন্য ধরা হয়। এন্থ্যালপি যেহেতু অবস্থা-অপেক্ষক মৌল থেকে যৌগে পরিবর্তনের ফলে অবস্থা ভেদে এন্থ্যালপির পরিবর্তন মাপা সম্ভব।

∴ স্থির চাপে কোন যৌগের $\Delta H_f^\circ =$ যৌগের এনথ্যালপি - মৌলগুলির এনথ্যালপির সমষ্টি।
ধরা যাক A ও B মৌল যুক্ত হয়ে C যৌগ গঠন করেছে।

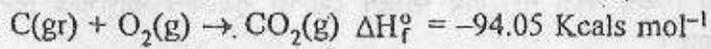


অতএব প্রমাণ অবস্থায় C যৌগের গঠনতাপ

$$\Delta H_f^\circ = H_C^\circ - H_A^\circ - H_B^\circ = H_C^\circ \quad [\because H_A = H_B = 0]$$

∴ $\Delta H_f^\circ = H_C^\circ$, অর্থাৎ কোন যৌগের প্রমাণ গঠন তাপই উহার প্রমাণ এনথ্যালপি বা মোট শক্তি।

যেমন CO_2 -এর গঠনজনিত তাপ -94.05 Kcal বলতে বোঝায়



$$\text{বা } \Delta H_f^\circ = H[\text{CO}_2(\text{গ})] - H[\text{C(গ্র)}] - H[\text{O}_2(\text{গ})]$$

$$= H[\text{CO}_2(\text{গ})] - 0 - 0 = H[\text{CO}_2(\text{গ})] = -94.05 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

যেমন ইথেন গ্যাসের গঠনজনিত তাপ $-84.7 \text{ KJ mol}^{-1}$

এবং বেঞ্জিনের তরল অবস্থায় গঠনজনিত তাপ $+49.0 \text{ KJ mol}^{-1}$

গঠনজনিত তাপ থেকে বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় করা যায়।

$$\Delta H_r^\circ = [\sum n\Delta H_f^\circ] - [\sum n\Delta H_f^\circ] \text{ বিক্রিয়ক}$$

দেওয়া আছে প্রমাণ অবস্থায় $\text{NH}_3(\text{গ})$, $\text{HCl}(\text{গ})$ এবং $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{স})$ এর গঠনতাপ যথাক্রমে $-46.11 \text{ KJ mol}^{-1}$, $-92.31 \text{ KJ mol}^{-1}$, $-314.43 \text{ KJ mol}^{-1}$ $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{স})$ এর বিক্রিয়া তাপ কত?

বিক্রিয়াটি হল $\text{NH}_3(\text{গ}) + \text{HCl}(\text{গ}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{স})$; এর বিক্রিয়াজনিত

$$\text{তাপ } \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ \text{NH}_4\text{Cl}(\text{স}) - [-\Delta H_f^\circ, \text{NH}_3(\text{গ}) + \Delta H_f^\circ, \text{HCl}(\text{গ})]$$

$$= -314.43 - (-46.11 - 92.31)$$

$$= -314.43 + 138.42$$

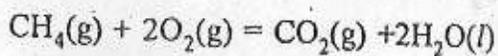
$$= -176.01 \text{ KJ mol}^{-1}$$

উপরিউক্ত বিক্রিয়াটির প্রমাণ বিক্রিয়াজনিত তাপ $-176.01 \text{ KJ mol}^{-1}$

মিথেন, কার্বন ডাই-অক্সাইড ও জলের গঠন তাপ হল

যথাক্রমে -17.89 , -94.05 ও $-68.32 \text{ Kcal mol}^{-1}$

সূত্রাং বিক্রিয়াটি হল—



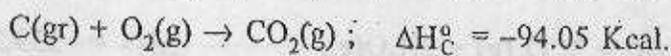
বিক্রিয়াটির বিক্রিয়াতাপ হবে—

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ &= H[\text{CO}_2(\text{g})] + 2 \times H[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - H[\text{CH}_4(\text{g})] - 2 \times H[\text{O}_2(\text{g})] \\ &= -94.05 + 2 \times (-68.32) - (-17.89) - 2 \times 0 \\ &= -94.05 - 136.64 + 17.89 = -212.80 \text{ Kcal}\end{aligned}$$

বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া তাপ অথবা মিথেনের দহন তাপ হল $-212.8 \text{ Kcal mol}^{-1}$

5C.6.2 দহন তাপ ((Heat of Combustion)

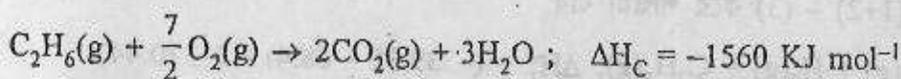
প্রমাণ অবস্থায় এক গ্রাম অণু কোন পদার্থকে (মৌল বা যৌগকে) অতিরিক্ত অক্সিজেনে সম্পূর্ণ দহন করলে যে পরিমাণ তাপ উদ্ভূত হয় সেই তাপকে পদার্থটির প্রমাণ দহন তাপ বলা হয়।



গ্রাফাইটের দহন তাপ $\Delta H_c = -94.05 \text{ Kcal.}$

অর্থাৎ এক মোল গ্রাফাইট অতিরিক্ত অক্সিজেনের প্রমাণ অবস্থায় সম্পূর্ণ দহন করলে 94.05 Kcal তাপ উদ্ভূত হবে। কার্বন (গ্রাফাইট) কম অক্সিজেনে CO_2 তৈরি না করে CO তৈরি করবে, এবং উদ্ভূত তাপ দহন তাপের থেকে কম হবে।

আবার ইথেন গ্যাসের প্রমাণ দহনজনিত তাপ $-1560 \text{ KJ mol}^{-1}$



দহন তাপ সাধারণত বহু ক্যালরিমিটারে স্থির আয়তনে নির্ণয় করা হয়। এই তাপকে স্থির চাপে পরিণত করা হয়।

দহন তাপের ব্যবহারিক প্রয়োগ : দহন তাপের প্রধান প্রয়োগ হল :

1. বিক্রিয়া তাপ নির্ণয় :-

কোন বিক্রিয়ায় সবকটি বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের দহন তাপ জানা থাকলে হেসের সূত্র প্রয়োগ করে বিক্রিয়া তাপ নির্ণয় করা যায়।

বিক্রিয়া তাপ = বিক্রিয়ক পদার্থগুলির দহন তাপের সমষ্টি - বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলি দহন তাপের সমষ্টি।

$\Delta H_f^\circ = [\sum_n \Delta H_C^\circ]$ বিক্রিয়ক পদার্থ $-[\sum_n \Delta H_C^\circ]$ উৎপন্ন পদার্থ

বিক্রিয়া; $A + B \rightarrow C + D$; $\Delta H = -Q$ Kcal.

উদাহরণ : ইথিলিনের হাইড্রোজেনেশনের তাপ নির্ণয় করুন।

ইথেন, ইথিলিন ও হাইড্রোজেনের দহন তাপ যথাক্রমে

-370.44 Kcal., -339.35 Kcal. এবং -68.4 Kcal.

$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$; $\Delta H_f^\circ = ?$

-339.35 ; -68.4 -370.44

$\Delta H_f^\circ = (-339.35 - 68.4) - (-370.44)$

$\therefore \Delta H_f^\circ = -407.75 + 370.44 = -37.31$ Kcal.

অন্যভাবে :-

$C_2H_4(g) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$; $\Delta H_C^\circ = -339.35$ Kcal.....(1)

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ $\Delta H_C^\circ = -68.4$ Kcal.....(2)

$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$ $\Delta H_C^\circ = -370.44$ Kcal.....(3)

সমীকরণ (1+2) - (3) করে পাওয়া যায়

$C_2H_4(g) + H_2(g) = C_2H_6(g)$; $\Delta H_f^\circ = (-339.35 - 68.4) - (-370.44)$

অথবা $\Delta H_f^\circ = -407.75 + 370.44 = -37.31$ Kcal.

\therefore ইথিলিনের হাইড্রোজেনেশন বিক্রিয়ায় বিক্রিয়াজনিত তাপ -37.31 Kcal.

2. গঠনতাপ নির্ণয় (Determination of Heat of Formation) :

গঠনতাপ আসলে একটি বিক্রিয়াতাপ। এবং একইভাবে দহনতাপ থেকে গঠনতাপ নির্ণয় করা যায়।

$\Delta H_f^\circ = [\sum_n \Delta H_C^\circ]$ বিক্রিয়ক পদার্থ $-[\sum_n \Delta H_C^\circ]$ উৎপন্ন পদার্থ

উদাহরণ : সূক্রোজের দহনতাপ -1243.00 Kcal. হাইড্রোজেন ও কার্বনের দহনতাপ যথাক্রমে -68.36 Kcal ও -94.3 Kcal। সূক্রোজের গঠনতাপ নির্ণয় করুন।

1. $C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 = 12CO_2 + 11H_2O;$ $\Delta H_c^\circ = -1243.00 \text{ Kcal.}$
2. $C + O_2 = CO_2$ $\Delta H_c^\circ = -94.3 \text{ Kcal.}$
3. $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$ $\Delta H_c^\circ = -68.36 \text{ Kcal.}$

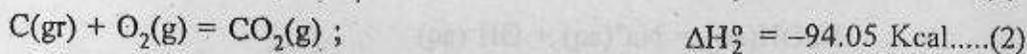
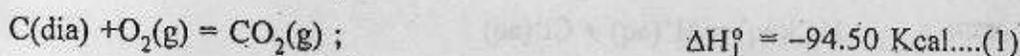
এখন $12C + 11H_2 + 11 \times 1/2O_2 = C_{12}H_{22}O_{11};$ $\Delta H_f^\circ = ?$

$$\begin{aligned}
 [\Delta H_f^\circ] \text{ সূত্রোক্ত} &= 12 \times [\text{কার্বনের দহনতাপ}] + 11 \times [\text{হাইড্রোজেনের দহনতাপ}] \\
 &+ 11 \times 0 - [\text{সূত্রোক্তের দহনতাপ}] \\
 &= 12 \times [\text{সমীকরণ-2}] + 11 \times [\text{সমীকরণ-3}] - [\text{সমীকরণ-1}] \\
 &= 12 \times [-94.3] + 11 \times [-68.36] - [-1243.00] \\
 &= -1131.6 - 751.96 + 1243.00 \\
 &= -640.56 \text{ Kcal.}
 \end{aligned}$$

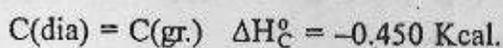
সংক্রমণ তাপ (Heat of Transition) :: প্রমাণ অবস্থায় একটি মৌলের এক বহুরূপিতা থেকে আরেক বহুরূপিতায় সংক্রমণ হলে যে পরিমাণ তাপের পরিবর্তন হয় তাকে প্রমাণ সংক্রমণ তাপ বলে। যেমন, কার্বন (d) থেকে কার্বন (gr) এ রূপান্তর হলে সংক্রমণ তাপ $-0.45 \text{ Kcal mol}^{-1}$

5C.6.3 সংক্রমণ তাপ নির্ণয় (Determination of Heat of Transition) :

হীরক এবং গ্র্যাফাইট থেকে CO_2 এর গঠনতাপ যথাক্রমে 94.50 এবং -94.05 Kcal. । হীরক থেকে গ্র্যাফাইটের সংক্রমণ তাপ কত?



(1) থেকে (2) বিয়োগ করে পাওয়া যায়—



সুতরাং গঠনতাপ অথবা দহনতাপ জানা থাকলে মৌলের এক রূপভেদ থেকে অন্য রূপভেদে সংক্রমণ তাপ নির্ণয় করা যায়।

5C.6.4. আয়নায়ন তাপ (Heat of Ionisation) :

এক গ্রাম অণু মৌল বা যৌগ থেকে এক গ্রাম আয়ন পদার্থ গঠন করতে যে এন্থ্যালপির পরিবর্তন হয় তাকে আয়নায়ন তাপ বলে। এখানে জলীয় দ্রবণে হাইড্রোজেন আয়নের গঠনতাপ বা আয়নায়ন তাপ শূন্য ধরা হয়।

অর্থাৎ $\Delta H_f^\circ(\text{H}^+)_{\text{aq}} = 0$ এর ফলে অন্য আয়নের আয়নায়ন তাপ সহজে পাওয়া যায়।

উদাহরণ : $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -13.36 \text{ Kcal.}$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}^+) \quad \Delta H_f^\circ(\text{OH}^-) \quad \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$0 \quad \quad \quad x \quad \quad -68.32 \text{ Kcal.}$$

$$\therefore \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - x - 0 = -13.36 \text{ Kcal.}$$

$$\text{অথবা } x = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 13.36 \text{ Kcal.}$$

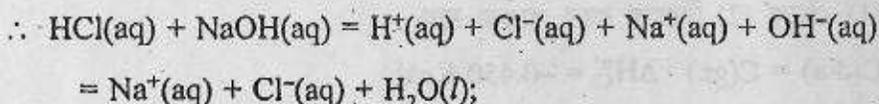
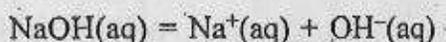
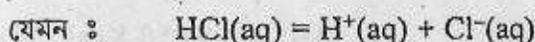
$$= -68.32 + 13.36$$

$$= -54.96 \text{ Kcal.}$$

হাইড্রক্সিল আয়নের গঠনতাপ বা আয়নায়ন তাপ -54.96 Kcal. পাওয়া যায়।

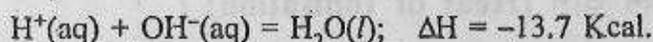
5C.6.5. প্রশমন তাপ (Heat of Neutralisation) :

অম্ল ও ক্ষার পারস্পরিক বিক্রিয়ায় লবণ ও জল উৎপন্ন করে। একে প্রশমন বিক্রিয়া বলে। সাধারণ উষ্ণতায় এক গ্রাম তুল্যাঙ্ক অম্লের লঘু দ্রবণকে এক গ্রাম তুল্যাঙ্ক ক্ষারের লঘু দ্রবণ মিশিয়ে সম্পূর্ণরূপে প্রশমিত করলে যে তাপের উদ্ভব (পরিবর্তন) হয় তাকে প্রশমন তাপ বলে। তীব্র ক্ষার এবং তীব্র অম্ল হলে [যেহেতু সম্পূর্ণ আয়নিত অবস্থায় থাকে] তাপের মান সর্বদা মোটামুটিভাবে একই হয়। অসীম লঘুতায় এই প্রশমন তাপ সর্বদা সমান এবং প্রায় 13.7 Kcal বা $55.84 \text{ KJ mol}^{-1}$ হয়।



$$\Delta H = -13.7 \text{ Kcal.}$$

প্রশমনের আগে ও পরে $\text{Na}^+(\text{aq})$ এবং $\text{Cl}^-(\text{aq})$ অপরিবর্তিত থাকে। প্রকৃতপক্ষে বিক্রিয়াটি হল

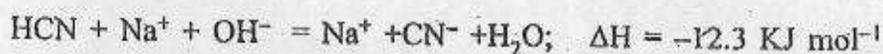


এই বিক্রিয়াতে H - OH বন্ধন গঠিত হওয়াতে সর্বদাই তাপ উদ্ভূত হয়। অর্থাৎ প্রশমন তাপ সর্বদা ঋণাত্মক হয়।

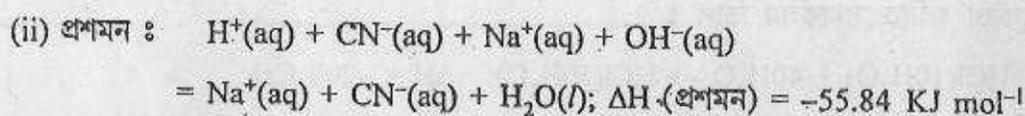
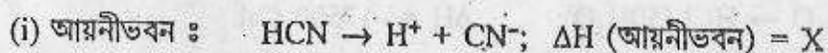
অম্ল ও ক্ষারের কোন একটি অথবা দুটি মৃদু হলে প্রশমন তাপের মানে বিভিন্নতা দেখা দেয়। কারণ মৃদু ক্ষার বা মৃদু অ্যাসিড সম্পূর্ণ আয়নিত অবস্থায় থাকে না। ফলে প্রশমন চলাকালীন মৃদু ক্ষার বা অ্যাসিডের আয়নীভবন চলতে থাকে। আয়নীভবনে তাপ শোষিত হয় এবং ΔH এর মান ধনাত্মক হয়। তাই এক্ষেত্রে প্রশমন তাপ হবে $H^+(aq)$ ও $OH^-(aq)$ -এর বিক্রিয়াতাপ (ঋণাত্মক) এবং আয়নীভবন (ধনাত্মক) তাপের বীজগাণিতিক যোগফল।

উদাহরণ : মৃদু অ্যাসিড HCN এর দ্রবণকে লঘু NaOH দ্রবণের সাহায্যে প্রশমন করলে প্রশমন তাপ পাওয়া যায় $-12.13 \text{ KJ mol}^{-1}$ । আয়নীভবন তাপ নির্ণয় করুন। তীব্র ক্ষার ও তীব্র অ্যাসিডের প্রশমন তাপ দেওয়া আছে $55.84 \text{ KJ mol}^{-1}$ ।

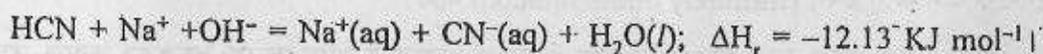
এক্ষেত্রে প্রশমন বিক্রিয়া



উপরোক্ত প্রশমন বিক্রিয়াটি দুটি অংশে হয়েছে।



(i) ও (ii) যোগ করে পাওয়া যায়



$$\text{সুতরাং } \Delta H_f = \Delta H (\text{আয়নীভবন}) + \Delta H (\text{প্রশমন})$$

$$\therefore \Delta H (\text{আয়নীভবন}) = \Delta H_f - \Delta H (\text{প্রশমন})$$

$$= -12.13 - (-55.84)$$

$$= -12.13 + 55.84$$

$$= +43.71 \text{ KJ mol}^{-1}$$

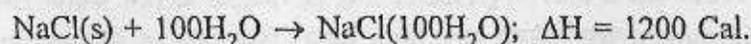
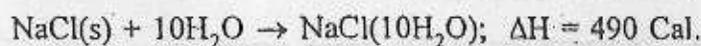
অর্থাৎ প্রতি গ্রাম অণু HCN আয়নীভবনের জন্য 43.71 KJ তাপ শোষিত হয়। তাই প্রশমনকালে প্রাপ্ততাপ -12.13 KJ ।

5C.6.6 দ্রবণতাপ (Heat of Solution) :

কোন দ্রাব কোন একটি দ্রাবকে দ্রবীভূত হলে তাপের পরিবর্তন হয়। NaCl, KCl ইত্যাদি দ্রাবের ক্ষেত্রে তাপ শোষিত হয়। আবার H_2SO_4 , CaSO_4 দ্রাবের ক্ষেত্রে তাপ উদ্ভূত হয়।

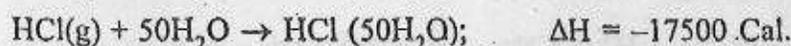
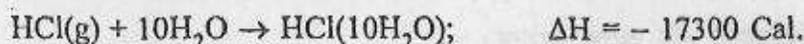
কোন একটি দ্রাবের এক গ্রাম অণু নির্দিষ্ট পরিমাণ কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত হয়ে একটি নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের দ্রবণ তৈরি করলে যে তাপের পরিবর্তন হয় তাকে ঐ দ্রাবের ঐ দ্রাবকের নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বে দ্রবণজনিত সমাকলন তাপ (Integral heat of solution) বলে।

গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের সঙ্গে দ্রবণের তাপ পরিবর্তন হয়। যেমন—

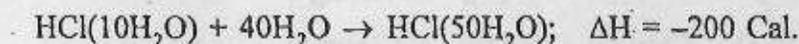


এক গ্রাম অণু দ্রাব যুক্ত কোন দ্রবণকে এক গাঢ়ত্ব থেকে অন্য গাঢ়ত্বে (লঘুকরণ) করলে দ্রবণ তাপের যে পরিবর্তন হয় তাকে লঘুকরণজনিত সমাকলন তাপ (Integral heat of dilution) বলে।

যথা :—



লঘুকরণ জনিত সমাকলন তাপ :



যখন কোন নির্দিষ্ট দ্রবণে অতিরিক্ত দ্রাবক মেশালেও দ্রবণ তাপের পরিবর্তন হয় না তখন ঐ দ্রবণকে অনন্তলঘু দ্রবণ (Infinitely dilute solution) বলে।

সুতরাং এক মোল দ্রাব প্রমাণ উষ্ণতায় ও চাপে দ্রাবকে মিশিয়ে অনন্ত লঘুকরণ করলে তাপের যে সর্বোচ্চ পরিবর্তন হয় তাকে অনন্ত লঘুকরণজনিত সমাকলন তাপ (Integral heat of solution of infinite dilution) বলে।

যেমন H_2SO_4 এর অনন্ত লঘুকরণজনিত সমাকলন তাপ

$$[\Delta H_5^\infty] = -96.19 \text{ KJ mol}^{-1}$$

এবং ইথানলের $[\Delta H_5^\infty] = -3350 \text{ Cal mol}^{-1}$

অবকল দ্রবণ তাপ (Differential Heat of Solution) :

কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের বৃহৎ আয়তনের একটি দ্রবণে এক গ্রাম অণু দ্রাব দ্রবীভূত করলে দেখা যায় দ্রবণের গাঢ়ত্বের প্রায় কোন পরিবর্তন হয় না বা অতি সামান্য পরিবর্তন হয়, কিন্তু তাপ পরিবর্তিত হয়। এই তাপের পরিবর্তনকে $\Delta H/\Delta n$ অবকল দ্রবণ তাপ (differential heat of solution) বলা হয়।

দ্রবণ, দ্রাব ও দ্রাবকের মধ্যে এবং উত্তৃত ও শোষিত তাপের মধ্যে সাম্যাবস্থা বজায় থাকে।

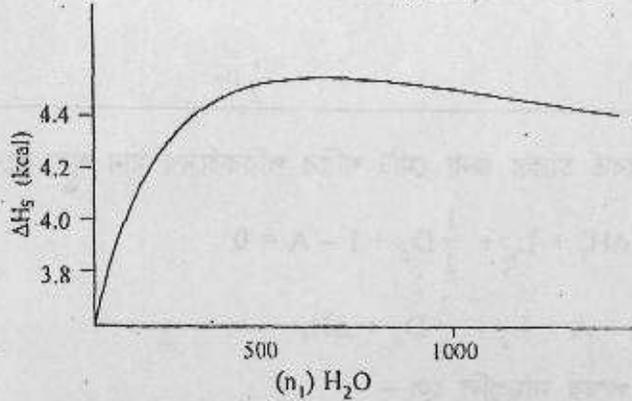


দ্রবণ-তাপের পরিমাণ এবং শোষণ ও উদ্ভব দ্রাব ও দ্রাবকের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে।

দ্রবণ প্রকৃতিতে তাপের উদ্ভব হলে উষ্ণতা বৃদ্ধিতে দ্রবণীয়তা হ্রাস পায় এবং তাপশোষণ হলে উষ্ণতা বৃদ্ধিতে দ্রবণীয়তা বৃদ্ধি পায় (লা শাতেলিয়ার নীতি দ্রষ্টব্য)।

298°K তাপমাত্রায় দ্রবণতাপ (ক্যালরি)

| দ্রাব : KCl | | দ্রাব : HCl | |
|---|------------|---|------------|
| n_1/n_2 (মোল H ₂ O/মোল KCl); | ΔH | n_1/n_2 (মোল H ₂ O/মোল HCl); | ΔH |
| 12 | +3786 | 50 | -17400 |
| 50 | +4276 | 100 | -17500 |
| 100 | +4391 | 200 | -17630 |
| 200 | +4449 | 400 | -17710 |
| ∞ | +4454 | ∞ | -17880 |



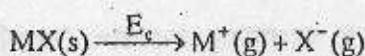
KCl দ্রবণের লঘুকরণ জনিত দ্রবণ তাপের পরিবর্তন

5C.7 বর্ন-হারের চক্র—তাপ রাসায়নিক উপাত্তের (data) একটি ব্যবহারিক প্রয়োগ (Born-Haber cycle-practical application of thermochemical data)

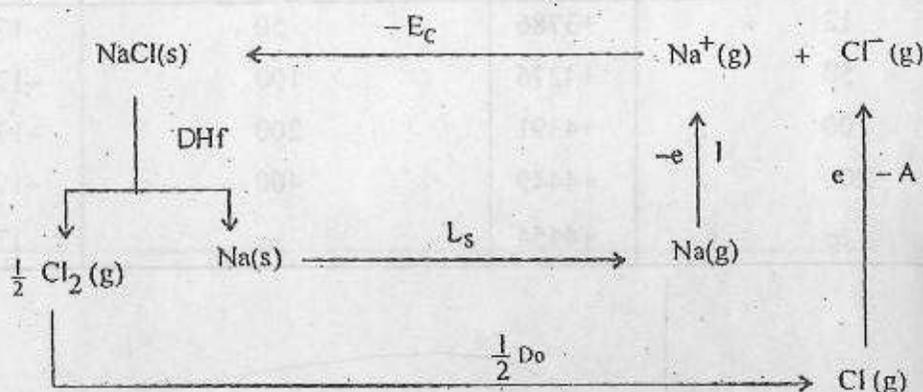
একটি কেলাস জালকে আয়নগুলি স্থির তড়িৎীয় আকর্ষণে আবদ্ধ থাকে। কেলাসে আয়নগুলির আবদ্ধ থাকার এই শক্তিকে জালক শক্তি (Lattice energy) বলে।

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এক মোল কেলাস জালক থেকে উপাদান মৌলগুলির গ্যাসীয় আয়নে রূপান্তরিত হওয়ার জন্য প্রয়োজনীয় এন্থ্যালপির পরিবর্তনকে জালক শক্তির পরিমাপ বলে।

নিম্নলিখিত সমীকরণের প্রযুক্ত শক্তিই জালক শক্তি।



জালক শক্তি সরাসরি নির্ণয় করা যায় না। বর্ণ-হারের চক্রে বিভিন্ন তাপ রাসায়নিক উপাত্তের সাহায্যে NaCl-এর ক্ষেত্রে জালকশক্তি নির্ণয়ের পদ্ধতি নিম্নে দেখান হল।



সমতাপীয় পরাবর্ত চক্রের জন্য মোট শক্তির পরিবর্তনের মান শূন্য হবে।

$$\text{অর্থাৎ } -E_c + \Delta H_f + L_s + \frac{1}{2} D_o + I - A = 0$$

$$\text{অথবা } E_c = I - A + L_s + \frac{1}{2} D_o + \Delta H_f$$

চক্রের বিভিন্ন পদের নামগুলি হল—

E_c = কেলাসের জালক শক্তি

ΔH_f = NaCl কেলাসের গঠন এন্থ্যালপি

L_s = Na কেলাসের উর্ধ্বপাতন শক্তি

D_o = $\text{Cl}_2(\text{g})$ অণুর বিয়োজন শক্তি

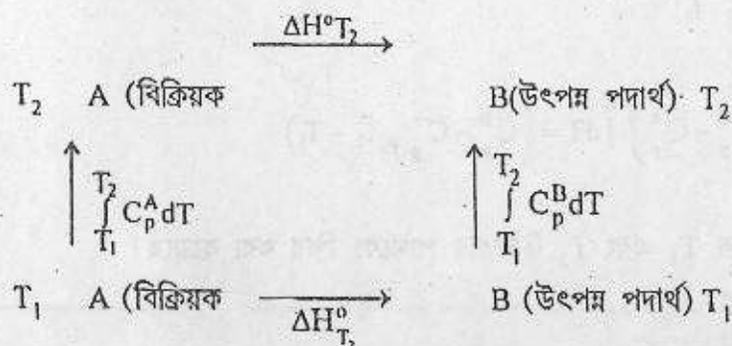
I = Na-এর আয়নীয় বিভব

A = Cl-এর ইলেকট্রনীয় আসক্তি

জানদিকের পদগুলির মান পরিমাপ করা যায়। ফলে জালকশক্তির মান গণনা করা যায়।

5C.8 কার্চফ সমীকরণ—বিক্রিয়া তাপের উপর উষ্ণতার প্রভাব (Kirchoff's equation—Influence of temperature on heat of reaction)

স্থির চাপে বিক্রিয়াতাপ = উৎপন্ন পদার্থের এন্থ্যালপি - বিক্রিয়ক পদার্থের এন্থ্যালপি। যদি বিক্রিয়ক পদার্থের উষ্ণতা T_1 হয় এবং উৎপন্ন পদার্থের উষ্ণতা T_2 হয় তবে উষ্ণতা পরিবর্তনের সঙ্গে এন্থ্যালপি পরিবর্তনের সমীকরণকে কার্চফের সমীকরণ বলে।



ধরা যাক উপরের চিত্রানুযায়ী প্রাথমিক অবস্থায় বিক্রিয়ক (A) T_1 উষ্ণতায় আছে এবং অন্তিম অবস্থায় উৎপন্ন পদার্থ (B) T_2 উষ্ণতায় বর্তমান।

সুতরাং উক্ত প্রাথমিক অবস্থা থেকে অন্তিম অবস্থায় দুভাবে পৌঁছানো যায়।

প্রথম পথ— (i) T_1 উষ্ণতায় বিক্রিয়ার ফলে $A \rightarrow B$ হয় এবং

(ii) T_1 উষ্ণতায় B কে T_2 উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হয়।

ফলে মোট এন্থ্যালপির পরিবর্তন $\Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^B dT$

এখানে C_p^B উৎপন্ন পদার্থের স্থির চাপে তাপ গ্রাহিত।

দ্বিতীয় পথ— (i) T_1 উষ্ণতায় বিক্রিয়ক A কে T_2 উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হয়।

(ii) T_2 উষ্ণতায় A কে B তে পরিণত করা হয়।

সুতরাং মোট এন্থ্যালপির পরিবর্তন—

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p^A dT + \Delta H_{T_2}^{\circ}$$

এখানে C_p^A বিক্রিয়ক পদার্থের স্থির চাপে তাপগ্রাহিতা। এন্থ্যালপির পরিবর্তন অবস্থা নির্ভর কিন্তু পথ নির্ভর নয়। সুতরাং উভয়পথে এন্থ্যালপির পরিবর্তনের মান সমান।

$$\Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^B dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p^A dT + \Delta H_{T_2}$$

$$\text{বা } \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p^B dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p^A dT$$

$$\text{বা } \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = (C_p^B - C_p^A) \int_{T_1}^{T_2} dT = (C_p^B - C_p^A) (T_2 - T_1)$$

এখানে C_p^A এবং C_p^B কে T_1 এবং T_2 উষ্ণতার পার্থক্যে স্থির ধরা হয়েছে।

$$\text{এখন } \Delta(\Delta H) = \Delta C_p \Delta T$$

বা অবকলন গণিতের সাহায্যে লেখা যায়

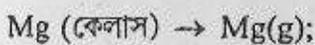
$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p = \text{উৎপন্ন পদার্থ ও বিক্রিয়ক পদার্থের তাপগ্রাহিতার পার্থক্য।}$$

অনুরূপে স্থির আয়তনে উষ্ণতার সঙ্গে এন্থ্যালপির পরিবর্তনকে লেখা যায় $\frac{d(\Delta U)}{dT} = \Delta C_v$

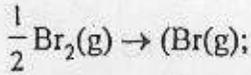
এই সমীকরণ দুটিকে কার্চফের সমীকরণ বলা হয়। একাধিক বিক্রিয়ক এবং উৎপন্ন পদার্থ থাকলে তাপগ্রাহিতার অন্তরফল = সমস্ত উৎপন্ন পদার্থের তাপগ্রাহিতার যোগফল - সমস্ত বিক্রিয়ক পদার্থের তাপগ্রাহিতার যোগফল।

5C.9 পরমাণুকরণ তাপ (Heat of Atomisation)

প্রমাণ অবস্থায় (298K উষ্ণতা ও 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপ) 1 গ্রাম অণু মৌল তার গ্যাসীয় পরমাণুতে পরিণত হতে যে পরিমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন হয় তাকে পরমাণুকরণ তাপ বলে। অধিকাংশ ক্ষেত্রে পরমাণুকরণ শক্তি হল উর্ধ্বপাতনের এন্থ্যালপির পরিবর্তন বা দ্বিপরিমাণুক গ্যাসের বিয়োজনশক্তি। এই বিয়োজনশক্তি বর্ণালী বিশ্লেষণ করে পাওয়া যায়।



$$\Delta H^\circ = 35.90 \text{ Kcal.}$$



$$\Delta H^\circ = 28.71 \text{ Kcal.}$$

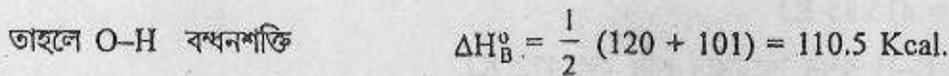
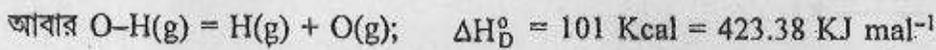
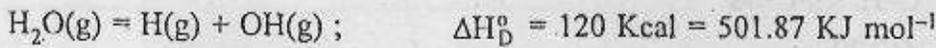
পরমাণুকরণ শক্তি ও প্রমাণ অবস্থায় গঠন-তাপ থেকে বন্ধন শক্তি নিরূপণ করা যায়।

5C.10 বন্ধন-শক্তি

কোন যৌগের দুটি নির্দিষ্ট পরমাণুর মধ্যস্থিত বন্ধন ছিন্ন করে একটি পরমাণুকে অপর একটি পরমাণু থেকে বিযুক্ত করতে যে পরিমাণ শক্তির প্রয়োজন হয় তাকে বন্ধনের বিয়োজন শক্তি বলে।

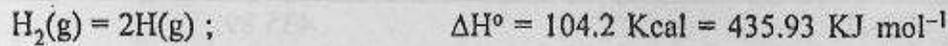
কোন একটি যৌগের দুটি নির্দিষ্ট পরমাণুর মধ্যে একাধিক বন্ধন থাকলে সব কটি বন্ধনের বিয়োজন শক্তি এক নয়। সেক্ষেত্রে যৌগে দুটি নির্দিষ্ট পরমাণুর মধ্যে যে কটি বন্ধন বর্তমান সব কটি বন্ধনের গড় বিয়োজন শক্তিকে বন্ধন শক্তি বলে।

একটি উদাহরণ দিলে বন্ধনশক্তি এবং বিয়োজন শক্তির মধ্যে পার্থক্য বোঝা যাবে। যেমন জলের ক্ষেত্রে



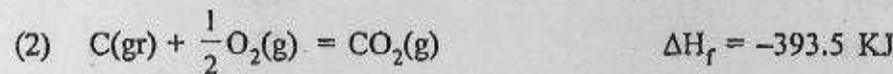
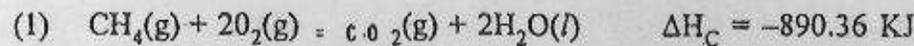
$$\text{বা} \quad = \frac{1}{2} (501.87 + 423.38) = 462.6 \text{ KJ mol}^{-1}$$

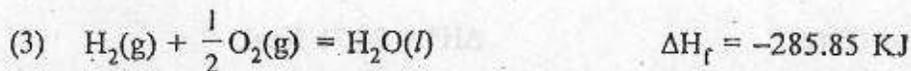
বন্ধন বিয়োজন শক্তি এবং বন্ধন শক্তির মান এক হবে যখন অণু বিয়োজন হয়ে পরমাণুতে পরিণত হবে।



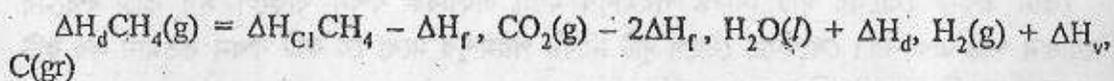
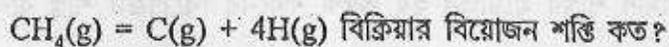
যৌগের দহনজনিত তাপ থেকে বন্ধনশক্তি গণনা করা সম্ভব। আবার বন্ধনশক্তির মান থেকে বিক্রিয়াজনিত তাপ নির্ণয় করা সম্ভব।

নিম্নের সমীকরণগুলি থেকে (C-H) এর বন্ধন শক্তি নির্ণয় করুন।





উঃ এখানে $\text{CH}_4(\text{g})$ এর দহনজনিত এনথ্যালপি এবং অন্যান্য সমীকরণ দেওয়া আছে $\text{CH}_4(\text{g})$ বিক্রিয়ার বিয়োজন শক্তি গণনা করা যায়।



$$= (-890.36 + 393.5 + 571.70 + 871.86 + 716.68)$$

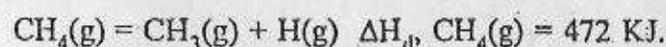
$$= 1663.39 \text{ KJ}$$

অতএব, C-H বন্ধন শক্তি

$$E_{\text{C-H}} = \frac{1663.39}{4} \text{ KJ}$$

$$= 415.85 \text{ KJ}$$

মিথেন C-H বন্ধন বিয়োজন শক্তি হল 472 KJ.



নিচে বন্ধনশক্তির একটি তালিকা দেওয়া হল।

295K উষ্ণতায় বন্ধনশক্তি

| বন্ধন | বন্ধনশক্তি (KJ mol ⁻¹) |
|-------|------------------------------------|
| H-H | 435.89 |
| C-C | 345.6 |
| N-N | 163.0 |
| O-O | 146.0 |
| Cl-Cl | 242.13 |
| C-H | 413.0 |
| N-H | 390.8 |
| O-H | 462.8 |
| C-O | 357.7 |

5C.11 সারাংশ

- তাপ রাসায়নিক বিক্রিয়া দু'প্রকার—তাপদায়ী ও তাপগ্রাহী।
- সাধারণতঃ স্থির চাপে রাসায়নিক বিক্রিয়া হয়। স্থির চাপে বিক্রিয়া তাপ এন্থ্যালপির পরিবর্তনের সঙ্গে সমান হয়।

$$\text{স্থিরচাপে } q_p = \Delta H$$

- বিক্রিয়া তাপের একক C.G.S. পদ্ধতিতে কিলো-ক্যালরি (Kcal) এবং S.I পদ্ধতিতে কিলো জুল (KJ)।
- স্থির চাপ ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়াজনিত তাপের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক $q_p = q_v + \Delta nRT$
- আধুনিক পদ্ধতিতে বিক্রিয়া-সমীকরণের পরে আলাদাভাবে বিক্রিয়াতাপ এন্থ্যালপির পরিবর্তন (ΔH) দিয়ে লেখা হয়। তাপ উৎপাদক হলে $\Delta H = -q$ এবং তাপ শোষক হলে $\Delta H = +q$ হিসাবে লেখা হয়।
- বিভিন্ন বিক্রিয়াজনিত তাপ - দহনতাপ, গঠনতাপ, সংক্রমণ তাপ, দ্রবণ তাপ, প্রশমন তাপ এবং এদের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক আলোচনা করা হয়েছে।
- তাপ রসায়নের মূল সূত্র -(i) লাভয়সিয়া ও লাপ্লাসের সূত্র—একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় উদ্ভূত তাপের পরিমাণ বিপরীত ঐ বিক্রিয়ার শোষিত তাপের সমান এবং বিপরীত চিহ্ন যুক্ত হবে।

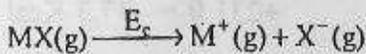
$$q_{\text{সম্মুখ বিক্রিয়া}} = -q_{\text{বিপরীত বিক্রিয়া}}$$

$$\text{অর্থাৎ } q_f + q_r = 0 \text{ অথবা } \Delta q = 0$$

- (ii) হেসের সূত্র—স্থির চাপে বা আয়তনে কোন একটি বিক্রিয়া এক ধাপে বা একাধিক ধাপে সম্পন্ন হলে মোট তাপের পরিমাণ উভয় ক্ষেত্রে একই হবে যদি ওদের প্রারম্ভিক এবং অন্তিম অবস্থা একই হয়।

$$\text{অর্থাৎ মোট } q = q_1 + q_2 \text{ অথবা } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

- বর্ণ-হারের চক্র—বর্ণ-হারের চক্রে বিভিন্ন তাপ রাসায়নিক উপাঙ্গের সাহায্যে NaCl এর ক্ষেত্রে জালক শক্তি নির্ণয়ের পদ্ধতি দেখান হয়েছে সেখানে জালক শক্তি E_c হল—



- 1) এন্থ্যালপির উষ্ণতা নির্ভরশীলতা—কার্চফের সমীকরণ

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p$$

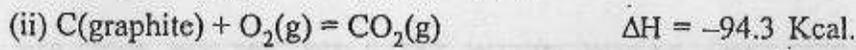
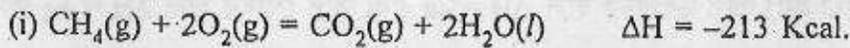
- পরমাণুকরণ তাপ—প্রমাণ অবস্থায় এক গ্রাম অণু মৌল গ্যাসীয় পরমাণুতে পরিণত হতে যে পরিমাণ এন্থ্যালপির পরিবর্তন হয়।
- বন্ধনের শক্তি—বন্ধন-শক্তি থেকে বিক্রিয়াজনিত তাপ এবং এদের পারস্পরিক সম্পর্ক গণনা করা যায়।

5C.12 উদাহরণমালা

উদাঃ-1—মিথেনের দহন তাপ —213 কিলো ক্যালরি এবং CO₂ ও জলের কঠিন তাপ যথাক্রমে -94.3 ও -368.0 কিলো ক্যালরি।

মিথেনের গঠন তাপ গণনা করুন।

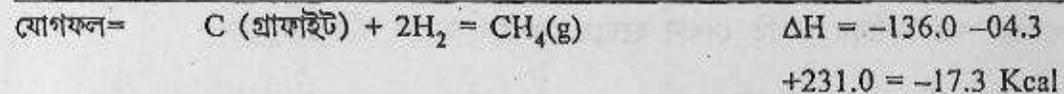
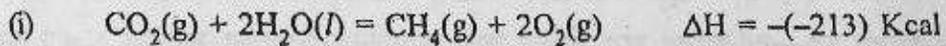
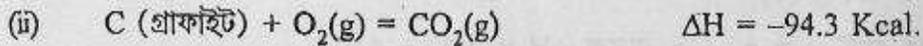
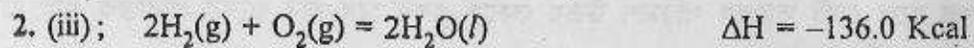
প্রদানসারে



এবং প্রয়োজনীয় সমীকরণ



ΔH কে পেতে গেলে (iii) কে 2 দিয়ে গুণ করে (ii) সমীকরণের সঙ্গে যোগ দিয়ে যোগফল থেকে (i) সমীকরণ বাদ দিতে হবে (বা বিপরীত বিক্রিয়ার সমীকরণটি যোগ দিতে হবে). অতএব

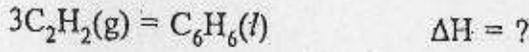


অতএব মিথেনের গঠন তাপ -17.3 Kcal.

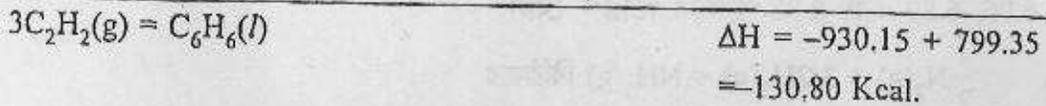
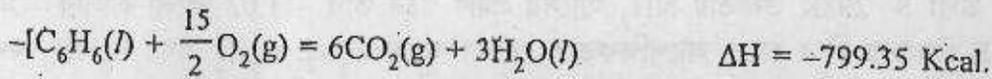
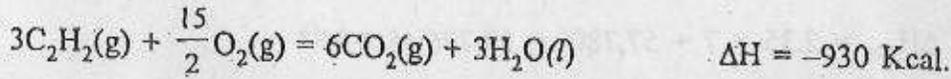
উদাঃ 2— -17°C উষ্ণতায় স্থির আয়তনে নিম্নলিখিত তথ্যগুলির ভিত্তিতে স্থির আয়তনে ও স্থির চাপে অ্যাসিটিলিন বেনজিনে পরিণত হয়। বিক্রিয়া তাপের পরিমাণ গণনা করুন।

- (i) C (গ্রাফাইট) + $O_2(g) = CO_2(g)$ $\Delta H = -94.3 \text{ Kcal.}$
(ii) $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$ $\Delta H = -136.72 \text{ Kcal}$
(iii) $2C_6H_6(l) + 15O_2(g) = 12CO_2(g) + 6H_2O(l)$ $\Delta H = -1598.7 \text{ Kcal}$
(iv) $2C_2H_2(g) + 5O_2(g) = 4CO_2(g) + 2H_2O(l)$ $\Delta H = -620.1 \text{ Kcal.}$

উঃ প্রদানসারে প্রার্থিত সমীকরণটি হল



ΔH পেতে হলে (iv) সমীকরণটি 3/2 দিয়ে গুণ করে গুণফল থেকে (iii) সমীকরণকে 1/2 দিয়ে গুণ করে বাদ দিতে হবে।



এখানে (i) ও (ii) সমীকরণ দুটি অভিরিক্ত সমীকরণ।

স্থির আয়তনে বিক্রিয়া হওয়ায় এখানে ΔH এর বদলে ΔU -এর মান পাওয়া গেছে।

$$\text{আবার } (+\Delta H) = (+\Delta U) + \Delta nRT$$

$$= -130.80 \frac{(-2) \times 2 \times (273 + 17)}{1000} \quad [\Delta n = -2]$$

$$= -130.80 - 1.16$$

$$= -131.96 \text{ Kcal.}$$

অতএব স্থির আয়তনে এবং স্থির চাপে অ্যাসিটিলিনের থেকে বেনজিনের পরিবর্তনে তাপের পরিবর্তন যথাক্রমে -130.80 Kcal এবং -131.96 Kcal ।

উদাঃ-4 $18^\circ C$ এ $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ এর $\Delta H = 57,780$ ক্যালরি $25^\circ C$ -এ ΔH কত হবে? C_p প্রায় উষ্ণতা নিরপেক্ষ এবং দেওয়া আছে $C_p(H_2O) = 8.02$, $C_p(H_2) = 6.89$, $C_p(O_2) = 6.96$ ক্যালরি ডিগ্রি মোল।

প্রশ্নানুসারে

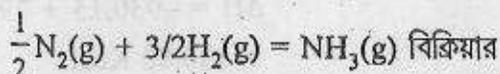
$$\begin{aligned}\Delta C_p &= C_p(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_p(\text{O}_2) - C_p(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 6.89 + 3.48 - 8.02 \\ &= 10.37 - 8.02 \\ &= 2.35 \text{ ক্যালরি ডিগ্রি}^{-1} \text{ মোল}^{-1}\end{aligned}$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \text{ সূত্রানুসারে}$$

$$\therefore \frac{\Delta H_{298} - 57,780}{298 - 291} = 2.35$$

$$\therefore \Delta H_{298} = 2.35 \times 7 + 57,780 = 57,796.45 \text{ ক্যালরি}$$

উদা: 5 298K উষ্ণতায় NH_3 গ্যাসের প্রমাণ গঠন তাপ -11.02 কিলো-ক্যালরি $-\text{মোল}^{-1}$ । 298K উষ্ণতায় স্থির চাপে আপেক্ষিকতাপ দেওয়া আছে $C_p\text{N}_2$, $C_p\text{H}_2$ এবং $C_p\text{NH}_3$ যথাক্রমে 6.96, 6.89 এবং 8.38 ক্যালরি ডিগ্রি $^{-1}$ মোল $^{-1}$ ।



298K এবং 773K তাপমাত্রায় বিক্রিয়াতাপ গণনা করুন।

উ: 298K উষ্ণতায় NH_3 প্রস্তুতির বিক্রিয়াতাপ

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{\text{NH}_3} - \text{O} - \text{O} = -11.02 \text{ কিলোক্যালরি মোল}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\text{এবং } \Delta C_p &= C_p\text{NH}_3 - \frac{1}{2} C_p\text{N}_2 - \frac{3}{2} C_p\text{H}_2 \\ &= 8.38 - \frac{1}{2} \times 6.96 - \frac{3}{2} \times 6.89 \\ &= -5.435 \text{ ক্যালরি ডিগ্রি}^{-1} \text{ মোল}^{-1}\end{aligned}$$

কার্চফ সমীকরণ অনুযায়ী

$$\begin{aligned}\Delta H_{773} &= \Delta H_{298} + \Delta C_p(773 - 298) \\ &= -11020 + (-5.435) \times 475 \\ &= -13601 \text{ ক্যালরি মোল}^{-1}\end{aligned}$$

5C.13 প্রশ্নমালা এবং প্রয়োজনীয় সূত্রাবলী

- বিবৃত করুন এবং ব্যাখ্যা দিন :
 - লাভয়সিয়ে ও লাঙ্গাসের সূত্র
 - হেসের সূত্র
- হেসের তাপ সমষ্টির নিত্যতা সূত্র বিবৃত করুন। ইহা তাপগতি বিজ্ঞানের প্রথম সূত্রের সমর্থন করে—দেখান।
- স্থির চাপে ও স্থির আয়তনে বিক্রিয়াতাপের সংজ্ঞা দিন। এদের মধ্যে সম্পর্ক নির্ধারণ করুন।
- তীব্র অম্ল ও তীব্র ক্ষারের প্রশমন-তাপ সর্বদা একই হয়—ব্যাখ্যা করুন।
- উদাহরণসহ দেখান কখন $q_p > q_v$, $q_p = q_v$, $q_p < q_v$
- গ্রাফাইটের দহন 94,300 ক্যালরি কথাটির অর্থ কী?
- ব্যাখ্যা করুন :
 - বিক্রিয়া তাপ (ii) গঠনতাপ (iii) দহন তাপ (iv) দ্রবণ তাপ (v) প্রশমন তাপ (vi) সংক্রমণ তাপ (vii) পরমাণুকরণ তাপ (viii) বন্ধন-শক্তি।
- কার্চফ সমীকরণ বিবৃত করুন এবং ব্যাখ্যা করুন। দেখান কীভাবে বিক্রিয়ার উপাদানগুলির আপেক্ষিক তাপ এবং একটি তাপমাত্রায় বিক্রিয়া তাপ জানা থাকলে অপর একটি তাপমাত্রায় বিক্রিয়াতাপ নির্ণয় করা যায়।
- অবকল দ্রবণ তাপ এবং দ্রবণজনিত সমাকল তাপ কাকে বলে বুঝিয়ে দিন।
- গঠন তাপ ও দহন তাপ বিবৃত করুন ও ব্যাখ্যা করুন। উদাহরণ দিয়ে দেখান উভয়ের মধ্যে সম্পর্ক কী?
- নিচের সমীকরণ অনুযায়ী গ্রাফাইটের দহনতাপ এবং হীরক থেকে গ্রাফাইটের সংক্রমণ তাপ দেওয়া আছে। হীরকের দহনতাপ নির্ণয় করুন।
$$\text{C(gr)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) ; \quad \Delta H = -94.05 \text{ Kcal.}$$
$$\text{C(dia)} = \text{C(gr.)} \quad \Delta H = -0.45 \text{ Kcal.}$$
- 25°C এ ইথিলিন, হাইড্রোজেন ও ইথেনের দহনতাপ- 337.0, -68.4, -373.0 কিলো-ক্যালরি হলে ইথিলিনের হাইড্রোজেনেশনের বিক্রিয়া তাপ কত হবে? [-32.4 কিলো-ক্যালরি]
- মিথেনের দহনতাপ এর মান -210,800 ক্যালরি।
 $\text{CO}_2(\text{g})$ এবং $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ এর গঠনতাপ যথাক্রমে -91,300 ক্যালরি ও -68,300 ক্যালরি।
মিথেনের গঠনতাপ নির্ণয় করুন। [-17.1 কিলো-ক্যালরি]

14. 298° উষ্ণতায় তীব্র ক্ষার NaOH এর সঙ্গে মৃদু অ্যাসিড HCN এর প্রশমন বিক্রিয়ায় প্রশমন তাপ $-12.31 \text{ KJ mol}^{-1}$, এবং তীব্র ক্ষার ও তীব্র অ্যাসিডের প্রশমন তাপ $-55.84 \text{ KJ mol}^{-1}$ । মৃদু অ্যাসিড HCN এর আয়নীভবন তাপ নির্ণয় করুন। [দ্রষ্টব্য 5C.6.5]

15. KCl কেলাসের জালক শক্তি (E_c) নির্ণয় করুন—দেওয়া আছে

কঠিন KCl-এর গঠন এন্থ্যালপি $\Delta H_f = 104 \text{ Kcal}$

K কেলাসের উর্ধ্বপাতন শক্তি $L_s = 22 \text{ Kcal}$

$\text{Cl}_2(\text{g})$ অণুর বিয়োজন শক্তি $D_o = 29 \text{ Kcal}$

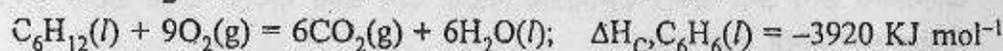
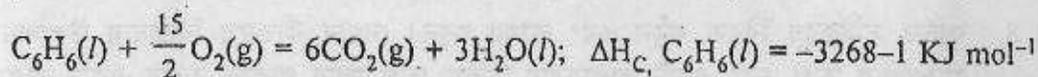
K-এর আয়নীয় বিভব $I = 100 \text{ Kcal}$

Cl-এর ইলেকট্রনীয় শক্তি $A = 87 \text{ Kcal}$

$$[\text{সংকেত—} E_c = I - A + L_s + \frac{1}{2} D_o + \Delta H_f] \quad [168 \text{ Kcal}]$$

16. বেঞ্জিন এবং সাইক্লোহেক্সেনের দহনজনিত এন্থ্যালপি যথাক্রমে -3268 KJmol^{-1} এবং -3920 KJmol^{-1} । বেঞ্জিনের হাইড্রোজেনেশনের এন্থ্যালপি গণনা করুন।

[সংকেত : বেঞ্জিন এবং সাইক্লোহেক্সেনের দহনজনিত বিক্রিয়া :]



SCH - 01

BLOCK - 2

10 - HC2

BLOCK - 2

একক 6A □ তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্র

গঠন

6A.1.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

6A.1.2 স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া

6A.2 তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্র ও তার ব্যাখ্যা

6A.3 তাপ ইঞ্জিন

6A.4 কার্নোচক্র

6A.4A গাণিতিক উদাহরণ-1

6A.4B কার্নোহিমাযক

6A.5 এন্ট্রপি

6A.6 এন্ট্রপির অবস্থা অপেক্ষকতার প্রমাণ

6A.7 এন্ট্রপির সংজ্ঞা

6A.8 পরাবর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সামগ্রিক এন্ট্রপির পরিবর্তন

6A.9 ক্লসিয়ামের অসমতা

6A.10 আদর্শ গ্যাসের এন্ট্রপির পরিবর্তন

6A.11 দশা পরিবর্তনে এন্ট্রপির পরিবর্তন

6A.12 এন্ট্রপি ও অপ্রাপ্ত কার্য ও বিশৃঙ্খলা

6A.12 এন্ট্রপির ভৌত ধারণা এবং আণবিক ব্যাখ্যা

6A.13 এন্ট্রপির ভৌত ধারণা এবং আণবিক ব্যাখ্যা

6A.13A গাণিতিক উদাহরণ-2

6A.14 কার্য অপেক্ষক (A) ও গিবস্-এর মুক্ত শক্তি (G)

6A.15 গিবস্ হেলমহোলৎজের সমীকরণ

6A.16 একটি প্রক্রিয়ার স্বতঃস্ফূর্ততা এবং তাপগতীয় সাম্যের শর্তসমূহ

6A.17 সারাংশ

6A.18 অনুশীলনী ও প্রশ্নাবলী

6A.1.1 প্রস্তাবনা

তাপগতিবিদ্যার প্রথমসূত্রে বলা হয়েছে শক্তির সৃষ্টি অথবা বিনাশ নেই অর্থাৎ বিশ্বের মোট শক্তির পরিমাণ নির্দিষ্ট। কোন একপ্রকার শক্তির বিনাশ হলে সমতুল্য পরিমাণ অন্যশক্তির সৃষ্টি হবে। তাপশক্তির ক্ষেত্রেও আন্তর বা আভ্যন্তরীণ শক্তি এবং কৃতকার্যের সম্পর্কটি পরিপূরক। তবে প্রথম সূত্রে বলা নেই যে শক্তির রূপান্তর কী শর্তে সম্ভব? এবং যদি রূপান্তর সম্ভব হয় তবে মোট শক্তির কতটা (সম্পূর্ণ অথবা আংশিক) কার্যকরী শক্তিতে রূপান্তরিত হবে? দ্বিতীয়ত শক্তির পরিবর্তনের দিক নির্দেশ কি হবে? প্রথম সূত্রের অসম্পূর্ণতার উদ্ভবই দ্বিতীয় সূত্রে অনুসন্ধান করা হয়েছে।

উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠে আমরা জানতে পারি

- ১। দ্বিতীয় সূত্র কী ও কেন?
- ২। কার্নো চক্র এবং তার ব্যাখ্যা।
- ৩। এন্ট্রপির তাপগতীয় সংজ্ঞা কী? এবং বিভিন্ন ক্ষেত্রে এন্ট্রপির প্রয়োগ। এন্ট্রপি একটি তাপগতীয় অপেক্ষক।
- ৪। এন্ট্রপির ভৌত ধারণা কী হতে পারে।
- ৫। ক্লসিয়াসের উপপাদ্য এবং অসমীকরণ কী?
- ৬। দুটি মুক্ত অপেক্ষক, হেলমহোলৎজের মুক্তশক্তি (A) এবং গিবসের মুক্তশক্তি (G)-র সংজ্ঞা এবং সাম্যাবস্থার প্রকৃতি নির্ধারণে এদের ব্যবহার।
- ৭। উষ্ণতার সঙ্গে গিবস ও হেলমহোলৎজের মুক্তশক্তির সম্পর্ক।

6A.1.2 স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া

প্রকৃতিতে যে সব ঘটনা বা পরিবর্তন প্রতিনিয়ত ঘটেতে দেখা যায় সেগুলির একটি নির্দিষ্ট অভিমুখ আছে এবং এইসব পরিবর্তনগুলি একমুখী। এই পরিবর্তনগুলিকে স্বতঃস্ফূর্ত ও অপরাবর্ত পরিবর্তন বলে। এবং এই পরিবর্তনগুলিরও একটি সীমাবদ্ধতা আছে।

উদাহরণ : (i) জল সর্বদা উঁচু স্থান থেকে নীচু স্থানে প্রবাহিত হয়। এবং বিভিন্ন আকারের পাত্র পরস্পর যুক্ত থাকলে দেখা যায় সব আধারে জলের উচ্চতা শেষ পর্যন্ত এক হয়।

(ii) দুটি ভিন্ন উষ্ণতায় দুটি ধাতব বস্তু পরস্পর ধাতব পাতের মাধ্যমে যুক্ত থাকলে দেখা যায় উচ্চতর উষ্ণতা থেকে তাপ নিম্ন উষ্ণতায় প্রবাহিত হয় যতক্ষণ না দুটি পাত্রের উষ্ণতা এক হয়।

(iii) গ্যাস উচ্চ চাপ থেকে নিম্ন চাপ বা শূন্য চাপে প্রবাহিত হয়।

(iv) দুটি ভিন্ন ঘনত্বের দ্রবণকে দুটি পাশাপাশি প্রকোষ্ঠে রেখে মাঝের দেওয়াল সরিয়ে নিলে ব্যাপন শুরু হয় এবং চলতে থাকে যতক্ষণ না দুটি দ্রবণের ঘনত্ব সর্বত্র এক হয়।

বিপরীতমুখী ক্রিয়া কখনই আপনা-আপনি ঘটে না। তন্ত্রের উপর বাইরে থেকে কার্য না করলে বিপরীত ক্রিয়া সম্ভব হয় না বা তন্ত্র পূর্বাবস্থায় ফিরে আসতে পারে না।

এই কারণে দ্বিতীয় সূত্র হিসাবে বলা যেতে পারে—সমস্ত স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনই অপরাবর্ত্য ও একমুখী এবং স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনগুলি একটি সাম্যাবস্থার দিকে অগ্রসর হয়।

6A.2 তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্র এবং তার ব্যাখ্যা (Second law of thermodynamics and its interpretation)

প্রথম সূত্রের মত দ্বিতীয় সূত্রকেও একাধিক উপায়ে বিবৃত করা হয়েছে। বিভিন্ন বিজ্ঞানীর অভিজ্ঞতা প্রসূত এক একটি বিবৃতি। তবে বিবৃতিগুলি পৃথক মনে হলেও বস্তব্যগুলির মর্মার্থ এক।

ক্লসিয়াসের বিবৃতি অনুযায়ী :

কোনরূপ বাহ্যিক সহায়তা ব্যতিরেকে কোন স্বয়ংক্রিয় যন্ত্রের পক্ষেই নিম্নতর উষ্ণ বস্তু থেকে উচ্চতর উষ্ণবস্তুতে তাপ পরিবহন করা সম্ভব নয়।

লর্ড কেলভিনের (পূর্বনাম টমসন) বিবৃতি অনুযায়ী :

একটি আবর্ত প্রক্রিয়ায় তাপ থেকে কার্যে রূপান্তর অসম্ভব যদি না একই সঙ্গে তাপ উচ্চতর উষ্ণতা সম্পন্ন বস্তু থেকে নিম্নতর উষ্ণতায় স্থানান্তরিত হয়।

এই বিবৃতির অর্থ হল—একটি মাত্র তাপীয় উৎস থেকে তাপ গ্রহণ করে কখনই তা কার্যে রূপান্তরিত করা সম্ভব নয়।

প্লাঙ্কের বিবৃতি অনুযায়ী :

একটি স্বয়ংক্রিয় যন্ত্র সম্পূর্ণ আবর্ত প্রক্রিয়ায় কার্য সম্পাদন করার ফলে ডারোস্তোলন ও তাপীয় উৎস শীতল করা ব্যতীত পরিবেশে অন্য কোন পরিবর্তন হবে না এটা অসম্ভব।

বিবৃতিগুলি আপাত ভিন্ন হলেও বিবৃতিগুলিতে তাপশক্তির কার্যে রূপান্তরের ব্যাপারে সীমাবদ্ধতার কথা বলা হয়েছে। পরিস্থিতি বিচারে বিষয়ের উপর আলোকপাত করা হয়েছে। ক্রসিয়াস গুবুত্ব দিয়েছেন তাপ প্রবাহের স্বাভাবিক অভিমুখের উপরে।

কেলভিন আলোকপাত করেছেন সমোষ্ণ চক্রীয় প্রক্রিয়ায় কার্য সম্ভব কিনা তার উপরে। এবং প্লাঙ্ক বলেছেন পরিবেশে কোন পরিবর্তন না ঘটলে তাপের কার্যে পরিণত হওয়া সম্ভব কিনা।

তিনটি-উক্তিই তাপশক্তির দুটি স্বকীয়তার উপর নির্ভরশীল—

(i) সমস্ত শক্তিই পরিণামে তাপ শক্তিতে রূপান্তরিত হয়।

(ii) তাপশক্তির কার্যে পরিণতির সীমাবদ্ধতা আছে।

একটি উষ্ণবস্তু পরিবেশে তাপ বিতরণ করে অবশেষে পরিবেশের উষ্ণতা অর্জন করে বা পরিবেশের সঙ্গে তাপীয় সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। অধিক শীতল হয় না। এটা একটি স্বতঃস্ফূর্ত ঘটনা। বস্তুকে রেফ্রিজারেটরে রেখে পরিবেশের থেকে শীতল করা হয়—এরজন্য একটি বাহ্যিক কারণের প্রয়োজন হয় এবং এটা স্বতঃস্ফূর্ত ঘটনা নয়।

আবার একটি তাপীয় উৎস থেকে তাপ সংগ্রহ করে কোনরকম পরিবর্তন ছাড়াই চক্রীয় পদ্ধতিতে ক্রমাগত কার্য উৎপাদন করতে পারে এমন যন্ত্রকে 'দ্বিতীয় শ্রেণির অবিরাম গতিসম্পন্ন যন্ত্র বলে'। কিন্তু এই ধরনের অবিরাম গতিসম্পন্ন যন্ত্র সৃষ্টি করা বাস্তবে অসম্ভব। তাই অস্টওয়ান্ডের বিবৃতি অনুযায়ী দ্বিতীয় সূত্র :—

'দ্বিতীয় শ্রেণির অবিরাম গতিসম্পন্ন যন্ত্র সৃষ্টি করা অসম্ভব।'

বা "It is impossible to construct a perpetual motion machine of the second kind."

অস্টওয়ান্ডের বিবৃতি প্লাঙ্কের বিবৃতিকেই সমর্থন করে।

6A.3 তাপ ইঞ্জিন

বিভিন্ন প্রকার শক্তি তাপ শক্তিতে রূপান্তরিত হয়। কিন্তু তাপশক্তি অন্যশক্তিতে স্বতঃস্ফূর্তভাবে রূপান্তরিত হয় না।

তাপশক্তি উচ্চ উষ্ণতা থেকে নিম্ন উষ্ণতায় স্বাভাবিকভাবে প্রবাহিত হয় কিন্তু স্বতঃস্ফূর্ত এবং অপরাবর্ত তাপপ্রবাহ কোন কার্য উৎপাদন করতে পারে না। এই তাপ শক্তিকে কার্যে পরিণত করার জন্য একটি ইঞ্জিনের দরকার হয়। তাপগতীয় ইঞ্জিনের সরল ধারণা এইভাবে করা হয়—একটি ভারহীন, ঘর্ষণহীন পিষ্টনযুক্ত 1 গ্রাম মোল আদর্শ গ্যাস নিয়ে তাকে গ্যাসের প্রসারণ এবং সংকোচনের

মাধ্যমে চক্রাকার পদ্ধতিতে ও পরাবর্ত উপায়ে পরিচালনা করলে কার্য পাওয়া যায় এবং পরিশিষ্ট তাপ তাপীয় খাদে বর্জন করা হয়।

কানো চক্রের মাধ্যমে সর্বোচ্চ কার্য পাওয়া যায়।

ব্যবহৃত তাপ এবং ইঞ্জিন দ্বারা গৃহীত তাপের অনুপাতের সাহায্যে কার্য ক্ষমতা (η) পাওয়া যায়।

$$\eta = \frac{W}{W_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

যখন $Q_1 = 0$ তখন $\eta = 1$; যা কার্যত অসম্ভব। সুতরাং একটি তাপ ইঞ্জিনের কার্যক্ষমতা 1 এর থেকে কম হয়।

6A.4 কানোচক্র (Carnot's Cycle)

বিভিন্ন শক্তি এমন কি যান্ত্রিক শক্তি তাপশক্তিতে রূপান্তরিত হয় কিন্তু তাপ শক্তিকে সম্পূর্ণরূপে যান্ত্রিক শক্তি বা কার্যে পরিণত করা যায় না। উনবিংশ শতাব্দীতে বিজ্ঞানীদের কাছে ইঞ্জিনের দক্ষতার প্রশ্নটি ছিল জরুরী। অর্থাৎ এমন একটি ইঞ্জিন যার সাহায্যে নির্দিষ্ট পরিমাণ তাপ থেকে সর্বোচ্চ পরিমাণ কার্য উৎপাদন করা সম্ভব। সাদি কানো (Sadi Carnot) একজন ফরাসি তত্ত্ব ইঞ্জিনিয়ার তাঁদের অন্যতম।

কানো চক্র (Carnot's Cycle) : কানো 1824 খ্রিস্টাব্দে একটি কাল্পনিক ইঞ্জিনের ধারণা দেন এবং তত্ত্বগতভাবে একটি চক্রের রূপরেখা দেন যাতে ইঞ্জিনটি পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় উচ্চতর উষ্ণতায় তাপীয় উৎস (Source) থেকে তাপ গ্রহণ করে কিছু অংশ কার্যে পরিণত করে এবং তাপের অবশিষ্ট অংশ নিম্নতর উষ্ণতায় তাপীয় খাদে (Sink) বর্জন করে।

কানো 1 গ্রাম মোল আদর্শ গ্যাসকে একটি ডারহীন, ঘর্ষণহীন পিস্টনযুক্ত সিলিন্ডারে নিয়ে তার প্রসারণ ও সংকোচনের মাধ্যমে একটি সরল ইঞ্জিনের কার্যকারিতা চারটি পর্যায়ে দেখিয়েছেন। প্রতিটি পর্যায় প্রথম সূত্রের সমীকরণের সাহায্যে তাপগ্রহণের পরিমাণ এবং কৃতকার্যের পরিমাণ গণনা করা যায়।

এখানে তিনটি বিষয়ের কথা মনে রাখা হয়েছে।

1. কার্যকরী পদার্থ হিসাবে আদর্শ গ্যাসকে নেওয়া হয়েছে। ফলে সমোষ্ণ পরিবর্তনে আন্তর শক্তির পরিবর্তন শূন্য $\Delta U = 0$; যেখানে গৃহীত তাপ তত্ত্বের দ্বারা কৃতকার্যের সমান $q = -W$ ।

2. চক্রীয় পদ্ধতিতে ইঞ্জিন পূর্বাবস্থায় ফিরে আসে। ফলে প্রথম সূত্রানুযায়ী চারটি পর্যায় শেষে মোট কার্য এবং মোট গৃহীত তাপ সমান যেহেতু চক্রীয় পদ্ধতিতে মোট আন্তর শক্তির পরিবর্তন শূন্য।

3. প্রতি পর্যায় পরাবর্ত পদ্ধতিতে করা যায় ফলে সর্বোচ্চ কার্য পাওয়া যায়।

প্রথম পর্যায় (সমোষ্ণ পরাবর্ত প্রসারণ) : মনে করা যাক কার্নো ইঞ্জিন উচ্চতর তাপীয় উৎসে T_2 উষ্ণতায় রাখা হল যখন 1 মোল আদর্শ গ্যাস Q_2 তাপ গ্রহণ করে এবং সমোষ্ণ পরাবর্ত প্রসারণের ফলে P_1V_1 সাম্যাবস্থা (A বিন্দু) থেকে P_2V_2 (সাম্যাবস্থায় (B বিন্দু) উপনীত হয়। (চিত্র নং-1)

$$\text{এখানে } V_2 > V_1 ; \Delta U = 0$$

এবং শোষিত তাপ = গ্যাসের দ্বারা কৃতকার্য।

$$\text{অর্থাৎ } q_2 = -W_1 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

দ্বিতীয় পর্যায় (বৃদ্ধতাপীয় পরাবর্ত প্রসারণ) :

গ্যাসীয় তন্ত্রকে তাপ অন্তরিত পাত্রে রেখে বৃদ্ধতাপে গ্যাসটিকে পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় প্রসারণ করা হল। ফলে সাম্যাবস্থা P_2V_2 (B বিন্দু) থেকে সাম্যাবস্থা P_3V_3 (C বিন্দু)-তে BC রেখায় পৌঁছায়। এক্ষেত্রে উষ্ণতা T_2 থেকে T_1 উষ্ণতায় হ্রাস পায় অর্থাৎ ($T_1 < T_2$)।

এখানে তাপ গ্রহণের পরিমাণ = 0 (শূন্য)

$$[\text{প্রথম সূত্রানুসারে } \Delta U = q + W \text{ বা } C_v dT = W \text{ বা } C_v(T_1 - T_2) = W \text{ বা } C_v(T_2 - T_1) = -W]$$

তৃতীয় পর্যায় (সমোষ্ণ পরাবর্ত সংকোচন) :

গ্যাসীয় তন্ত্রকে T_1 তাপমাত্রায় (তাপাধারে) রেখে সমোষ্ণ পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সংকোচন করা হল। ফলে গ্যাসটি সাম্যাবস্থা P_3V_3 (C বিন্দু) থেকে সাম্যাবস্থা P_4V_4 (D বিন্দু)-তে CD রেখা বরাবর উপনীত হয়।

এক্ষেত্রে $\Delta U = 0$ এবং তন্ত্র কর্তৃক বর্জিত তাপ q_1

সুতরাং তন্ত্রকর্তৃক গৃহীত তাপ = $-q_1$

$$\text{এবং তন্ত্র কর্তৃক কৃতকার্য} = -W_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\text{অর্থাৎ } -q_1 = -W_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} = -RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} \text{ যেহেতু } V_4 < V_3$$

চতুর্থ ধাপ (বৃদ্ধতাপ পরাবর্ত সংকোচন) :

শেষ পর্যায়ে বৃদ্ধতাপ পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এমনভাবে সংকোচন করা হয় যে সাম্যাবস্থা P_4V_4 (D বিন্দু) থেকে পুনরায় প্রাথমিক অবস্থা P_1V_1 (A বিন্দু)-তে DA রেখা বরাবর উপনীত হয়।

এখানে তদ্র কৰ্তৃক গৃহীত তাপ শূন্য = 0

এবং তদ্র কৰ্তৃক কৃতকার্য = $-W_4 = C_V (T_1 - T_2)$

সুতরাং গ্যাসকৃত মোট কার্য—

$$-W = -W_1 - W_2 - W_3 - W_4$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V (T_2 - T_1) + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} + C_V (T_1 - T_2)$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

দ্বিতীয় ও চতুর্থ পর্যায়ে বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়া হওয়ায় T ও V এর সম্পর্ক নির্ণয় করলে পাওয়া যায়।

দ্বিতীয় স্তরে BC রেখা বরাবর (a) $T_2 V_2^{r-1} = T_1 V_3^{r-1}$

এবং চতুর্থ স্তরে DA রেখা বরাবর (b) $T_2 V_1^{r-1} = T_1 V_4^{r-1}$

$$\text{সুতরাং (a) + (b) = } \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{r-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{r-1}$$

$$\text{অথবা } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (6A. 4.1)$$

$$\therefore -W = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_3}{V_4} = q_2 - q_1$$

কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা—

প্রতি একক গৃহীত তাপে ইঞ্জিন যে পরিমাণ কার্য সম্পাদন করে তাকে উহার কার্যদক্ষতা বলে।

$$\text{অর্থাৎ } \eta = \frac{-W}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (6A.4.2)$$

$$\therefore \eta = \frac{-W}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (6A.4.3)$$

$$\begin{aligned} \text{অথবা } -W \text{ (কৃতকার্য)} &= q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2} = q_2 \frac{\Delta T}{T_2} \\ &= \text{গৃহীত তাপ} \times \frac{\text{উৎস ও ঘাতের উষ্ণতার পার্থক্য}}{\text{উৎসের উষ্ণতা}} \end{aligned}$$

উক্ত সমীকরণটি দ্বিতীয় সূত্রের গাণিতিক রূপকে প্রকাশ করে। এখানে T_2 উষ্ণতা (উৎস) থেকে T_1 উষ্ণতায় (খাদে) প্রবাহিত তাপের সর্বোচ্চ কত অংশ কার্য হিসাবে পাওয়া যাবে তা জানা যায়।

P-V চিত্রে ABCD ক্ষেত্রের মোট ক্ষেত্রফল চক্রীয় পদ্ধতিতে মোট কার্যের পরিমাণকে নির্দেশ করে।

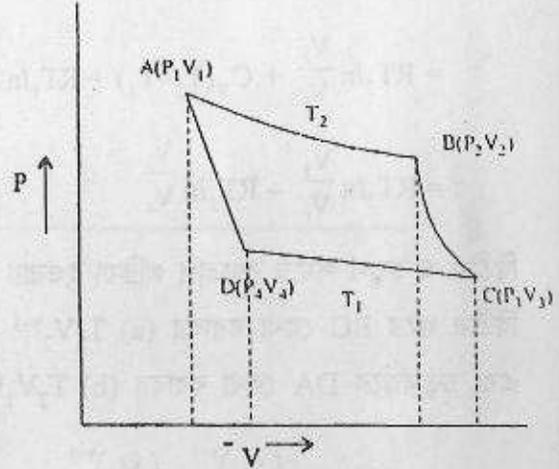
$$\begin{aligned} \text{পুনরায় যেহেতু মোট কৃতকার্য } -W \\ = q_2 - q_1 \end{aligned}$$

$$\therefore \eta = \frac{-W}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

অতএব কার্নো ইঞ্জিনের কার্য কেবলমাত্র উষ্ণতার অপেক্ষক। এবং ইঞ্জিনের কার্যকরী পদার্থের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না।

উপরিউক্ত সমীকরণ থেকে বলা যায় যে,

- ইঞ্জিনের কার্যকারিতা 'এক' হতে গেলে T_1 অর্থাৎ তাপীয় খাদের উষ্ণতা OK হতে হবে। কিন্তু তাপীয় খাদের উষ্ণতা OK অর্জন করা সম্ভব নয়। ফলে গৃহীত তাপ সম্পূর্ণ কার্যে পরিণত হতে পারে না।
- তাপীয় উৎস এবং তাপীয় খাদের উষ্ণতা সমান হলে ($T_2 = T_1$) ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা শূন্য হবে। অর্থাৎ সমতাপীয় অবস্থায় ইঞ্জিন কোন কার্য করতে পারে না।



6A.4A গাণিতিক উদাহরণ-1

1. 110°C ও 25°C উষ্ণতার মধ্যে কার্যরত একটি কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা গণনা করুন।

কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$ যেখানে T_2 তাপীয় উৎসের উষ্ণতা এবং $T_1 =$ তাপীয়
খাদের উষ্ণতা

$$\therefore \eta = \frac{383 - 298}{383}$$

$$T_2 = 273 + 110 = 383 \text{ K}$$

$$= \frac{85}{383}$$

$$T_1 = 273 + 25^{\circ} = 298\text{K}$$

$$= 0.222$$

\therefore কার্যদক্ষতা 22.2%

2. একটি কার্নো ইঞ্জিন 100°C তাপীয় উৎস থেকে 453600 ক্যালরি তাপ গ্রহণ করে এবং 0°C উষ্ণতার তাপীয় খাদে কার্য শেষে অবশিষ্ট তাপ বর্জন করে। উৎপন্ন কার্যের পরিমাণ জুলে প্রকাশ করুন।

কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\text{যেখানে } T_2 = 273 + 100 = 373$$

$$\text{অথবা } \frac{-W}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$T_1 = 273 + 0 = 273$$

$$\text{বা } -w = q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\text{অথবা } -W = 453600 \times \frac{100}{373} \times 4.18 \text{ জুল, } 1\text{cal} = 4.18 \text{ Jule.}$$

$$= 5.084 \times 10^5 \text{ জুল।}$$

3. একটি কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা 30%। তাপীয় খাদের উষ্ণতা 10°C হলে তাপীয় উৎসের উষ্ণতা কত হবে? তাপীয় উৎসের উষ্ণতা আরও কত বেশি হলে কার্যদক্ষতা 50% হবে?

$$\text{কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$10^\circ\text{C} = 273 + 10 = 283 \text{ K}$$

$$0.3 = 1 - \frac{283}{T_2}$$

$$\text{অথবা } T_2 = \frac{283}{0.7} = 404.28\text{K} = 131.28^\circ\text{C}$$

$$\text{আবার } 0.5 = 1 - \frac{283}{T_2'} \text{ বা } T_2' = \frac{283}{0.5} = 566\text{K} = 293^\circ\text{C}$$

\therefore তাপীয় উৎসের উষ্ণতা $(566 - 404.28)\text{K}$ or 161.72°C বৃদ্ধি করলে ইঞ্জিনটির কার্যদক্ষতা 50% হবে।

4. একটি কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা $1/6$, খাদের উষ্ণতা 65°C হ্রাস করলে ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা দ্বিগুণ হয়। তাপীয় উৎসের ও খাদের উষ্ণতা কত?

$$\text{কার্নো ইঞ্জিনের দক্ষতা } \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\text{প্রদান্যায়ী } \frac{1}{6} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{আবার } 65^\circ\text{C} = 273 + 65 = 338\text{K.}$$

$$\text{সুতরাং } \frac{1}{3} = \frac{T_2 - (T_1 - 338)}{T_2}$$

$$= 1 - \frac{T_1 - 338}{T_2}$$

$$\frac{1}{3} - \frac{1}{6} = \left[1 - \frac{T_1 - 338}{T_2} \right] - \left[1 - \frac{T_1}{T_2} \right]$$

$$\text{অথবা } \frac{1}{6} = \frac{T_1}{T_2} - \frac{T_1 - 338}{T_2} = \frac{338}{T_2}$$

$$\text{অথবা } T_2 = 338 \times 6 = 2028\text{K } 1755^\circ\text{C}$$

$$\text{যেহেতু } \frac{1}{6} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \text{ অথবা } \frac{T_1}{T_2} = \frac{5}{6} \text{ অথবা } T_1 = \frac{5}{6} \times 2028$$

$$\text{অথবা } T_1 = 1690\text{K বা } 1417^\circ\text{C}$$

6A.4B কার্নো হিমাযক (The Carnot Refrigerator)

কার্নো হিমাযকের ক্ষেত্রে কার্নো চক্রের বিপরীতমুখী (DCBAD ক্ষেত্র অনুযায়ী) কার্য হয়। (চিত্র-1)।

হিমাযকের উপর বাইরে থেকে অপর একটি ইঞ্জিন কার্য করে এবং হিমাযকের নিম্নতর তাপীয় উৎস (T_1) থেকে তাপ (q_1) সংগ্রহ করে উচ্চতর উষ্ণতায় (T_2) তাপ q_2 বর্জন করা হয় এবং হিমাযকের গ্যাসের উপর কার্য সম্পন্ন হয় (w) পরিমাণ।

সুতরাং হিমাযকের ক্ষেত্রে

$$q_2 = q_1 + w \text{ অথবা } w = q_2 - q_1$$

$$\therefore q_2 - q_1 = W \text{ (হিমাযকের গ্যাসের উপর কৃতকার্য)} = -W \text{ বহিঃস্থ ইঞ্জিনের দ্বারা কৃতকার্য।}$$

ন্যূনতম কার্যের বিনিময়ে নিম্নতর উষ্ণতায় নিক্ষেপিত তাপের (q_1) পরিমাণ যত বেশি হবে হিমাযকের কার্যদক্ষতা তত বেশি হবে। হিমাযকের কার্যদক্ষতাকে কৃতিগুণাঙ্ক হিসাবে প্রকাশ করা হয়।

কৃতিগুণাঙ্ক (Coefficient of performance)

$$\psi = \frac{q_1}{-w} = \frac{q_1}{q_2 - q_1} = \frac{\text{নিম্নতর উষ্ণতায় নিক্ষেপিত তাপ}}{\text{বহিঃস্থ ইঞ্জিনের দ্বারা কৃতকার্য } (-w) \text{ অথবা হিমাযক গ্যাসের উপর কৃতকার্য } (w)}$$

কার্নোচক্র থেকে পাওয়া যায়

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{T_2}{T_1} \text{ বা } \frac{q_2 - q_1}{q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$\text{অথবা } \frac{q_1}{q_2 - q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

$$\therefore \text{কৃতি-গুণাঙ্ক } \psi = \frac{q_1}{-w} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

$$\text{কার্যের পরিমাণ } (-w) = \frac{q_1}{\psi} = \frac{q_1(T_2 - T_1)}{T_1}$$

5. একটি হিমায়কের ইঞ্জিন পরিবেশে 27.3°C -এ তাপ পরিত্যাগ করলে 0°C এ জল থেকে 1 কিলো গ্রাম বরফ তৈরি করতে কমপক্ষে কত কার্য উৎপন্ন হয় গণনা করুন। বরফের লীনতাপ 80 ক্যালরি/গ্রাম। প্রতি কিলোগ্রাম বরফ তৈরি করতে বায়ুমণ্ডলে কত তাপ বর্জিত হবে?

$$273\text{K উষ্ণতায় গৃহীত তাপ } q_1 = 80 \times 1000 = 80000 \text{ cal.}$$

$$\text{হিমায়কের কৃতি-গুণাঙ্ক } \psi = \frac{q_1}{(-w)} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273}{300.3 - 273} = \frac{273}{27.3} = 10$$

$$(-W) = \frac{q_1}{\psi} = \frac{80000}{10} = 8000 \text{ cal.}$$

$$\text{বায়ুমণ্ডলে বর্জিত তাপ} = q_2 = q_1 + (-w) = 80000 + 8000 = 88000 \text{ cal.}$$

6A.5 এনট্রপি (Entropy) :

কার্নো ইঞ্জিন দুটি উষ্ণতা সীমার মধ্যে একটি পরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা নিরূপণ করে যা ঐ উষ্ণতা সীমার মধ্যে যে কোন পরাবর্ত ইঞ্জিনের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

একটি পরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা থেকে আমরা তাপগতীয় দ্বিতীয় সূত্রকে ব্যাখ্যা করতে পারি। এবং ঐ কার্যদক্ষতার সমীকরণকে বিশ্লেষণ করলে একটি তাপগতীয় অপেক্ষক বা অবস্থা অপেক্ষকের সূচনা হয় যাকে এনট্রপি (Entropy) নামে অভিহিত করা হয়েছে।

পরাবর্ত ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা :—

$$\eta = \frac{-W}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$\text{বা } \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

[যেহেতু চক্রীয় পদ্ধতিতে গৃহীত তাপ = কার্য]

$$\text{বা } 1 - \frac{q_1}{q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{বা } \frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1}$$

$$\text{বা } \frac{q_2}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} = 0$$

[$-q_1$ তাপীয় খাদের উষ্ণতা T_1 -এ গৃহীত তাপের সমান]

$$\text{বা } \frac{q_2}{T_2} + \frac{-q_1}{T_1} = 0$$

$$\text{বা } \sum \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0 \text{ বা কার্নোচক্রের ক্ষেত্রে } \oint \frac{q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (6A.5.1)$$

এখন যদি একটি কার্নোচক্রকে ঐ T_2 এবং T_1 উষ্ণতা সীমার মধ্যে অসংখ্য কার্নোচক্রে ভাগ করা যায় (চিত্র নং-2) এবং প্রতি অংশে তাপের পরিবর্তন dq ধরা হয় তবে প্রতিটি ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র কার্নোচক্রের ক্ষেত্রে আমরা পাই—

$$\text{যেমন } \frac{dq'_2}{T_2} = \frac{dq'_1}{T_1} \text{ বা } \frac{dq'_2}{T_2} + \frac{-dq'_1}{T_1} = 0$$

$$\text{আবার } \frac{dq''_2}{T_2} + \frac{-dq''_1}{T_1} = 0 \text{ এবং সমস্ত ক্ষুদ্র ক্ষুদ্র অংশের}$$

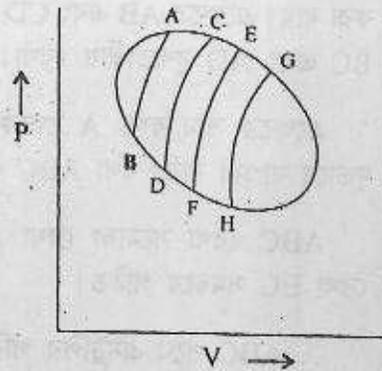
যোগফল

$$\sum \frac{dq}{T} = \sum \frac{\text{গৃহীত পরাবর্ত তাপ}}{\text{উষ্ণতা}} = 0$$

$$\text{অসীম সংখ্যক আবর্ত কার্নো ইঞ্জিনের ক্ষেত্রে } \oint \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (6A.5.2)$$

আমরা জানি q (অথবা dq ক্ষুদ্র পরিবর্তনের ক্ষেত্রে) পথের উপর নির্ভর করে এবং অবস্থা অপেক্ষক নয় সুতরাং dq সম্পূর্ণ অবকল নয়। কিন্তু dq/T একটি পূর্ণাঙ্গ অবকল। এই অবকলটিকে dS দ্বারা লেখা হয় এবং 'S' অবস্থা অপেক্ষকটিকে এনট্রপি বলা হয়।

$$\text{সুতরাং } dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \text{ এবং কার্নোচক্রের ক্ষেত্রে}$$



চিত্র নং : 2

$$\oint ds = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0 \quad (6A.5.3)$$

কোন পরাবর্ত চক্রীয় পদ্ধতিকে একাধিক কার্নোচক্রের সম্মিলিত রূপ হিসাবে গণ্য করা যায় ফলে যে কোন পরাবর্ত্য চক্রীয় পদ্ধতির ক্ষেত্রেই সমীকরণটি প্রযোজ্য।

ΔS এর মান কেবলমাত্র সিস্টেমের প্রাথমিক ও অন্তিম অবস্থার উপর নির্ভরশীল, যে পথে পরিবর্তন সংঘটিত হয় সেই পথের উপর নির্ভর করে না।

6A.6 এনট্রপির অবস্থা অপেক্ষকতার প্রমাণ

কার্নোচক্রের সূচক চিত্র ABCD দ্বারা (চিত্র নং-3) একটি গ্যাসীয় তন্ত্রের কার্যের পরিমাণ নির্ধারণ করা যায়। এক্ষেত্রে AB এবং CD সমোষ্ণ রেখা এবং BC এবং AD বুদ্ধতাপীয় রেখা।

এক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা A থেকে সাম্যাবস্থা C-তে দুভাবে যাওয়া যায়। যথা ABC ও ADC পথে।

ABC রেখা সমোষ্ণ রেখা AB এবং বুদ্ধতাপ রেখা BC সমন্বয়ে গঠিত।

\therefore ABC পথে এনট্রপির পরিবর্তন

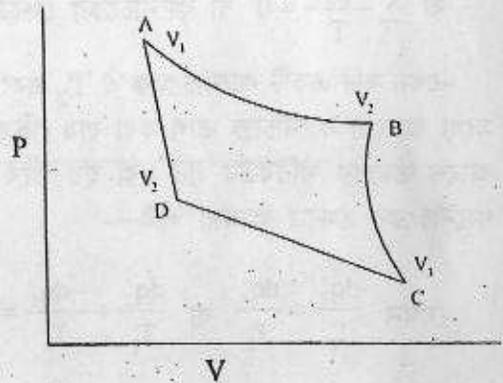
$$= \frac{q_2}{T_2} + 0 = \frac{q_2}{T_2}$$

এবং ADC পথে এনট্রপির পরিবর্তন = $0 + \frac{q_1}{T_1} = \frac{q_1}{T_1}$

CD বরাবর বর্জিত তাপ = q_1 সুতরাং DC বরাবর গৃহীত তাপ = q_1 কার্নোচক্রের সমীকরণ

অনুযায়ী $\frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1}$

এখানে পরাবর্ত উপায়ে গৃহীত তাপ এবং উষ্ণতার অনুপাত পথ নিরপেক্ষ। এবং অসংখ্য ক্ষুদ্রাংশে ভাগ করলে প্রতি ক্ষেত্রে আমরা পাই



চিত্র নং : 3

$$\frac{dq_2}{T_2} = \frac{dq_1}{T_1} \text{ সূত্রাং আমরা বলতে পারি (6A.6.1)}$$

$$\frac{dq_{rev}}{T} \text{ পথ নিরপেক্ষ এবং একটি পূর্ণাঙ্গ অবকল।}$$

$$\frac{dq_{rev}}{T} = dS \text{ যেখানে } S \text{ (এন্ট্রপি) একটি অবস্থা অপেক্ষক। (6A.6.2)}$$

6A.7 এন্ট্রপির সংজ্ঞা

এন্ট্রপি (S) একটি তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষক যার পরিবর্তন (dS) তত্ত্বের সমতাপীয় পরাবর্ত তাপের পরিবর্তন এবং যে উষ্ণতায় তাপ পরিবর্তিত হয় সেই উষ্ণতার অনুপাতের সাহায্যে মাপা হয়।

অর্থাৎ $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ অথবা $TdS = dq_{rev}$ এখানে পাদচিহ্ন rev বা r পরাবর্ত প্রক্রিয়ার সূচক। এই বিশেষ তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষকের এন্ট্রপি নামকরণ করেন বিজ্ঞানী ক্লসিয়াস।

এন্ট্রপি পরিবর্তন dS পথ নিরপেক্ষ এবং এর মান তত্ত্বের প্রারম্ভিক এবং অন্তিম অবস্থার উপর নির্ভর করে। সূত্রাং $dS = \frac{dq}{T}$ একটি সম্পূর্ণ অবকল এবং সমাকলনযোগ্য। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এন্ট্রপির মোট পরিবর্তন $\Delta S = \sum \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{q_{rev}}{T}$ - কার্নো চক্রের ক্ষেত্রে $\Delta S = \oint \frac{ds}{T} = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$ (6A.7.1)

তাপ শোষিত হলে এন্ট্রপি বর্ধিত হয় এবং তাপ বর্জিত হলে এন্ট্রপি হ্রাস পায়।

বৃদ্ধতাপ পরাবর্ত পরিবর্তনে $dq = 0$ সূত্রাং এন্ট্রপির পরিবর্তন হয় না। একে সম-এন্ট্রপীয় পরিবর্তন বলে।

এন্ট্রপি একটি ব্যাপ্তি নির্ভর ধর্ম (extensive property)। সূত্রাং তত্ত্বের ভর বর্ধিত হলে এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। এন্ট্রপির মাত্রা শক্তির মাত্রা/উষ্ণতার মাত্রা।

সূত্রাং সি. জি. এস পদ্ধতিতে এন্ট্রপির একক ক্যালরি/ডিগ্রি(K) এবং একে এন্ট্রপি ইউনিট (eu) বলে এবং এস-আই এককে জুল/ডিগ্রি(K) এবং একে (E.U.) বলে।

6A.8 পরাবর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সামগ্রিক এনট্রপির পরিবর্তন (Change in total entropy in reversible and irreversible processes)

পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় যখনই (নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় তাপ গ্রহণ করার ফলে) কোন তন্ত্রের এনট্রপির পরিবর্তন হয় তখনই পারিপার্শ্বিক মাধ্যম বা পরিবেশ সমপরিমাণ তাপ বর্জন করে এবং পরিমণ্ডলের এনট্রপির পরিবর্তন হয়। মনে করি তন্ত্রের এনট্রপির পরিবর্তন পরাবর্ত ক্রিয়ায়—

$$(\Delta S)_{\text{sys}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (6A.8.1) \quad \text{sys} = \text{system} = \text{তন্ত্র} \quad \text{rev} = \text{reversible} = \text{পরাবর্ত}$$

এবং পরিবেশ যেহেতু পরাবর্ত পদ্ধতিতে q পরিমাণ তাপ বর্জন করে সেহেতু পরিমণ্ডলের এনট্রপির পরিবর্তন $(\Delta S)_{\text{sur}} = \frac{-q_{\text{rev}}}{T}$ (6A.8.1(a))

সুতরাং একটি বিচ্ছিন্নতন্ত্রে মোট এনট্রপির পরিবর্তন (যেখানে তন্ত্র এবং পরিবেশ নিয়ে একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্র বা বিশ্ব ধরা হয়েছে)

$$(\Delta S)_{\text{sys}} + (\Delta S)_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} + \frac{-q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad \text{sur} = \text{surrounding} = \text{পরিবেশ} \quad (6A.8.2)$$

কিন্তু অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় মোট পরিবর্তনের কোন একটি স্তরে অপরাবর্ত পরিবর্তন হয়।

এনট্রপি পথনির্ভর নয় অবস্থা অপেক্ষক। সুতরাং তন্ত্রের দুটি অবস্থার মধ্যে পরাবর্ত অথবা অপরাবর্ত পরিবর্তন ঘটলে দুটি ক্ষেত্রেই এনট্রপির পরিবর্তনের মান একই হবে।

$$\text{অর্থাৎ } (\Delta S)_{\text{irr}} = (\Delta S)_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{যেখানে} = \text{irreversible} = \text{অপরাবর্ত} \quad (6A.8.3)$$

কিন্তু তন্ত্রটি যখন অপরাবর্ত পদ্ধতিতে পরিবর্তিত হয় তখন পরিবেশ যে তাপ বর্জন করে তার মান q_{irr}

$$\text{সুতরাং পরিবেশের এনট্রপির পরিবর্তন} = \frac{-q_{\text{irr}}}{T}$$

$$\text{এবং এনট্রপির মোট পরিবর্তন } (\Delta S)_{\text{sys}} + (\Delta S)_{\text{sur}} = (\Delta S)_{\text{uni}} = (\Delta S)_{\text{Tot}}$$

যেখানে পাদচিহ্ন Uni = Universe বা Tot = Total অর্থাৎ বিশ্ব বা মোট

$$\text{অথবা } (\Delta S)_{\text{Tot}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} + \frac{-q_{\text{irr}}}{T} = \frac{1}{T} [q_{\text{rev}} - q_{\text{irr}}] = \text{ধনাত্মক সংখ্যা [যেহেতু } q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}}]$$

(6A.8.4)

সুতরাং অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সামগ্রিক এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটে।

অর্থাৎ স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনে বিশ্বের মোট এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটে।

6A.9 ক্লসিয়াসের অসমতা (Clausius Inequality) :

তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্রানুযায়ী আড্যন্তরীণ শক্তি পথ নির্ভর নয়। একটি তত্ত্বের দুটি অবস্থার মধ্যে পরাবর্ত অথবা অপরাবর্ত পরিবর্তন হলে উভয় ক্ষেত্রে ΔU একই হবে।

$$\text{অর্থাৎ } (\Delta U)_{\text{rev}} = (\Delta U)_{\text{irr}}$$

$$\text{বা } [q + w]_{\text{rev}} = [q + w]_{\text{irr}}$$

$$\text{বা } [q - (-w)]_{\text{rev}} = [q - (-w)]_{\text{irr}}$$

কিন্তু $-W_{\text{rev}}$ এর মান সর্বোচ্চ হয় অর্থাৎ $(-W)_{\text{rev}} > (-W)_{\text{irr}}$

$$\therefore q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}}$$

$$\text{অর্থাৎ } T\Delta S = q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}}$$

$$\text{অথবা } \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} > \frac{q_{\text{irr}}}{T} \quad (6A.9.1)$$

বা $\Delta S \geq \frac{q}{T}$ এবং ক্ষুদ্র পরিবর্তনের ক্ষেত্রে $dS \geq \frac{dq}{T}$ এবং একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্রে মোট $dq_{\text{rev}} = 0$ অর্থাৎ পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় $dS = 0$; এবং অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় $dS > 0$ (6A.9.2)

এই সম্পর্ককে ক্লসিয়াস অসমীকরণ (Clausius Inequality) বলে। বিশ্ব অর্থাৎ তন্ত্র + পরিবেশ নিয়ে একটি বিচ্ছিন্ন তন্ত্র ধরলে বিশ্বের এনট্রপি ক্রমবর্ধমান।

6A.10 আদর্শ গ্যাসের এনট্রপির পরিবর্তন (Change of entropy of an ideal gas) :

তাপগতিবিদ্যার প্রথম সূত্র অনুযায়ী 1 মোল আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $q = \Delta U - W$ এবং সামান্য পরিমাণ তাপ শোষণের ক্ষেত্রে $dq = dU + PdV = C_v dT + PdV$

$$\left[\text{যেহেতু } -dW = Pd_v \text{ এবং } C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \right]$$

$$\therefore \frac{dq}{T} = dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \left[\text{যেহেতু } PV = RT \text{ বা } \frac{P}{T} = \frac{R}{V} \right]$$

সমাকলন করা হলে $\int dS = C_v \int \frac{dT}{T} + R \int \frac{dV}{V}$

গ্যাসের দুটি অবস্থার মধ্যে সমাকলন করলে

$$\int_1^2 dS = C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\text{বা } \Delta S = S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6A.10.1)$$

আবার যখন T ও P দুটি চলের উপর এনট্রপির পরিবর্তন নির্ভর করে

$$\text{তখন } C_v + R = C_p \text{ এবং } V_2 = \frac{RT_2}{P_2}; V_1 = \frac{RT_1}{P_1}$$

এবং মানগুলি সমীকরণ নং (6A.10.1)-তে বসিয়ে পাই

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{RT_2/P_2}{RT_1/P_1}$$

$$= C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= (C_v + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (6A.10.2)$$

এবং n মোলের জন্য $\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$

সমতাপীয় পরিবর্তনের ক্ষেত্রে 1 মোল আদর্শ গ্যাসের এন্ট্রপির পরিবর্তন :-

যেহেতু $\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$ এবং $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$

যখন $T_1 = T_2$ $\Delta U = 0$

সুতরাং $(\Delta S)_T = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ অথবা $(\Delta S)_T = R \ln \frac{P_1}{P_2}$ (6A.10.3)

গ্যাসের প্রসারণের ক্ষেত্রে $V_2 > V_1$ অথবা $P_2 < P_1$

$\therefore (\Delta S)_T =$ ধনাত্মক সংখ্যা (6A.10.4)

অর্থাৎ সমতাপীয় প্রসারণে তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়।

বিপরীতভাবে গ্যাসের সংকোচনের ক্ষেত্রে $V_2 < V_1$ এবং $P_1 < P_2$ অর্থাৎ $(\Delta S)_T =$ ঋণাত্মক সংখ্যা (6A.10.5)

এবং সমতাপীয় সংকোচনের ক্ষেত্রে তন্ত্রের এন্ট্রপি হ্রাস পায়।

সমআয়তনিক প্রক্রিয়ায় ($V_2 = V_1$) এবং সমচাপীয় প্রক্রিয়ায় ($P_1 = P_2$)

একটি আদর্শ গ্যাসের এন্ট্রপির পরিবর্তন :-

সমীকরণ (6A.10.1) এবং (6A.10.2) থেকে পাওয়া যায় যথাক্রমে

(i) $(\Delta S)_V = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$ এবং (ii) $(\Delta S)_P = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ (6A.10.6)

সুতরাং (i) ও (ii) থেকে দেখা যায় যখন $T_2 > T_1$

অর্থাৎ উষ্ণতা বাড়ার সঙ্গে উভয় ক্ষেত্রেই এন্ট্রপি বাড়বে আবার তন্ত্র তাপ বর্জন করলে অর্থাৎ উষ্ণতা কমলে ($T_2 < T_1$) সমআয়তনিক এবং সমচাপীয় উভয় প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপি কমবে। এখানে উল্লেখ্য যে তন্ত্রের উষ্ণতা বাড়লে গ্যাসীয় অণুর বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধি পায় এবং তন্ত্রের এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়। এবং উষ্ণতা কমলে বিপরীত ঘটনা ঘটে।

6A.11 দশা পরিবর্তনে এনট্রপির পরিবর্তন (Change of Entropy in Phase transition)

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও নির্দিষ্ট চাপে (এক বায়ুমণ্ডল চাপে) পরাবর্তভাবে একটি তদ্রূপ এক দশা থেকে অন্য দশায় রূপান্তরিত হয়—যেমন, বাষ্পীভবন [(vaporisation), তরল থেকে গ্যাস], গলন (fusion, কঠিন থেকে তরল), উর্ধ্বপাতন (sublimation, কঠিন থেকে গ্যাস) ইত্যাদি প্রক্রিয়া।

এই সমস্ত দশা পরিবর্তনে তদ্রূপের অণুগুলি অপেক্ষাকৃত বিশৃঙ্খলা অবস্থায় পৌঁছায় এবং তদ্রূপের এনট্রপি বৃদ্ধি পায়। অতএব নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দশা পরিবর্তনে সাম্যাবস্থায় এনট্রপির পরিবর্তন :

$$(\Delta S)_{\text{sys}} = \frac{\Delta H_{\text{tr}}}{T}$$

ΔH_{tr} হল দশা পরিবর্তনজনিত মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন। যেমন,

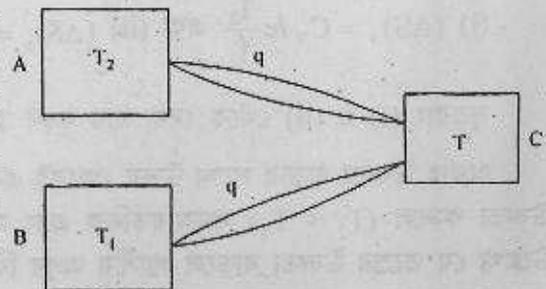
$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b}; T_b = \text{স্ফুটনাংক}$$

$$\Delta S_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f}; T_f = \text{গলনাংক}$$

$$\Delta S_{\text{sub}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}}}; T_{\text{sub}} = \text{উর্ধ্বপাতনাংক}$$

6A.12 এনট্রপি ও অপ্রাপ্ত কার্য বা বিশৃঙ্খলা (Entropy and Unavailable work or disorderness)

ধরা যাক (চিত্র নং-4) A ও B দুটি তাপীয় উৎস যাদের উষ্ণতা যথাক্রমে T_2 এবং T_1 যেখানে $T_2 > T_1$ এবং মনে করি তাপীয় খাদের উষ্ণতা T । একটি ইঞ্জিনের সাহায্যে পরাবর্ত পদ্ধতিতে একে একে A ও B তাপীয় উৎস থেকে q পরিমাণ তাপ গ্রহণ করা হল, সর্বোচ্চ পরিমাণ কার্য করা হল এবং T উষ্ণতায় তাপীয় খাদে (C) অবশিষ্ট তাপ বর্জন করা হল।



চিত্র নং : 4

এক্ষেত্রে—A ও C-এর মধ্যে কার্যের পরিমাণ $W_1 = q \left(1 - \frac{T}{T_2}\right)$

এবং B ও C এর মধ্যে কার্যের পরিমাণ $W_2 = q \left(1 - \frac{T}{T_1}\right)$

এখানে $T_2 > T_1$ সুতরাং $W_1 > W_2$

সুতরাং $W_1 - W_2 = q \left(\frac{T}{T_1} - \frac{T}{T_2}\right) = T \cdot q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$$= T \cdot q \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) = T \cdot q \frac{\Delta T}{T_1 T_2} \quad (6A.12.1)$$

এখন যদি q পরিমাণ তাপ A থেকে B-তে অপরাবর্তভাবে সরাসরি প্রবাহিত হয় তবে এন্ট্রপির পরিবর্তন হবে

$$\Delta S = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} = q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{q(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} = q \frac{\Delta T}{T_1 T_2}$$

$$= +ve \quad (6A.12.2)$$

সুতরাং A থেকে B-তে স্বতঃস্ফূর্তভাবে এবং অপরাবর্ত উপায়ে তাপপ্রবাহের ফলে যে কার্য পাওয়া যায় না তার পরিমাণ $(W_1 - W_2) = T \cdot q \frac{\Delta T}{T_1 T_2} = T \cdot \Delta S$ যেখানে $\Delta S =$ এন্ট্রপি বৃদ্ধি
(6A.12.3)

সুতরাং অপ্রাপ্য কার্যের সঙ্গে এন্ট্রপির বৃদ্ধির সম্পর্ক বিদ্যমান।

যে শক্তি কার্যে পরিণত হতে পারে না তা এন্ট্রপির পরিবর্তনে ব্যয়িত হয় এবং তদ্ব্যতিরিক্তে বিশৃঙ্খলা সৃষ্টি করে। অপরাবর্ত পরিবর্তনে বিশৃঙ্খলা ততক্ষণই বৃদ্ধি পায় যতক্ষণ না চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় পৌঁছায়। চূড়ান্ত সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির মান সর্বোচ্চ এবং $\Delta S = 0$ অর্থাৎ তখন এন্ট্রপির পরিবর্তন হয় না। অর্থাৎ অপরাবর্ত পরিবর্তনে এন্ট্রপি ক্রমশ বাড়তে থাকে যতক্ষণ না তদ্রূপ চূড়ান্ত সাম্যে পৌঁছায় এবং $\Delta S = 0$ হয় অর্থাৎ $\Delta S \geq 0$ । (6A.12.4)

সূত্রাং বলা যায়—

- (i) তন্ত্রের আভ্যন্তরীণ শক্তির যে অংশ কার্যে পরিণত হতে পারে না সেই অংশ এন্ট্রপি বৃদ্ধিতে অংশ নেয়।
- (ii) বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধি পেলে এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায়।
- (iii) চূড়ান্ত সাম্যাবস্থা হল সর্বোচ্চ বিশৃঙ্খল অবস্থা যখন $\Delta S = 0$ ।

6A.13 এন্ট্রপির ভৌত ধারণা এবং আণবিক ব্যাখ্যা (Physical concept of entropy and its molecular interpretation)

প্রাকৃতিক প্রক্রিয়া স্বাভাবিক এবং স্বতঃস্ফূর্ত। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়া অপরাবর্ত এবং একমুখী যার শেষ পরিণতি একটি সাম্যাবস্থায় পৌঁছানো। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ার প্রবণতা হল কোন বস্তু বা তন্ত্রকে শৃঙ্খল (order) অবস্থা থেকে বিশৃঙ্খল (disorder) অবস্থায় নিয়ে যাওয়া। বিশৃঙ্খল অবস্থার চরমসীমা হল সাম্যাবস্থা (State of equilibrium)। অন্যদিকে স্বতঃস্ফূর্ত বা অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায় সূত্রাং বলা যায় এন্ট্রপি হল বিশৃঙ্খলার পরিমাপ। স্বতঃস্ফূর্ত বা প্রাকৃতিক প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপি ক্রমবর্ধিত হয়ে সাম্যাবস্থায় চরমসীমায় পৌঁছায়। সাম্যাবস্থায় অপ্রাপ্য কার্যের পরিমাণ সর্বোচ্চ এবং তন্ত্রের দ্বারা আর কোন কাজ পাওয়া যায় না। ফলে এন্ট্রপি সেক্ষেত্রে সর্বোচ্চ হয় এবং এন্ট্রপির পরিবর্তন শূন্য ($\Delta S = 0$) হয়।

আণবিক পর্যায়ে এই বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধি অণু, পরমাণু বা আয়নগুলির বিশৃঙ্খলা বোঝায়। একটি কেলাস সুবিন্যস্ত তাই এন্ট্রপি সবচেয়ে কম। সেইভাবে জলের (H_2O) কঠিন অবস্থা অর্থাৎ বরফের এন্ট্রপি সবচেয়ে কম। বরফ জলে এবং জল বাষ্পে পরিণত হলে অণুগুলির বিশৃঙ্খল গতি বৃদ্ধি পায় এবং সঙ্গে সঙ্গে এন্ট্রপিও বৃদ্ধি পায়।

বিজ্ঞানী গিবসের মতে প্রকৃত বিশৃঙ্খল অবস্থাকে অণুর যথাসম্ভব মিশ্রণ বা শক্তির বিভিন্ন স্তরে বিন্যাস হিসাবে দেখা যায়। বিজ্ঞানী বন্টজমান (Boltzmann) তাঁর বিখ্যাত সমীকরণ $S = k \ln W$ এ তন্ত্রের এন্ট্রপির এবং তন্ত্রের অণুগুলির বিন্যাসের সম্ভাব্যতার মধ্যে সম্পর্ক দেখিয়েছেন। এখানে S = এন্ট্রপি, $k = R/N$ = বন্টজমান ধ্রুবক এবং W = তাপগতীয় সম্ভাব্যতা (Thermodynamic probability) অর্থাৎ একটি তাপগতীয় তন্ত্রে অবস্থিত অণুগুলিকে কত বিভিন্ন উপায়ে শক্তির বিভিন্ন স্তরে সাজানো যেতে পারে।

6A.13A গাণিতিক উদাহরণ

1. 0°C উষ্ণতার 100 গ্রাম বরফ তাপ অন্তরক পাত্রে রাখিত 100°C উষ্ণতার 150 গ্রাম জলে ফেলা হল। মোট এনট্রপির পরিবর্তন কত হবে? দেওয়া আছে $\Delta H_{\text{fus}}^{0^{\circ}\text{C}} = 336\text{Jg}^{-1}$
 $C^{\text{Water}} = 4.2\text{J kg}^{-1}\text{g}^{-1}$

উঃ মোটের উপর প্রক্রিয়াটি হল

- (1) 100g বরফ (0°C) \rightarrow 100g জল (0°C)
 - (2) 100g জল (0°C) \rightarrow 100g জল($t^{\circ}\text{C}$); $t^{\circ}\text{C}$ অন্তিম উষ্ণতা
 - (3) 150g (জল) (100°C) \rightarrow 150 জল ($t^{\circ}\text{C}$)
1. $q_1 = 100\text{g} \times \text{লীন তাপ } \text{g}^{-1} = 100 \times 336\text{J}$
 2. $q_2 = mS\Delta T = 100 \times 4.2 \times t\text{J}$.
 3. $q_3 = mS\Delta T = 150 \times 4.2 \times (t-100)\text{J}$.

নিয়মানুসারে $q_1 + q_2 + q_3 = 0$

$$\therefore 100 \times 336\text{J} + 100 \times 4.2 \times t\text{J} + 150 \times 4.2 \times (t-100)\text{J} = 0$$

$$\text{অথবা } \frac{100 \times 336}{4.2} + 100t + 150t - 15000 = 0$$

$$\text{অথবা } 8000 + 250t - 15000 = 0$$

$$\text{অথবা } 250t - 7000 = 0$$

$$\text{অথবা } t = 28^{\circ}\text{C} = 273 + 28 = 301\text{K} = \text{TK}$$

তিনটি ধাপে মোট এনট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = \frac{100 \times 336}{273} = 123.0\text{JK}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = C_v \ln \frac{T}{T_1} = 100 \times 4.2 \times 2.303 \log \frac{301}{273} = 41.0\text{JK}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = C_v \ln \frac{T}{T_2} = 150 \times 4.2 \times 2.303 \log \frac{301}{273} = -135.0 \text{ JK}^{-1}$$

$$\therefore \Delta S = 123.0 + 41.0 - 135.0 = 164.0 - 135.0 = 29.0 \text{ JK}^{-1}$$

2. দুই মোল এক-পারমাণবিক আদর্শ গ্যাসকে 25°C উষ্ণতা ও 1 atm. চাপ থেকে 125°C উষ্ণতা ও 5.00 atm. চাপে নিয়ে যাওয়া হল। তদ্ব্যতিরিক্ত এন্ট্রপির পরিবর্তন গণনা করুন।

$$\left(C_p = \frac{5}{2} R \right)$$

উঃ উষ্ণতা ও চাপের পরিবর্তনে এন্ট্রপির পরিবর্তন

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$= 2 \times \frac{5}{2} R \times \ln \frac{398}{298} + 2 \times R \ln \frac{1}{5}$$

$$= 2 \times \frac{5}{2} \times 8.31 \times 2.303 \log \frac{398}{298} + 2 \times 8.31 \times 2.303 \log \frac{1}{5}$$

$$= 12.025 - 26.7536$$

$$= -14.728 \text{ JK}^{-1}$$

3. 298K উষ্ণতায় ও 1 atm. চাপে 14g নাইট্রোজেন গ্যাসের আয়তন (i) সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রসারণ দ্বারা এবং (ii) বুদ্ধতাপ, পরাবর্ত প্রসারণ দ্বারা তিন গুণ করলে প্রতি ক্ষেত্রে তদ্ব্যতিরিক্ত পারিপার্শ্বিক মাধ্যম এবং মোট এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে?

উঃ (i) সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রসারণে এন্ট্রপির পরিবর্তন।

$$\Delta S_{\text{sys}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= \frac{14}{28} \times 8.31 \times 2.303 \log \frac{3V_1}{V_1}$$

$$= 0.5 \times 8.31 \times 2.303 \log 3$$

$$= 4.56 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = -4.56 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{Tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0$$

(ii) পরাবর্ত্ত বুদ্ধতাপ প্রসারণে

$$\Delta S_{\text{sys}} = 0 \text{ কারণ } \Delta q = 0$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0$$

4. এক মোল আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতা 100K থেকে 300K-এ বৃদ্ধি করলে এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে যদি—

(i) আয়তন স্থির থাকে,

(ii) চাপ স্থির থাকে?

$$C_v = \frac{3}{2}R$$

উঃ (i) আয়তন স্থির আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে এন্ট্রপির পরিবর্তন।

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \frac{3}{2}R \times 2.303 \log \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \frac{3}{2} \times 8.31 \times 2.303 \log \frac{300}{100}$$

$$= 13.69 \text{ JK}^{-1}$$

(ii) চাপ স্থির রেখে আদর্শ গ্যাসের উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \frac{5}{2}R \times 2.303 \log \frac{T_2}{T_1} \quad [C_p = C_v + R]$$

$$= \frac{5}{2} \times 8.31 \times 2.303 \log \frac{300}{100}$$

$$= 22.82 \text{ JK}^{-1}$$

5. এক মোল আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণের ফলে আয়তন দ্বিগুণ হল।

(i) ΔS গণনা করুন

(ii) 5 মোল আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণে আয়তন দ্বিগুণ হলে ΔS কত হবে?

উঃ (i) সমোষ্ণ প্রসারণে আয়তন বৃদ্ধি করলে

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= R \ln \frac{2V_1}{V_1}$$

$$= R \ln 2$$

$$= 8.31 \times 2.303 \log 2$$

$$= 5.76 \text{ JK}^{-1}$$

(ii) 5 মোল আদর্শ গ্যাসের সমোষ্ণ প্রসারণে আয়তন দ্বিগুণ করলে

$$\Delta S = 5R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 5 \times 8.31 \times 2.303 \log 2$$

$$= 28.8 \text{ JK}^{-1}$$

6A.14 কার্য অপেক্ষক (A) ও গিবস-এর মুক্তশক্তি (G) (Work function and Gibb's free energy)

তাপগতি বিদ্যার দ্বিতীয় সূত্র অবলম্বনে আমরা এন্ট্রপিকে অবস্থা অপেক্ষক হিসাবে পাই। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপির পরিবর্তন $\Delta S > 0$ এবং সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির মান সর্বোচ্চ এবং এন্ট্রপির পরিবর্তন $\Delta S = 0$ ।

মোট এনট্রপির পরিবর্তন তন্ত্র এবং পরিমণ্ডলের এনট্রপির পরিবর্তন বিবেচনা করতে হবে। কিন্তু পরিবেশের এনট্রপির পরিবর্তনের মূল্যায়ন করা অসুবিধাজনক। তাই বিজ্ঞানীরা এমন অবস্থা অপেক্ষকের সন্ধান করেছেন যা সরাসরি তন্ত্রটির সাম্যাবস্থার পরিচয় দেবে। আবার এনট্রপির পরিবর্তন তন্ত্রে বিশৃঙ্খলার পরিমাপ করে এবং অলভ্য কার্যশক্তির পরিচয় দেয়। এক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার প্রধান শর্ত হল $(\Delta S)_{U,V} = 0$

তন্ত্রের মোট সঞ্চিত শক্তি থেকে অকার্যকরী শক্তি বাদ দিলে যে কার্যকরী শক্তি পাওয়া যায় তার সাহায্যে দুটি অবস্থা অপেক্ষকের সন্ধান করা হয়েছে।

(1) হেলমহোলৎজের মুক্তশক্তি বা কার্য অপেক্ষক (Helmholtz's free energy or work function)-A

(2) গিব্বসের মুক্ত শক্তি (Gibb's free energy)-G বা মুক্ত শক্তি (Free energy)

উভয় মুক্ত শক্তিই তন্ত্রের পরিবর্তনের সঙ্গে ক্রম হ্রাসমান হয় এবং সাম্যাবস্থায় সর্বনিম্ন মান অর্জন করে।

1. কার্য অপেক্ষক (A) : U, T এবং S তিনটিই তাপগতীয় অপেক্ষক। U ও TS (উষ্ণতা ও এনট্রপির গুণফল) এর মাত্রা শক্তির মাত্রা। সুতরাং $A = U - TS$ -কেও শক্তির মাত্রা দিয়ে প্রকাশ করা হয়। এটিও একটি অবস্থা অপেক্ষক এবং পথের উপর নির্ভর করে না। পরাবর্ত পরিবর্তনের ফলে

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\text{নির্দিষ্ট উষ্ণতায় } \Delta A_T = \Delta U - T\Delta S$$

$$= \Delta U - q_{rev} \left[\text{ কারণ } \Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \right]$$

$$\text{অথবা } \Delta A_T = (q_{rev} - (-W_{max})) - q_{rev}$$

$$= -(-W_{max})$$

$$\text{অথবা } -\Delta A_T = (-W_{max}) \quad (6A.14.1)$$

এখানে $-W_{max}$ হল পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তন্ত্র কৃতকার্য এবং সর্বোচ্চ। অর্থাৎ কার্য অপেক্ষক A, একটি তাপগতীয় অপেক্ষক, নির্দিষ্ট উষ্ণতায় পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় যার হ্রাসের মান তন্ত্রকৃত সর্বোচ্চ এবং মোট কার্যের সমান। এই কার্য যান্ত্রিক, অযান্ত্রিক বা উভয়প্রকার কার্যই হতে

পারে। তবে অপরাবর্ত পরিবর্তনের ক্ষেত্রে একই পরিমাণ কার্য অপেক্ষক (A) হ্রাসের জন্য তদ্রূপ কার্যের পরিমাণ পরাবর্ত কার্য থেকে কম হবে, অর্থাৎ $-\Delta A_1 > -W_{irr}$ (6A.14.2)

কার্য অপেক্ষকের অণু পরিবর্তনে পাওয়া যায়

$$dA = dU - TdS - SdT = dU - q - SdT \quad [\because dU - q = -PdV]$$

$$\text{অথবা } dA = -PdV - SdT \quad (6A.14.3)$$

$$\text{আবার } A = f(T, V) \text{ এবং } dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\text{অতএব } \left(\frac{\partial(A)}{\partial T}\right)_V = -S \text{ এবং } \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (6A.14.4)$$

A একটি অবস্থা অপেক্ষক হওয়ায় A এর পরম মানের পরিবর্তে A-এর পরিবর্তন মাপা হয়।

$$\text{সুতরাং } \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_V = -\Delta S \text{ এবং } \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial V}\right]_T = -\Delta P \quad (6A.14.5)$$

dA যেহেতু সম্পূর্ণ অবকল সুতরাং সম্পূর্ণ অবকলের ধর্ম এখানে প্রযোজ্য

$$\text{অর্থাৎ } \oint dA = 0; \text{ এবং } A = f(T, V) \text{ অতএব } \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}$$

2. মুক্ত শক্তি G :-

H, S এবং T তিনটি চলই তাপগতীয় অপেক্ষক। এন্থ্যালপি H যেমন শক্তি, এন্ট্রপি (S) এবং উষ্ণতা (T) এর গুণফলও তেমন শক্তি। সুতরাং H - TS ও শক্তির মাত্রা দিয়ে প্রকাশ করা যায়। সুতরাং $G = H - TS$ একটি তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষক। একে গিব্‌স মুক্ত শক্তি বলে।

অবস্থা অপেক্ষকে তার পরিবর্তন দিয়ে পরিমাপ করা হয়।

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \text{ যেহেতু } H=W+PV$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ও চাপে

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

$$= (q_{\text{rev}} - (-W_{\text{max}})) + P\Delta V - q_{\text{rev}}$$

$$= -(-W_{\text{max}}) + P\Delta V$$

$$\text{অথবা } -\Delta G_{P,T} = (-W_{\text{max}}) - P\Delta V = -W' \quad (6A.14.6)$$

এখানে $P\Delta V$ নির্দিষ্ট চাপে তদ্ব্যকৃত যান্ত্রিক কার্য বা P - V কার্য সূত্রাং $-W$ হল মোট কার্য থেকে P - V কার্য বাদ দিয়ে যে কার্য। গিবসের মুক্ত শক্তি যান্ত্রিক কার্য বাদ দিয়ে কার্যকরী শক্তির প্রকাশ। এই শক্তি যান্ত্রিক শক্তি বাদে যে কোন শক্তির ক্ষেত্রে যেমন রাসায়নিক শক্তি, তড়িৎ শক্তি ইত্যাদির ক্ষেত্রে ব্যবহার করা যায়।

সংজ্ঞা : মুক্ত শক্তি 'G' একটি তাপগতীয় অবস্থা অপেক্ষক। নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, সমচাপে তন্ত্রের পরাবর্ত পরিবর্তনে এর হ্রাস যান্ত্রিক কার্য বাদে তন্ত্রের কার্যকরী লভ্যশক্তি বা কার্যের পরিমাণ নির্ণয় করে।

মুক্ত শক্তি 'G' এর অণু পরিবর্তনে পাওয়া যায়

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= TdS + VdP - TdS - SdT \quad (\text{যেহেতু } TdS = q_{\text{rev}} = dU + PdV) \quad (6A.14.7)$$

$$= VdP - SdT$$

আবার $G = f(P, T)$

$$\text{এবং } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

$$\text{অতএব } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{এবং} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (6A.14.8)$$

G একটি অবস্থা অপেক্ষক হওয়ায় G-এর পরমমানের পরিবর্তে G-এর পরিবর্তন মাপা হয়।

$$\text{সুতরাং } \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right]_T = \Delta V \quad \text{এবং} \quad \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial P}\right]_P = -\Delta S \quad (6A.14.9)$$

dG যেহেতু সম্পূর্ণ অবকল সূত্রাং সম্পূর্ণ অবকলের ধর্ম প্রযোজ্য

$$\text{অর্থাৎ } \oint dG = 0 \text{ এবং } G = f(P, T) \text{ হওয়ায় } \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

6A.15 গিবস-হেলমহোলৎজের সমীকরণ—উষ্ণতার সঙ্গে গিবস ও হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির সম্পর্ক :

গিবস ও হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির সংজ্ঞানুযায়ী যথাক্রমে আমরা জানি

$$(i) G = H - TS \text{ এবং}$$

$$(ii) A = U - TS$$

পরাবর্ত অনুপরিবর্তনে সম্পূর্ণ অবকলনে

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$= (dU + PdV) + VdP - TdS - SdT$$

$$= dq_{rev} + VdP - dq_{rev} - SdT$$

$$= VdP - SdT$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$= dq_{rev} - PdV - dq_{rev} - SdT$$

$$= -PdV - SdT$$

$$\text{যেহেতু } dU = q_{rev} - PdV$$

$$(i) \text{ নির্দিষ্ট চাপে } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \text{ এবং } (ii) \text{ নির্দিষ্ট আয়তনে } \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$$

এবং উপরের সমীকরণ থেকে পাই

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (6A.15.1) \text{ এবং } A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (6A.15.2)$$

সমোষ্ণ পরিবর্তনের ক্ষেত্রে দুটি ভিন্ন অবস্থায়

$$G_1 = H_1 - TS_1 ; G_2 = H_2 - TS_2$$

পাদচিহ্ন 1 এবং 2 তন্ত্রের দুটি অবস্থা নির্দেশ করে

$$\text{সূত্রাং } G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\text{অথবা } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6A.15.3)$$

$$\text{কিন্তু } \Delta S = S_2 - S_1 = - \left[\left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_P \right]$$

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

(6A.15.3) নং সমীকরণে ΔS এর মান বসিয়ে পাই

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (6A.15.4)$$

একইভাবে $\Delta A = \Delta U + T \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right]_V$ পাওয়া যায় (6A.15.5)

আবার স্থিরচাপে G/T কে উষ্ণতা সাপেক্ষে অবকলন করলে পাওয়া যায়

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2}$$

$$= -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{TS + G}{T^2}$$

$$= -\frac{H}{T^2} \quad \text{যেহেতু } TS + G = H$$

$$\text{অতএব } \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (6A.15.6)$$

$$\text{একইভাবে দেখা যায় } \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2} \quad (6A.15.7)$$

যেহেতু গিবসের মুক্তশক্তি এবং হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তি অবস্থা অপেক্ষক। দুটি নির্দিষ্ট অবস্থার পরিবর্তনে স্বাধিক্রমে

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (6A.15.8)$$

$$\text{এবং } \left[\frac{\partial(\Delta A/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2} \quad (6A.15.9)$$

(6A.15.1), (6A.15.2) এবং (6A.15.4) থেকে (6A.15.9) সমীকরণগুলিকে গিবস-হেলমহোলৎজ সমীকরণের বিভিন্ন প্রকাশ হিসাবে ধরা হয়।

এই সমীকরণগুলি রাসায়নিক প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিশেষ কার্যকরী।

উদাহরণ হিসাবে বলা যায়

$$\Delta G = \Delta H - T \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p$$

সমীকরণটিতে তন্ত্রটির দুটি অবস্থার কথা, যেমন বিক্রিয়ার পূর্বে এবং পরে ধরা যেতে পারে। অর্থাৎ বিক্রিয়ায় উদ্ভূত তাপ এবং উৎপন্ন কার্যের ভিতর একটি সম্পর্ক স্থাপিত হয়েছে। এখানে প্রথম সূত্রে প্রাপ্ত ΔH এর সংগে দ্বিতীয় সূত্র থেকে উদ্ভূত ΔG এর সম্পর্ক স্থাপিত হয়েছে। এই সমীকরণটির সাহায্যে কোন তড়িৎ কোষের উৎপন্ন তড়িৎ শক্তি ($-\Delta G = nFE$),

বিক্রিয়া তাপ ($-\Delta H$) এবং তড়িৎচালক বলের উপর উষ্ণতার প্রভাব $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ নির্ণয় করা যায়।

6A.16 একটি প্রক্রিয়ার স্বতঃস্ফূর্ততা এবং তাপগতীয় সাম্যের শর্তসমূহ (Criteria for Thermodynamic equilibrium and spontaneity of a process)

একটি তন্ত্রের সাম্যাবস্থা বলতে আমরা বুঝি তাপগতীয় অবস্থার স্থিতিমাপ অর্থাৎ উষ্ণতা চাপ ও আয়তন অপরিবর্তিত থাকবে। অর্থাৎ $dP = dV = dT = 0$

দ্বিতীয় সূত্রের উদ্দেশ্য হল একটি বিক্রিয়ার দিক ও পরিমাণ জানার চেষ্টা। বিক্রিয়াটির স্বতঃস্ফূর্ত হওয়ার শর্ত কী এবং সাম্যাবস্থায় থাকার শর্তই বা কী? এন্ট্রপি একটি তাপগতীয় অপেক্ষক। আমরা পূর্বে দেখেছি স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপি বৃদ্ধি পায় এবং সাম্যাবস্থার দিকে অগ্রসর হয় এবং সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির পরিবর্তন শূন্য হয়। এন্ট্রপির গণনার ক্ষেত্রে তন্ত্র এবং পরিবেশ উভয় এন্ট্রপির মোট পরিবর্তন ধরতে হবে। সুতরাং আমরা জানি

$$\text{স্বতঃস্ফূর্ত বা অপরাবর্ত প্রক্রিয়ার ক্ষেত্রে } dS_{\text{Tot}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{sur}} > 0$$

$$\text{এবং পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এবং সাম্যাবস্থায় } dS_{\text{Tot}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{sur}} = 0$$

তবে একটি প্রক্রিয়ার পরিবর্তনের দিক এবং পরিবর্তন হবে কিনা জানার প্রকৃষ্ট উপায় হল প্রক্রিয়াটির মুক্ত শক্তি পরিবর্তিত হবে কিনা এবং হলে কোন দিকে হবে জানা যেহেতু $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ সমীকরণ অনুযায়ী ΔG বিভিন্ন শক্তির (ΔH এবং $T\Delta S$) পরিবর্তনের মোট ফল নির্দেশ করে।

প্রথম সূত্র থেকে বলা যায় দুটি সাম্যাবস্থায় পরিবর্তনে ΔU পরাবর্ত এবং অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় একই হবে।

$$\text{সূত্রাং } \Delta U = q_{\text{rev}} - (-W_{\text{rev}})$$

আবার অপরাবর্ত প্রক্রিয়া বা স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায়

$$\Delta U = q_{\text{irr}} - (-W_{\text{irr}})$$

এখন যেহেতু $(-W_{\text{rev}}) > (-W_{\text{irr}})$ সূত্রাং $q_{\text{rev}} > q_{\text{irr}}$

$$\text{বা } q_{\text{irr}} - q_{\text{rev}} < 0$$

সূত্রানুসারে $G = U + PV - TS$ অণু পরিবর্তনে

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= dq + VdP - TdS - SdT \text{ যেহেতু } dq = dU + PdV$$

যেহেতু একটি প্রক্রিয়ায় সাধারণত উষ্ণতা ও চাপ এক থাকে

$$dG_{P,T} = dq - TdS, \text{ সাম্যাবস্থা যেহেতু পরাবর্ত অবস্থা হিসাবে গণ্য হয়}$$

$$\text{সাম্যাবস্থায় } dG_{P,T} = dq_{\text{rev}} - TdS = 0 \text{ যেহেতু } dq_{\text{rev}} = TdS$$

$$\text{অর্থাৎ } dG_{P,T} = 0$$

এবং স্বতঃস্ফূর্ত ও অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায়

$$dG_{P,T} = q_{\text{irr}} - TdS = q_{\text{irr}} - q_{\text{rev}} < 0$$

$$\text{অর্থাৎ } dG_{P,T} < 0$$

সূত্রাং স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনে ΔG সর্বদা ঋণাত্মক হবে।

যদি $\Delta G_{P,T} = 0$ হয় তবে একটি বিক্রিয়ার প্রারম্ভিক ও অন্তিম অবস্থা সাম্যাবস্থায় থাকবে।

আবার $\Delta G_{P,T} > 0$ বা ধনাত্মক হলে প্রক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটবে না বরং উশ্ণেটদিকে বিক্রিয়াটি ঘটা সম্ভব।

6A.17 সারাংশ

- ১। স্বতঃস্ফূর্ত বা প্রাকৃতিক পরিবর্তনের দিক নির্দেশ করতে এবং পরিবর্তনের পরিমাণ নির্ধারণে তাপগতীয়বিদ্যার দ্বিতীয় সূত্রের প্রবর্তন।

২। পরাবর্ত কার্নো ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা সর্বোচ্চ এবং উষ্ণতার অপেক্ষক

$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$; T_2 তাপীয় উৎস এবং T_1 তাপীয় খাদের উষ্ণতা। এটি বস্তু নির্ভর নয় এবং আদর্শ ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা প্রদর্শন করে।

৩। তাপশক্তির অণু-পরিবর্তন অসম্পূর্ণ অবকল; কিন্তু পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় প্রতি ডিগ্রীতে তাপশক্তির অণু পরিবর্তন একটি সম্পূর্ণ অবকল;

$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$ যেখানে $1/T$ একটি সমাকল গুণিতক।

৪। পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপির পরিবর্তন $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ হলে গ্যাসীয় আয়তন পরিবর্তনে, চাপের এবং উষ্ণতা পরিবর্তনে এবং সন্ধি পরিবর্তনে এন্ট্রপির মান গণনা করা সম্ভব।

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{trans}}{T}$$

৫। অপরিবর্ত প্রক্রিয়ায় এন্ট্রপির অণু-পরিবর্তন ক্লসিয়াসের অসমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়েছে।

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

৬। এন্ট্রপির ভৌত ধারণা—অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তাপশক্তির যে অংশ কার্যে পরিণত হতে পারে না এন্ট্রপির বৃদ্ধি তার সঙ্গে সমতুল। স্বতঃস্ফূর্ত প্রক্রিয়ায় বিশৃঙ্খলা বৃদ্ধি পায় এবং এন্ট্রপিও বৃদ্ধি পায়। অবশেষে তন্ত্র সাম্যাবস্থায় পৌঁছায় যখন $\Delta S = 0$ । অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় এন্ট্রপির মানের কোন পরিবর্তন হয় না।

৭। গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান হল যান্ত্রিক কার্য বাদে লক্ষ্য কার্য। সংজ্ঞানুযায়ী $dG \leq dW^{nm}$ (nm = non mechanical work) আবার পরাবর্ত পরিবর্তনে $dG = dW^{nm}$ । হেলমহোলৎজের মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান সর্বোচ্চ কার্য অপেক্ষকের সমান। অর্থাৎ $dA \leq dW^{tot}$ । আবার পরাবর্ত পরিবর্তনে $dA = dW^{tot}$ ।

৮। সংজ্ঞানুযায়ী $G = H - TS$ অর্থাৎ $dG = VdP - SdT$ । অর্থাৎ স্থির উষ্ণতায় ও চাপে সাম্যাবস্থায় $dG_{P,T} = 0$

আবার $A = U - TS$ অতএব $dA = -PdV - SdT$

অর্থাৎ স্থির উষ্ণতায় ও আয়তনে $dA_{V,T} = 0$ ।

$$\text{আবার } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ এবং } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \text{ এবং } \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

৯। স্বতঃস্ফূর্ত পরিবর্তনের বৈশিষ্ট্য

স্থির উষ্ণতায় এবং চাপে $dG < 0$

স্থির উষ্ণতায় এবং আয়তনে $dA < 0$

6A.18 অনুশীলনী ও প্রশ্নাবলী

1. দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পন্ন ইঞ্জিনের ধারণাটি কী?

উঃ দ্বিতীয় শ্রেণীর অবিরাম গতি সম্পন্ন ইঞ্জিনের সাহায্যে একটি তাপীয় উৎস থেকে বিশেষত পরিবেশ অর্থাৎ নিম্নতর তাপীয় উৎস থেকে তাপ সংগ্রহ করে কোন রকম পরিবর্তন ছাড়াই চক্রীয় পদ্ধতিতে ক্রমাগত কার্য উৎপাদন করার চেষ্টাটি ছিল সম্পূর্ণ ভ্রান্ত। এমন কোন যন্ত্র সৃষ্টি করা আদৌ সম্ভব নয়।

2. তাপীয় উৎসের উষ্ণতা বৃদ্ধি করে অথবা তাপীয় খাদের উষ্ণতা হ্রাস করে ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা বাড়ানো সম্ভব। একই উষ্ণতা পরিবর্তনে কোন ব্যবস্থায় ইঞ্জিনের কার্যদক্ষতা অধিক বাড়ানো সম্ভব?

$$\eta = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$T_2 =$ তাপীয় উৎসের উষ্ণতা

$$= 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$T_1 =$ তাপীয় খাদের উষ্ণতা

মনে করি, প্রথম ক্ষেত্রে $\eta_1 = 1 - \frac{T_1}{T_2 + 10} = \frac{T_2 + 10 - T_1}{T_2 + 10} = \frac{(T_2 - T_1) + 10}{T_2 + 10}$

দ্বিতীয় ক্ষেত্রে $\eta_2 = 1 - \frac{T_1 - 10}{T_2} = \frac{T_2 - T_1 + 10}{T_2} = \frac{(T_2 - T_1) + 10}{T_2}$

অর্থাৎ $\eta_1 = 1 - \frac{X}{T_2 + 10}$ এবং $\eta_2 = \frac{X}{T_2}$

অর্থাৎ $\eta_2 > \eta_1$ যেহেতু $\frac{1}{T_2 + 10} < \frac{1}{T_2}$

উঃ তাপীয় খাদের উষ্ণতা কমালে কার্যদক্ষতা অধিক বৃদ্ধি পাবে।

3. একটি স্টীম ইঞ্জিন পরাবর্ত পদ্ধতিতে 138°C এবং 38°C এ পরিচালনা করা হল। 1000J কার্য সম্পন্ন করতে ইঞ্জিন উচ্চতর তাপীয় উৎস থেকে কত পরিমাণ তাপ গ্রহণ করবে।

$$W = q_2 \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

এখানে $T_2 = 138 + 273 = 411\text{K}$

অথবা $q_1 = \frac{W \times T_2}{T_2 - T_1}$

$T_1 = 38 + 273 = 311\text{K}$

$$q_2 = 1000 \times \frac{411}{100} = 4110\text{J}$$

∴ উচ্চ উষ্ণতায় গৃহীত তাপের পরিমাণ $q_2 = 4110\text{J}$

5. $T_1\text{K}$ এবং $T_2\text{K}$ উষ্ণতার মধ্যে ($T_1 > T_2$) একটি পরাবর্ত ইঞ্জিন চালনা করা হল। ইঞ্জিনের কার্যকরী গ্যাসীয় তন্ত্রের সমীকরণ $P(V-b) = RT$ । চারটি পর্যায়ের কার্যের হিসাব করুন। ইঞ্জিনটি কার্যদক্ষতা কত হবে?

[ইঞ্জিন : $P(V-b) = RT$ কে $PV' = RT$ ধরি

উঃ $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$]

6. 1 atm. চাপে বরফের গলনাঙ্ক 0°C এবং বরফের গলনতাপ $6.003 \text{ KJ mol}^{-1}$ এবং জলের স্ফুটনাঙ্ক 100°C এবং বাষ্পীভবন তাপ $40.617 \text{ KJmol}^{-1}$ হলে বরফ (0°C , 1 atm.) \rightarrow Steam (100°C , 1 atm.) প্রক্রিয়াটিতে এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে?

$$C_p = 75.24 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

উ: প্রক্রিয়াটিতে বায়ুমণ্ডলীয় চাপ সর্বদা— 1 atm.

মোট এন্ট্রপি তিনটি অংশে বিভক্ত :-

- (1) বরফ (0°C , 1 atm.) \rightarrow জল (0°C , 1 atm.)
- (2) জল (0°C , 1 atm.) \rightarrow জল (100°C , 1 atm.)
- (3) জল (100°C , 1 atm.) \rightarrow Steam (100°C , 1 atm.)

$$\therefore \Delta S_1 = \frac{\Delta H_{\text{fus}}^{\text{বরফ}}}{273} = \frac{6003}{273} = 21.989 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{273}^{373} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 75.24 \times 2.303 \log \frac{373}{273} = 23.483 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\text{জল}}}{373} = \frac{40617}{373} = 108.892 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 21.989 + 23.483 + 108.892 = 154.364 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

7. তাপগতিবিদ্যার দ্বিতীয় সূত্রের বিভিন্ন রূপগুলি বিবৃত করুন ও ব্যাখ্যা করুন। [6A.2]
8. (a) কার্নোচক্র বর্ণনা করুন।
(b) কার্যদক্ষতার সমীকরণটি উপপাদন করুন।
(c) দেখান যে সমোষ্ণ পরাবর্ত চক্রের কার্যদক্ষতা শূন্য। [6A.4]
9. কার্নোচক্রের সাহায্যে দেখান যে এন্ট্রপি একটি অবস্থা অপেক্ষক [6A.6]

10. সংজ্ঞা লিখুন ও ব্যাখ্যা করুন :

(i) এনট্রপি [6A.7]

(ii) কার্য-অপেক্ষক এবং

(iii) গিব্‌স মুক্ত শক্তি [6A.14]

11. আদর্শ গ্যাসের এনট্রপি পরিবর্তন সংক্রান্ত সমীকরণটি উপপাদন করুন। (6A.10)

12. গিব্‌স হেলমহোলৎজের সমীকরণটি উপপাদন করুন। (6A.15)

13. অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় মোট এনট্রপির বৃদ্ধি ঘটে—ব্যাখ্যা করুন। (6A.8)

14. ক্লসিয়াসের অসমতা বলতে কী বোঝায়? [6A.9]

15. নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় গিব্‌স মুক্ত শক্তি ও স্বতঃস্ফূর্ত পদ্ধতি সম্পর্ক কী? [6A.16]

16. একটি পরাবর্ত ইঞ্জিন 100°C ও 0°C এর মধ্যে এবং অপর একটি 100°C ও 0°K এর মধ্যে কার্য করে। ঐ দুটি ক্ষেত্রে কার্যদক্ষতা নির্ণয় করুন।

উঃ $100^\circ\text{C} = 100 + 273 = 373\text{K}$

$0^\circ\text{C} = 0 + 273 = 273\text{K}$.

প্রথম ক্ষেত্রে $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{373 - 273}{373} = 0.268$

কার্যদক্ষতা 26.8%

দ্বিতীয় ক্ষেত্রে $\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{373 - 0}{373} = 1$.

কার্যদক্ষতা 100%

17. 10 গ্রাম বরফ 0°C এ গলে 0°C এ জলে পরিণত হল। এনট্রপির পরিবর্তন কত? বরফের লীনতাপ 80 ক্যালরি/গ্রাম।

উঃ (সূত্র) $\Delta S = \frac{10 \times 80}{273} = 2.93$ ক্যালরি/ডিগ্রী

18. একটি আবদ্ধ তন্ত্রের এন্ট্রপি কখনও আপনা-আপনি হ্রাস পায় না। যুক্তি সহকারে ব্যাখ্যা করুন।

সূত্র : একটি আবদ্ধ তন্ত্রের স্বতঃস্ফূর্ত সংকোচন কখনই ঘটে না। তন্ত্র স্বতঃস্ফূর্ত সংকোচন ঘটাতে হলে তন্ত্রের চাপ পরিবেশে বর্জন করতে হবে।

19. সমস্ত আবদ্ধ তন্ত্রের বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় $\Delta S = 0$ নয়—যুক্তি সহকারে ব্যাখ্যা করুন।

উঃ সূত্র : আবদ্ধ তন্ত্রের অপরাবর্ত বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় $\Delta S > 0$

20. দুটি তাপীয় উৎসের ($T_2 > T_1$) মধ্যে একটি ধাতবদণ্ড জুড়ে দিলে q পরিমাণ তাপ উচ্চতর তাপীয় উৎস (T_2) থেকে ধাতব দণ্ডের মাধ্যমে তাপীয় খাদে (T_1) প্রবাহিত হয়। এই বিচ্ছিন্ন তন্ত্রের এন্ট্রপির পরিবর্তনের পূর্বাভাস দিন।

$$\text{সূত্র : } \Delta S = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} \therefore \Delta S > 0$$

21. অপরাবর্ত বৃদ্ধতাপ প্রক্রিয়ায় এক মোল আদর্শ গ্যাসের আয়তন প্রসারণ করা হল V_1 থেকে V_2 এবং এই প্রসারণের জন্য তন্ত্র দ্বারা কোন কার্য সম্পন্ন হয়নি, $W = 0$ । (i) গ্যাসের উষ্ণতা পরিবর্তিত হবে কী? (ii) তন্ত্র এবং পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে? (iii) যদি প্রসারণটি সমোষ্ণ, পরাবর্ত প্রক্রিয়ায় সম্পন্ন করা হয় তাহলে তন্ত্র এবং পারিপার্শ্বিক মাধ্যমের এন্ট্রপির পরিবর্তন কত হবে?

সূত্র : (i) $Q = 0$, $W = 0$, অতএব $\Delta U = 0$ উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকবে।

(ii) গ্যাসের মুক্ত প্রসারণের ফলে তন্ত্রের এন্ট্রপির বৃদ্ধি ঘটবে। পারিপার্শ্বিক মাধ্যমে কোন পরিবর্তন প্রসারণজনিত কারণে না হওয়ায় $\Delta S_{\text{surr}} = 0$

(iii) যদি সমোষ্ণ পরাবর্ত-প্রক্রিয়ায় সম্পন্ন করা হয়, তাহলে $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ এবং $\Delta S_{\text{total}} = 0$ ।

একক 6B □ রাসায়নিক সাম্য ও ভর ক্রিয়া সূত্র

গঠন

- 6B.1 প্রস্তাবনা
উদ্দেশ্য
- 6B.2 বিক্রিয়ার উভমুখীনতা ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থা
- 6B.3 ভরক্রিয়া সূত্র
- 6B.4 K_p , K_c এবং K_x এর মধ্যে সম্পর্ক
- 6B.5 সাম্যধ্রুবকের তাৎপর্য
- 6B.6 সাম্যধ্রুবকের একক এবং মাত্রা
- 6B.7 রাসায়নিক সাম্যাবস্থার বৈশিষ্ট্য
- 6B.8 ভরক্রিয়া সূত্রের সাহায্যে সাম্যধ্রুবক নির্ণয়
- 6B.9 সমসত্ত্ব দ্রবণের ক্ষেত্রে ভরক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগ
- 6B.10 অসমসত্ত্ব রাসায়নিক সাম্যাবস্থা
- 6B.11 তাপগতি বিদ্যার সাহায্যে সাম্যধ্রুবক নির্ণয়
- 6B.12 সাম্যাবস্থার উপর উষ্ণতার প্রভাব
- 6B.13 লা-শ্যাটেলিয়ারের (শাতেলিয়ার) নীতি
- 6B.14 শিল্প পদ্ধতিতে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির ব্যবহার
- 6B.15 সাম্যধ্রুবক নির্ণয়ের পরীক্ষামূলক পদ্ধতি
- 6B.16 অনুশীলনী
- 6B.17 সারাংশ
- 6B.18 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী
- 6B.19 উত্তরমালা
- পরিশিষ্ট : পুস্তক তালিকা

6B.1 প্রস্তাবনা

একটি রাসায়নিক বিক্রিয়া বলতে আমরা বুঝি বিক্রিয়ক এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির মধ্যে সম্পর্ক। এই প্রশ্ন স্বাভাবিক যে (i) একটি বিক্রিয়া আদৌ হবে কিনা?

(ii) যদি হয় তবে বিক্রিয়ার গতি কি হবে?

(iii) বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ হবে না আংশিক হবে?

(iv) বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে মৌল বা যৌগের পরমাণুর মধ্যে আসক্তির তারতম্য কতটা গুরুত্বপূর্ণ? অথবা

(v) বিক্রিয়ক পদার্থগুলির পরিমাণের অথবা ভরের ভূমিকাই বা কী?

প্রথম প্রশ্নটির উত্তর তাপগতিবিদ্যা এবং দ্বিতীয় প্রশ্নের উত্তর রাসায়নিক গতিতত্ত্বের অন্তর্গত। তৃতীয় থেকে পঞ্চম প্রশ্নের আলোচনার জন্যই এই অধ্যায়ের সূচনা।

উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করার উদ্দেশ্য :—

- বিক্রিয়ার উভমুখীনতা ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সম্যক ধারণা পাওয়া যায়।
- সক্রিয় ভরের সূত্র কী? এবং বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে তার প্রয়োগ সহজে জানা যায়।
- সাম্যাধুবক কী? এবং সাম্যাধুবকের উষ্ণতার উপর নির্ভরশীলতা জানা যায়।
- লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির সাহায্যে বুঝতে পারা যায় বাহ্যিক শর্তসমূহ রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর কীভাবে ক্রিয়া করে।
- যে সমস্ত বিক্রিয়ায় অণুসংখ্যা পরিবর্তিত হয় সেই সমস্ত বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা স্থির উষ্ণতায় চাপের সঙ্গে কেমনভাবে পরিবর্তিত হয় তা জানা যায়।
- তাপমোচী ও তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার উপর উষ্ণতা পরিবর্তনের প্রভাব সম্পর্কে জানা যায়।
- বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থ যোগ করলে অথবা নিষ্ক্রিয় পদার্থ যোগ করলে সাম্যাবস্থা কীভাবে পরিবর্তিত হবে তা বোঝা যায়।
- লা-শ্যাটেলিয়ার নীতির সাহায্যে শিল্প পদ্ধতিতে প্রস্তুত রাসায়নিক পদার্থ উৎপাদনের শর্তগুলি ব্যাখ্যা করা যায়।
- সমসত্ত্ব ও অসমসত্ত্ব রাসায়নিক সাম্যাবস্থা সম্পর্কে আলোচনা করা যায়।

6B.2 বিক্রিয়ার উভমুখীনতা ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থা :

রাসায়নিক বিক্রিয়ার কারণ হিসাবে রাসায়নিক আসক্তির মতবাদ প্রাথমিক অবস্থা থেকে প্রচলিত ছিল। রসায়নাগারে CaCl_2 ও Na_2CO_3 বিক্রিয়ার ফলে CaCO_3 এর অধঃক্ষেপ পড়ে এবং দ্রবণে NaCl পাওয়া যায়। সাধারণত বিপরীত বিক্রিয়া দেখা যায় না। এর কারণ ফ্লোরিনের প্রতি ক্যালসিয়াম অপেক্ষা সোডিয়ামের রাসায়নিক আসক্তি বেশি এই তত্ত্বকে প্রাধান্য দেওয়া হয়। কিন্তু (Berthollet) বার্থোলো [নেপোলিয়ানের বিজ্ঞান বিষয়ক উপদেষ্টা] মিশরের একটি লবণাক্ত হ্রদের তীরে পাহাড়ের পাদদেশে প্রচুর পরিমাণ সোডিয়াম কার্বোনেট বা ট্রোনার অস্তিত্ব লক্ষ্য করেন। তাঁর বক্তব্য ছিল হ্রদের NaCl যুক্ত লবণাক্ত জলের ঢেউ অনবরত পাহাড়ে আঘাত করায় জলের অতিরিক্ত NaCl এর সংযোগে পাহাড়ের CaCO_3 বিক্রিয়া করেছে এবং Na_2CO_3 তৈরি করেছে। এখানে ভরের প্রভাব রাসায়নিক আসক্তিকে অতিক্রম করেছে এবং বিক্রিয়ার উভমুখীনতাকে (Reversibility) স্বীকার করা হয়েছে।

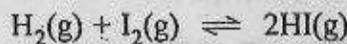


1863 খ্রিঃ বার্থোলো (Berthelot) এবং সেন্ট গাইলস্ (St. Giles) 1 মোল অ্যাসেটিক অ্যাসিডের সঙ্গে ইথাইল অ্যালকোহলের ক্রমবর্ধমান মোল সংখ্যার বিক্রিয়া ঘটিয়ে লক্ষ্য করেন অ্যাসেটিক অ্যাসিডের এস্টারে পরিণত হওয়ার শতকরা পরিমাণও বর্ধিত হয়।



আরও লক্ষ্য করেন সমমোল পরিমাণ অ্যাসিটিক অ্যাসিড এবং অ্যালকোহলের বিক্রিয়া চলতে থাকে যতক্ষণ না 67% বিক্রিয়ক বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন করে। অর্থাৎ 33% বিক্রিয়ক অপরিবর্তিত থাকে। আবার একই উষ্ণতায় এস্টার ও জলের মিশ্রণে বিপরীত বিক্রিয়া হয় যতক্ষণ না 33% এস্টার আর্ধ-বিভ্রাঙ্কিত হয়ে অ্যাসিড ও অ্যালকোহলে পরিণত হয়। যে সকল বিক্রিয়া একই সঙ্গে ডানদিক ও বামদিক উভয়দিকে অগ্রসর হতে পারে তাদের উভমুখী বিক্রিয়া বলে। উভমুখীনতাকে বিপরীতমুখী দুইটি তীর চিহ্ন দ্বারা লেখা হয়।

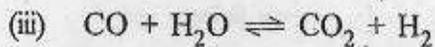
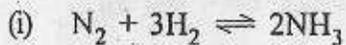
একইভাবে সমমোল পরিমাণ H_2 ও I_2 গ্যাসীয় অবস্থায় 360°C -এ বন্ধ পাত্রে রেখে উত্তপ্ত করলে HI গ্যাস উৎপন্ন হয় এবং প্রক্রিয়াটি চলতে থাকে যতক্ষণ না 80% বিক্রিয়া সম্পন্ন হয়। বিপরীতে হাইড্রোজেন আয়োডাইডকে গ্যাসীয় অবস্থায় একইভাবে উত্তপ্ত করলে দেখা যায় বিক্রিয়া শেষে 20% HI বিয়োজিত হয়ে H_2 ও I_2 উৎপন্ন করেছে।



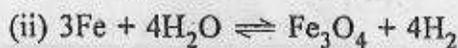
প্রমাণ হয় যে ডানদিক এবং বামদিক উভয় বিক্রিয়া শেষেই হাইড্রোজেন, আয়োডিন এবং হাইড্রোজেন আয়োডাইডের শতকরা অনুপাতের অথবা গাঢ়ত্বের একই মান বজায় থাকবে যদি উষ্ণতা একই থাকে। অর্থাৎ একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিক্রিয়ার উপাদানগুলির শতকরা অনুপাত বা গাঢ়ত্ব যখন

অপরিবর্তিত থাকে তখন বলা হয় বিক্রিয়াটি সাম্যাবস্থায় আছে। এই সাম্যাবস্থাকে স্থির সাম্যাবস্থা না বলে 'গতিশীল সাম্যাবস্থা' বলা হয়। প্রকৃতপক্ষে সাম্যাবস্থায় উভয়দিকের বিক্রিয়ার প্রতিবেগ সমান হয়। একই সময়ে যে পরিমাণ বিক্রিয়ক বিক্রিয়াজাত পদার্থে পরিণত হয় বিক্রিয়াজাত পদার্থও একই হারে বিক্রিয়ক পদার্থ তৈরি করে। রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়কগুলির মোট মুক্ত শক্তির মান বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির মোট মুক্ত শক্তির মানের সমান হয়।

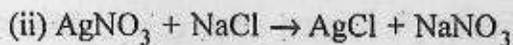
সমসত্ত্ব বিক্রিয়া



অসমসত্ত্ব বিক্রিয়া



কোন কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া প্রায় সম্পূর্ণ বা একমুখী হয়েছে বলে মনে হয় যেমন পটাশিয়াম ক্লোরেটের বিয়োজন এবং সিলভার নাইট্রেট এবং সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের বিক্রিয়া।



কিন্তু সব বিক্রিয়াই উভমুখী। কিন্তু এসব ক্ষেত্রে বিপরীত বিক্রিয়ার পরিমাণ সামান্য হওয়ায় বিক্রিয়াটিকে একমুখী মনে হয়।

সুতরাং সাম্যাবস্থার বৈশিষ্ট্য হল :

(i) বিক্রিয়াটি উভয়দিক থেকে অগ্রসর হয় এবং সাম্যাবস্থায় উপনীত হয়।

(ii) বিক্রিয়াটি উভয়দিকেই অসম্পূর্ণ থাকে।

(iii) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব—উষ্ণতার পরিবর্তন না হলে সাম্যাবস্থা প্রাপ্ত কোন বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থানে সাধারণভাবে পরিবর্তিত হয় না এবং সাম্যধ্রুবকের মান একই থাকে।

6B.3 ভরক্রিয়া সূত্র (Law of Mass Action)

নরওয়েবাসী দুজন রসায়নবিদ গুল্ডবার্গ (Guldberg) এবং ওয়াগ (Waage) সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের মধ্যে সম্পর্ক নির্ণয়ের জন্য ভরক্রিয়া সূত্র বিবৃত করেন।

গুল্ডবার্গ (Guldberg) ও ওয়াগ (Waage) প্রণোদিত ভরক্রিয়া সূত্র :

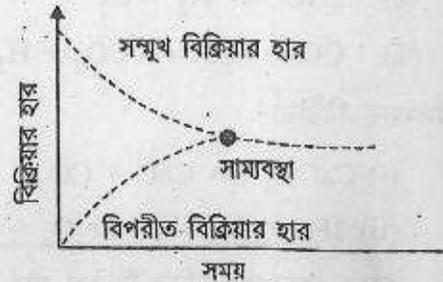
“নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিবেগ তদ্বন্ধে উপস্থিত বিক্রিয়ক পদার্থগুলির তাৎক্ষণিক সক্রিয় ভরের (active mass) সঙ্গে সমানুপাতিক।”

সক্রিয়ভর বলতে সাধারণভাবে পদার্থের আণবিক গাঢ়ত্ব বা প্রতি লিটার দ্রবণে বিক্রিয়ক পদার্থের মোল সংখ্যা বোঝায়। কঠিন পদার্থের ক্ষেত্রে এর মান এক (unity) এবং গ্যাসের ক্ষেত্রে আংশিক চাপ (partial pressure) বা মোল ভগ্নাংশ (mole fraction) হিসাবে প্রকাশ করা হয়।

বিক্রিয়ার গতিবেগ বা হার বলতে বোঝায় একক সময়ে গাঢ়ত্বের পরিবর্তন। অর্থাৎ প্রতি সেকেন্ডে বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্বের হ্রাসের পরিমাণ বা অন্যভাবে বলা যায় প্রতি সেকেন্ডে উৎপন্ন পদার্থের গাঢ়ত্বের বৃদ্ধির পরিমাণ।

$$\text{বিক্রিয়ার হার} = -\frac{dC}{dt} = \frac{dX}{dt} \text{ যেখানে } C = \text{বিক্রিয়ার}$$

গাঢ়ত্ব এবং $X = \text{উৎপন্ন পদার্থের গাঢ়ত্ব।}$



চিত্র 6B-1

ধরা যাক $A + B \rightleftharpoons C + D$ একটি উভমুখী বিক্রিয়া। সম্মুখ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে A ও B বিক্রিয়ক এবং C ও D বিক্রিয়াজাত পদার্থ। অন্যদিকে বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে C ও D বিক্রিয়ক এবং A ও B বিক্রিয়াজাত পদার্থ হিসাবে কাজ করে।

যদি যে কোন সময়ে C'_A ও C'_B , A ও B উপাদানের গাঢ়ত্ব এবং C'_C ও C'_D , C ও D উপাদানের গাঢ়ত্ব হয় তবে গুল্ডবার্গ ও ওয়াগের সূত্র অনুযায়ী

সম্মুখ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার হার

$$V_f \propto C'_A \cdot C'_B$$

অথবা $V_f = k_1 C'_A \cdot C'_B$ এখানে k_1 একটি সমানুপাতিক ধ্রুবক যা পদার্থের প্রকৃতি এবং উষ্ণতার উপর নির্ভর করে। k_1 কে বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক (Reaction rate constant) বা আপেক্ষিক হার ধ্রুবক (specific reaction rate) বলা হয়। কারণ যখন $C'_A = C'_B = 1$; $V_f = k_1$

বিক্রিয়ার প্রাথমিক অবস্থায় A ও B এর মোলার গাঢ়ত্ব এবং সম্মুখ বিক্রিয়ার হার সর্বাপেক্ষা বেশি থাকে। বিক্রিয়া চলাকালীন সময়ের সঙ্গে বিক্রিয়ক A ও B এর গাঢ়ত্ব কমেতে থাকে এবং সঙ্গে

সঙ্গে সম্মুখ বিক্রিয়ার হারও কমতে থাকে। অন্যদিকে প্রাথমিক অবস্থায় C ও D এর গাঢ়ত্ব থাকে না। কিন্তু বিক্রিয়ার অগ্রগতির সঙ্গে সঙ্গে C ও D এর গাঢ়ত্ব ক্রমশ বাড়তে থাকে। ফলে C ও D এর মধ্যে বিপরীত বিক্রিয়া শুরু হয়।

সুতরাং বিপরীত বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার হার

$$V_b \propto C'_C \cdot C'_D$$

অথবা $V_b = k_2 C'_C \cdot C'_D$ এখানে k_2 বিপরীত বিক্রিয়া ধ্রুবক। এইভাবে ডানদিক ও বামদিকের বিক্রিয়ার হারের যথাক্রমে হ্রাস ও বৃদ্ধির ফলে এক সময় বিক্রিয়া এমন অবস্থায় উপনীত হয় যখন

সম্মুখ বিক্রিয়ার হার = বিপরীত বিক্রিয়ার হার

অর্থাৎ $V_f = V_b$ অথবা

$$k_1 C_A \cdot C_B = k_2 C_C \cdot C_D \quad (6B.3.1)$$

$$\text{অথবা } \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} = \frac{k_1}{k_2} = k_c \quad (\text{ধ্রুবক}) \quad (6B.3.2)$$

উৎপন্ন পদার্থের গাঢ়ত্বের গুণফল

$$\text{অর্থাৎ } K_C = \frac{\text{বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্বের গুণফল}}{\text{বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্বের গুণফল}}$$

K_C কে সাম্যধ্রুবক বলে (গাঢ়ত্ব, Concentration এককে) এবং সাম্যাবস্থায় A, B, C, D এর গাঢ়ত্ব যথাক্রমে C_A , C_B , C_C ও C_D রূপে চিহ্নিত করা হল। সাম্যাবস্থায় যে হারে A ও D বিক্রিয়া করে C ও B গঠন করে অর্থাৎ বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের কোনটিরই পরিমাণ বা গাঢ়ত্বের পরিবর্তন হয় না। কিন্তু বিক্রিয়াটি চলতে থাকে। বিক্রিয়ার এই অবস্থাকে রাসায়নিক সাম্য বা গতিশীল সাম্য (Dynamic equilibrium) বলে।

একটি উভমুখী সাধারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে



এখানে a, b ইত্যাদি যথাক্রমে A, B ইত্যাদি বিক্রিয়ক পদার্থের বিক্রিয়াকারী অণুর সংখ্যা বা সহগ (Coefficient) হলে গাঢ়ত্বের সাম্যধ্রুবককে লেখা হয়।

$$K_C = \frac{C_G^g \cdot C_H^h}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (6B.3.3)$$

বিক্রিয়ার হার নির্ণয়ে সমীকরণে লিখিত বিক্রিয়ক উপাদানগুলির প্রত্যেকের সহগ বা অণুর সংখ্যা সংশ্লিষ্ট বিক্রিয়কের গাঢ়ত্বের ঘাতরূপে প্রকাশ করা হয়।

সাম্যধ্রুবক নির্ণয়ে বিক্রিয়াজাত পদার্থগুলির সংশ্লিষ্ট ঘাতসহ গাঢ়ত্বের গুণফল লবে এবং বিক্রিয়ক পদার্থগুলির নিজ নিজ ঘাতসহ গাঢ়ত্বের গুণফল হরে লেখা হয়।

সাধারণত সক্রিয়ভর প্রকাশ করার জন্য মোলার গাঢ়ত্ব (অর্থাৎ মোল/লিটার) ব্যবহার করা হয়। গ্যাসীয় পদার্থের ক্ষেত্রে এ ছাড়াও সক্রিয়ভরকে অংশ চাপ (P) এবং অণু ভগ্নাংশ (X) দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

6B.4 K_p , K_C এবং K_X এর মধ্যে সম্পর্ক

সক্রিয়ভরকে অংশ চাপে প্রকাশ করলে সাম্যধ্রুবককে অংশচাপ সাম্যধ্রুবক বলা হয়। অর্থাৎ

$$K_p = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (6B.4.1)$$

একইভাবে সক্রিয়ভরকে অণু ভগ্নাংশে প্রকাশ করলে সাম্যধ্রুবককে অণু ভগ্নাংশ সাম্যধ্রুবক বলা হয়।

$$K_X = \frac{X_G^g \cdot X_H^h}{X_A^a \cdot X_B^b} \quad (6B.4.2)$$

K_p , K_C এবং K_X এর মধ্যে সম্পর্ক (Relation between K_p , K_C and K_X) নির্ণয় :

ধরা যাক রাসায়নিক বিক্রিয়া



গ্যাসীয় পদার্থের ক্ষেত্রে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের অংশচাপ সাম্য ধ্রুবককে গাঢ়ত্ব সাম্যধ্রুবকে পরিণত করা যায়।

অংশ-চাপ সাম্যধ্রুবক

$$K_p = \frac{P_G^g \cdot P_H^h}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (6B.4.3)$$

গ্যাসীয় পদার্থ আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ মেনে চললে

অংশ চাপ $p_A = C_A RT$ যেহেতু $p = \frac{n}{V} RT = CRT$

$$\text{সুতরাং } K_p = \frac{(C_G RT)^g \cdot (C_H RT)^h}{(C_A RT)^a \cdot (C_B RT)^b}$$

$$= \frac{C_G^g \cdot C_H^h}{C_A^a \cdot C_B^b} \times [RT]^{(g+h)-(a+b)}$$

$$= K_C \times [RT]^{\Delta n}$$

যেখানে $\Delta n = (g + h) - (a + b)$ (6B.4.4)

= বিক্রিয়াজাত পদার্থের মোট মোল সংখ্যা — বিক্রিয়ক পদার্থের

মোট মোল সংখ্যা = মোল সংখ্যা বৃদ্ধি বা হ্রাস

আবার অংশচাপ এবং অণু ভগ্নাংশের মধ্যে সম্পর্ক হল :

$$p_A = X_A P$$

উপাদানের অংশ চাপ = উপাদানের অণু ভগ্নাংশ \times মোট চাপ

সুতরাং অণু ভগ্নাংশ সাম্যধুবকের সঙ্গে অংশ চাপ সাম্যধুবকের সম্পর্ক নির্ণয় করা যায়।

$$K_p = \frac{p_G^g \cdot p_H^h}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{(X_G P)^g \cdot (X_H P)^h}{(X_A P)^a \cdot (X_B P)^b}$$

$$= \frac{X_G^g \cdot X_H^h}{X_A^a \cdot X_B^b} \times \frac{P^g \cdot P^h}{P^a \cdot P^b} = K_X \cdot P^{(g+h)-(a+b)}$$

অথবা $K_p = K_X \cdot P^{\Delta n}$ (6B.4.5)

সুতরাং $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = K_X \cdot P^{\Delta n}$

এবং গাঢ়ত্ব-সাম্যধুবক ও অণু-ভগ্নাংশ সাম্যধুবকের সঙ্গে সম্পর্ক

$$K_C (RT)^{\Delta n} = K_X P^{\Delta n} \text{ অথবা } K_X = K_C \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Delta n} = K_C \left(\frac{1}{C} \right)^{\Delta n} = K_C (C)^{-\Delta n}$$

$$\begin{aligned} \text{বা } K_C &= K_X \left(\frac{P}{RT} \right)^{\Delta n} \\ &= K_X (C)^{\Delta n} \end{aligned} \quad (6B.4.6)$$

6B.5 সাম্যধ্রুবকের তাৎপর্য (Significance of equilibrium constant)

সাম্যধ্রুবক (K) উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সাম্যধ্রুবকের মান অপরিবর্তিত থাকে। উষ্ণতার পরিবর্তনে বিক্রিয়ার বেগ তথা বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক পরিবর্তিত হয় ফলে সাম্যধ্রুবকের মানও পরিবর্তিত হয়। অর্থাৎ একটি বিশেষ শর্তে সাম্যধ্রুবকের মান একটি বিক্রিয়ার বৈশিষ্ট্য নির্দেশ করে। ভান্ট হফের সমতাপীয় বিক্রিয়া সমীকরণ থেকেও সাম্যধ্রুবকের নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নির্দিষ্ট মান প্রতীয়মান হয়।

সাম্যধ্রুবকের মান নির্দেশ করে একটি বিক্রিয়া কতদূর অগ্রসর হবে অর্থাৎ সাম্যাবস্থার অবস্থান কী? উষ্ণতার বৃদ্ধির সঙ্গে সাম্যধ্রুবকের মান বেশি হওয়ার অর্থ বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বেশি হওয়া অর্থাৎ বিক্রিয়া সম্মুখদিকে অগ্রসর হবে।

6B.6 সাম্যধ্রুবকের একক এবং মাত্রা (Unit and Dimension of equilibrium constant)

সাধারণভাবে সাম্যধ্রুবক K বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়ত্বের (বা অংশ চাপের) গুণফল (লব) এবং বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্বের (বা অংশ চাপের) গুণফলের (হর) অনুপাত। লব ও হরের মাত্রা সমান না হলে সাম্যধ্রুবকের একটি মাত্রা থাকা উচিত। সাধারণভাবে বিক্রিয়ক এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থ গাঢ়ত্ব (বা অংশ চাপ) এককে প্রকাশ করা হয়। এবং লব ও হরের একক ($\Delta n = 0$ ব্যতীত) পরস্পর সমান না হলে সাম্যধ্রুবকের একটি মাত্রা বা একক থাকা উচিত। অনেক সময় সাধারণ নিয়ম মেনে সাম্যধ্রুবক এককে প্রকাশ করা হয়।

কিন্তু সাম্যধ্রুবকের (K) সংজ্ঞা নির্ণয়ে ভরক্রিয়া সূত্রের ফলশ্রুতি হিসাবে সক্রিয় ভরের কথা বলা হয়েছে। তাপগতি বিদ্যার সাহায্যে উপপাদন করলে দেখানো যায় সক্রিয়ভর মাত্রাহীন। তাই সাম্যধ্রুবকও মাত্রাহীন। প্রকৃতপক্ষে K_p সাম্যধ্রুবকে আমরা যে চাপের কথা বলি তা প্রকৃত বা কার্যকরী চাপ (P) নয়। প্রকৃত চাপ (P) ও একটি প্রমাণ চাপ (P_0) এর অনুপাত (P/P_0) সুতরাং মাত্রাহীন। তাই সাম্যধ্রুবককে মাত্রাহীন সংখ্যা হিসাবে ধরাই যুক্তিসঙ্গত। এই কারণেই $\log K_p$ -র মান নির্ণয় সম্ভব। K_p এর মাত্রা ধরলে $\log K_p$ অর্থহীন।

একথা মনে রাখা দরকার ভরক্রিয়া সূত্র অনুযায়ী বিক্রিয়ার গতিবেগ সক্রিয় ভরের সমানুপাতী। এবং সক্রিয় ভর গাঢ়ত্বের সমানুপাতী। অর্থাৎ সক্রিয় ভরের সমানুপাতী। এবং সক্রিয় ভর গাঢ়ত্বের সমানুপাতী। অর্থাৎ সক্রিয় ভর (a) = ধ্রুবক (f) × গাঢ়ত্ব (c) বা $a = f \times c$ । ধ্রুবকটিকে সক্রিয়তা গুণাংক (activity coefficient) 'f' বলা হয়। সুতরাং সক্রিয়ভরকে [] বন্ধনী চিহ্নে প্রকাশ করলে নীচের বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $A \rightarrow B + C$ এর সাম্যধ্রুবক।

$$K = \frac{[B] \times [C]}{[A]} = \frac{C_B \times C_C}{C_A} \times \frac{f_B \times f_C}{f_A} = K_C \cdot f_C \quad (6B.6.1)$$

প্রকৃত দ্রবণ বা লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে $f_A = f_B = f_C = 1$ ধরা হয়। সেক্ষেত্রে $K = K_C$ । একইভাবে $K = K_p \gamma_p$ এবং আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে $K = K_p$ যেহেতু $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_C = 1$ ধরা হয়।

6B.7 রাসায়নিক সাম্যাবস্থার বৈশিষ্ট্য (Characteristics of Chemical equilibrium)

রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় উপনীত একটি বিক্রিয়ার বৈশিষ্ট্যগুলি নিম্নরূপ :

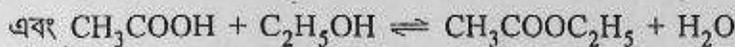
(i) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব (ii) বিক্রিয়ার উভমুখীনতা (iii) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা।

(i) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব (Stability of Equilibrium) :

বাহ্যিক শর্তগুলি যথা উষ্ণতা, গাঢ়ত্ব, চাপ ইত্যাদি অপরিবর্তিত থাকলে প্রকৃত সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না। উষ্ণতা অপরিবর্তিত থাকলে সাম্যধ্রুবকের পরিবর্তন হয় না। কিন্তু বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের মোল সংখ্যা এক না হলে ($\Delta n \neq 0$) চাপ বা গাঢ়ত্বের পরিবর্তনে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন হয় যদিও সাম্যধ্রুবক একই থাকে। আবার অনেক রাসায়নিক সাম্যাবস্থাকে অর্ধস্থায়ী সাম্যাবস্থা বলে। যেমন $2O_3 \rightleftharpoons 2O_2$ বিক্রিয়াটি সাধারণ উষ্ণতায় স্থায়ী কারণ সাধারণ উষ্ণতায় ওজোনের বিভাজন অতি সামান্য। হাইড্রোজেন ও অক্সিজেনের মিশ্রণ আপাতদৃষ্টিতে স্থায়ী হলেও অণুঘটকের সংস্পর্শে মিশ্রণটি জলে পরিণত হয়। এই মিশ্রণকে স্থায়ী সাম্যাবস্থা বলা যায় না।

(ii) বিক্রিয়ার উভমুখীনতা (Reversibility of Reaction) :

একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের মান নির্দেশ করে যে রাসায়নিক বিক্রিয়াটি উভমুখী কিনা? বিক্রিয়াটির সম্মুখ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের মান এবং বিপরীত বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের মান যদি পরস্পরের অন্যান্যক হয় তবে বিক্রিয়াটির উভমুখীনতা এইভাবে দেখানো যায় যে

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$


বিক্রিয়াগুলি উভমুখী। সম্মুখ বিক্রিয়ায় যদি

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} \text{ এবং বিপরীত বিক্রিয়ায় } K'_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}{P_{HI}^2} \text{ হয়।}$$

অর্থাৎ $K_p = \frac{1}{K'_p}$ হলে আমরা বলতে পারি বিক্রিয়াটি উভমুখী বিক্রিয়া। প্রকৃতপক্ষে সম্মুখ বিক্রিয়ায় যেখানে 80% বিক্রিয়া ঘটে বিপরীত বিক্রিয়ায় 20% বিয়োজন ঘটে।

(iii) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা (Incompleteness of reaction) :

রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক অর্থাৎ বিক্রিয়াজাত পদার্থ এবং বিক্রিয়ক পদার্থের অনুপাত কখনই অসীম হয় না। অর্থাৎ শতকরা 100 ভাগ বিক্রিয়া হতে পারে না। তাপগতি বিদ্যায় গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তনকে লেখা হয়।

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (6B.7.1)$$

K_p এর মান অসীম হলে ΔG° এর মানও অসীম হবে যা কার্যত অসম্ভব। সুতরাং কোন বিক্রিয়াই সম্পূর্ণ হয় না। [নীতিগতভাবে বলা যায় কোন একটি বিক্রিয়া প্রায় সম্পূর্ণ হতে পারে অথবা বিপরীত বিক্রিয়া আমাদের পরিমাপের বাইরে যেতে পারে এবং K_p বা K_c এর মান বৃহৎ বা ক্ষুদ্র হতে পারে কিন্তু বিক্রিয়া কখনই সম্পূর্ণ হতে পারে না।]

6B.8 ভরক্রিয়া সূত্রের সাহায্যে সাম্যধ্রুবক নির্ণয় (Determination of Equilibrium Constant with the help of Law of Mass Action)

গ্যাসীয় সমসত্ত্ব বিক্রিয়াকে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের মোল সংখ্যার পার্থক্যের (Δn) ভিত্তিতে প্রধানত দুইভাগে ভাগ করা যায় (i) $\Delta n = 0$; যেমন $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ এবং (ii) $\Delta n \neq 0$; যেখানে $\Delta n = +ve$ যেমন $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$ এবং $\Delta n = -ve$ যেমন $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ।

প্রথম প্রকৃতির বিক্রিয়া :-

সমসত্ত্ব গ্যাসীয় বিক্রিয়া যেখানে $\Delta n = 0$



প্রাথমিক মোল সংখ্যা a b 0

a মোল H_2 , b মোল I_2 V আয়তন বিশিষ্ট পাত্রে উত্তপ্ত করা হল। সাম্যাবস্থায় x মোল H_2 ও x মোল I_2 পরস্পর বিক্রিয়া করে 2x মোল HI উৎপন্ন করে।

সাম্যাবস্থায় মোল সংখ্যা (a - x) (b-x) 2x

মোট আয়তন V হলে

সাম্যাবস্থায় গাঢ়ত্ব $\frac{(a-x)}{V}$ $\frac{(b-x)}{V}$ $\frac{2x}{V}$

মোট চাপ P হলে

সাম্যাবস্থায় অংশচাপ $\frac{(a-x)}{(a+b)} P$ $\frac{(b-x)}{(a+b)} P$ $\frac{2x}{(a+b)} P$

এবং সাম্যাবস্থায় মোট মোল সংখ্যা (a - x) + (b-x) + 2x = a+b

$$\text{অতএব } K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{a-x}{V}\right)\left(\frac{b-x}{V}\right)} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$\Delta n = 0$ হওয়ায় $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c$ অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াটি P অথবা V এর উপর নির্ভরশীল নয়।

একই ধরনের বিক্রিয়া (i) $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2$ ওয়াটার গ্যাস

(ii) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ নাইট্রিক অক্সাইড

দ্বিতীয় ধরনের গ্যাসীয় বিক্রিয়া : $\Delta n \neq 0$

(a) $\Delta n = +ve$

ফসফরাস পেন্টাক্লোরাইডের বিয়োজন :

ধরা যাক 1 মোল PCl_5 গ্যাস বিয়োজিত হয়ে x মোল PCl_3 গ্যাস ও x মোল Cl_2 গ্যাস উৎপন্ন করে।

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$ মোট মোল সংখ্যা সাম্যাবস্থায়

| | | | | |
|----------------------------------|---|---|---|-----------------------|
| প্রারম্ভিক মোল সংখ্যা | 1 | 0 | 0 | |
| সাম্যাবস্থায় মোল সংখ্যা (1 - x) | x | x | | 1 - x + x + x = 1 + x |

সাম্যাবস্থায় মোট আয়তন

V হলে গাঢ়ত্ব $\frac{(1-x)}{V}$ $\frac{x}{V}$ $\frac{x}{V}$

মোট চাপ P হলে অংশ চাপ $\frac{(1-x)}{(1+x)}P$ $\frac{x}{(1+x)}P$ $\frac{x}{(1+x)}P$

সুতরাং
$$K_c = \frac{C_{\text{PCl}_3} \times C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{PCl}_5}} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V}}$$

$$= \frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{x^2 C}{(1-x)}$$

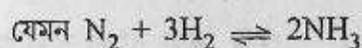
এবং
$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\frac{x}{(1+x)}P \times \frac{x}{(1+x)}P}{\frac{(1-x)}{(1+x)}P}$$

$$\frac{x^2 P}{(1-x^2)}$$

যখন $1 \gg x$, $K_p = x^2 P$ এবং $x = \left(\frac{K_p}{P}\right)^{\frac{1}{2}}$

∴ K_p ও P জানা থাকলে x, বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় করা যায় এবং চাপ বাড়লে বিয়োজন মাত্রা কমবে। অর্থাৎ এখানে $\Delta n \neq 0$ হওয়ায় $K_p \neq K_c$ ।

(b) $\Delta n = -ve$



N_2 ও H_2 এর মোল সংখ্যার অনুপাত 1:3। ধরা যাক সাম্যাবস্থায় 1 মোল N_2 এর মধ্যে x মোল বিক্রিয়ায় অংশ করেছে সুতরাং 3 মোল H_2 এর মধ্যে $3x$ মোল বিক্রিয়া করেছে। এবং প্রতি x মোল N_2 -এর জন্য $2x$ মোল NH_3 তৈরি হয়।

ধরা যাক সাম্যাবস্থায় গ্যাস মিশ্রণের মোট আয়তন V , মোট চাপ P এবং মোট মোল সংখ্যা $(1-x) + (3-3x) + 2x = 4-2x$ ।

| | | | | | |
|--------------------------|---------------------|---|----------------------|----------------------|--------------------|
| অতএব বিক্রিয়ায় | N_2 | + | $3H_2$ | \rightleftharpoons | $2NH_3$ |
| প্রারম্ভিক মোল সংখ্যা | 1 | | 3 | | 0 |
| সাম্যাবস্থায় মোল সংখ্যা | $1-x$ | | $3-3x$ | | $2x$ |
| গাঢ়ত্ব | $\frac{1-x}{V}$ | | $\frac{3-3x}{V}$ | | $\frac{2x}{V}$ |
| অংশ চাপ | $\frac{1-x}{4-2x}P$ | | $\frac{3-3x}{4-2x}P$ | | $\frac{2x}{4-2x}P$ |

অতএব

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \times P_{H_2}^3} = \frac{\left[\frac{2x}{4-2x}P \right]^2}{\left[\frac{1-x}{4-2x}P \right] \left[\frac{3-3x}{4-2x}P \right]^3}$$

$$= \frac{4x^2(4-2x)^2}{27(1-x)^4 P^2}$$

যদি $x \ll 1$ হয় তাহলে $K_p \approx \frac{64}{27} \cdot \frac{x^2}{P^2}$

অথবা $P^2 \approx \frac{64}{27K_p} x^2$ অর্থাৎ $P = k'x$ $k' = \sqrt{\frac{64}{27K_p}}$

অর্থাৎ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় K_p একটি ধ্রুবক এবং x_p এর অনুপাত জানা থাকলে K_p এর মান নির্ণয় করা যাবে। P বাড়ালে x এর পরিমাণ বাড়বে।

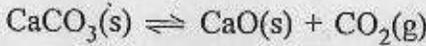
$$x = \frac{2K_C \pm \sqrt{4K_C^2 - 4(K_C - 1)K_C}}{2(K_C - 1)}$$

পরীক্ষার ফলে দেখা যায়

$$K_C = 4 \text{ এবং } x = 0.66$$

6B.10 অসমসত্ত্ব রাসায়নিক সাম্যাবস্থা :

ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন :-



এটি একটি অসমসত্ত্ব বিক্রিয়া যেহেতু এখানে CaCO_3 এবং CaO কঠিন পদার্থ এবং CO_2 গ্যাসীয় অবস্থায় আছে। একটি বন্ধ পাত্রে একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় কঠিন ক্যালসিয়াম কার্বনেট রাখলে বিয়োজন শুরু হয় এবং CO_2 গ্যাসের চাপ বাড়তে থাকে যতক্ষণ না ঐ তাপমাত্রায় CO_2 এর বিয়োজন চাপের সঙ্গে সমান হয়।

ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন ধ্রুবক

$$K = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]} \quad [\quad] \text{ বন্ধনীর সাহায্যে সক্রিয় ভরকে চিহ্নিত করা হয়েছে।}$$

$$= [\text{CO}_2]$$

$$= P_{\text{CO}_2} \quad (6.B. 10.1)$$

প্রচলিত রীতি অনুযায়ী কঠিন পদার্থের সক্রিয় ভরকে এক (unity) ধরা হয়। একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় গ্যাসের সক্রিয় ভর গ্যাসটির অংশ চাপ দিয়ে প্রকাশ করা হয়। অর্থাৎ $K_p = P_{\text{CO}_2}$; যেখানে P_{CO_2} নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ক্যালসিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন চাপ।

সমীকরণ (6B.10.1) থেকে বোঝা যায় সাম্যাবস্থায় K_p (সাম্যধ্রুবক) CaCO_3 ও CaO এর ভরের উপর নির্ভর করে না। সুতরাং অতিরিক্ত CaCO_3 ও CaO তত্ত্বটিতে যোগ করলে কোন পরিবর্তন হবে না। কিন্তু CO_2 গ্যাস যোগ করলে অতিরিক্ত CO_2 , CO_2 এর সঙ্গে যুক্ত হয়ে CaCO_3 তৈরি করবে। যার ফলে CO_2 এর চাপ বিয়োজন চাপে আসতে পারে। আবার CO_2 গ্যাস তত্ত্ব থেকে অপসারণ করলে CaCO_3 ভেঙে গিয়ে CO_2 তৈরি হয় যাতে P_{CO_2} এর মান স্থির থাকে।

(b) ককের সাহায্যে জলীয় বাষ্পের বিজারণের ফলে হাইড্রোজেন

উৎপাদন বিক্রিয়া : $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$

$$\text{সাম্যধ্রুবক } K = \frac{[CO] \times [H_2]}{[C][H_2O]} \approx \frac{P_{CO} \times P_{H_2}}{P_{H_2O}} \text{ যেহেতু } [C] = 1$$

$$\text{অথবা } K_p = \frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2O}} \text{ যেহেতু } P_{H_2} = P_{CO}$$

$$\text{সুতরাং } P_{H_2} = \sqrt{K_p} \cdot \sqrt{P_{H_2O}} = K'(P_{H_2O})^{\frac{1}{2}}$$

সুতরাং জলীয় বাষ্পের চাপ বাড়লে হাইড্রোজেন উৎপাদনের পরিমাণ বাড়বে।

6B.11 তাপগতি বিদ্যার সাহায্যে সাম্যধ্রুবক নির্ণয়

তাপগতি বিদ্যার দ্বিতীয় সূত্রে মুক্ত শক্তির সংজ্ঞা থেকে পাই

$$dG = -SdT + VdP \quad (6B.11.1)$$

বা $dG = VdP$ (সমোষ্ণ বিক্রিয়ায়)

$$\text{বা } dG = \frac{RT}{P} dP \text{ যখন } V = \frac{RT}{P} \text{ (1 মোল আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে)}$$

এবং সমাকোলিত করলে পাই

$$\int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\text{বা } \Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ অথবা } G_2 - G_1 = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (6B.11.2)$$

প্রমাণ অবস্থায় $P = 1$ বায়ুচাপ, $G_1 = G_0$ এবং $G_2 = G$ এবং $P_2 = P$ ধরলে

$$G = G_0 - RT \ln P \quad (6B.11.3)$$

এখানে G_0 কে প্রমাণ অবস্থায় 1 মোল গ্যাসের মুক্ত শক্তির পরিমাণ বা রাসায়নিক বিভব বলা হয়।

এখন একটি সাধারণ বিক্রিয়ায়



ধরা যাক p_A , p_B , p_C এবং p_D যথাক্রমে বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী উপাদান A, B, C, D এর অংশ চাপ। সুতরাং

মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

$$\Delta G = G \text{ (বিক্রিয়াজাত পদার্থ)} - G \text{ (বিক্রিয়ক পদার্থ)}$$

$$= (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B)$$

$$= (cG_C^0 + RT \ln p_C) + d(G_D^0 + RT \ln p_D)$$

$$- a(G_A^0 + RT \ln p_A) - b(G_B^0 + RT \ln p_B)$$

$$= (cG_C^0 + G_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0) + RT \ln \left(\frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} \right)$$

$$= \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} \quad (6B.11.4)$$

$$= \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad (6B.11.5)$$

সাম্যাবস্থায় $\Delta G = 0$ এবং $\left(\frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} \right)_c = K_p$ অথবা $Q_p = K_p$

অথবা $0 = \Delta G^0 + RT \ln K_p$

অথবা $\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (6B.11.6)$

অথবা $\ln K_p = -\Delta G^0/RT$

অথবা $K_p = e^{-\Delta G^\circ}$ ধুবক (নির্দিষ্ট উষ্ণতায়)

অর্থাৎ একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় $\Delta G^\circ/(RT)$ একটি ধুবক এবং সূত্রাং ভরক্রিয়া সূত্রের সাম্যধুবক (K_p) উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল।

সমীকরণ (6B.11.4) ও (6B.11.6) থেকে পাওয়া যায়

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} \quad (6B.11.7)$$

$$\begin{aligned} \text{অথবা } \Delta G &= -RT \ln K_p + RT \ln p^{\sum n} \\ &= -RT \ln K_p + RT \sum n \ln p \end{aligned}$$

$$\text{অথবা } -\Delta G = RT \ln K_p - RT \sum n \ln p \quad (6B.11.8)$$

$$\text{অথবা } -\Delta G = RT \ln K_c - RT \sum n \ln c \quad (6B.11.9)$$

$$\text{অথবা } -\Delta G = -RT \ln K_x - RT \sum n \ln x \quad (6B.11.10)$$

সমীকরণ (6B.11.7), (6B.11.8), (6B.11.9), (6B.11.10) গুলিকে 'ভ্যান্ট হফের সমোষ্ণ বিক্রিয়ার সমীকরণ' (Van't Hoff's reaction isotherm) বলা হয়।

এবং প্রমাণ অবস্থায় পরিবর্তনের জন্য

$$(i) -\Delta G^\circ = RT \ln K_p \text{ যখন } p_C = p_D = p_A = p_B = 1 \text{ অংশ চাপের ক্ষেত্রে}$$

$$(ii) -\Delta G^\circ = RT \ln K_c \quad \text{গাঢ়ত্রে প্রকাশ করলে}$$

$$\text{এবং } (iii) -\Delta G^\circ = RT \ln K_x \quad \text{অণু ভগ্নাংশে লেখা হলে}$$

সমীকরণ (6B.11.7)-টি থেকে বলা যায় $\ln \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b}$ বা $\sum n \ln P$ এর

মান $\ln K_p$ এর থেকে ছোট হলে ΔG এর মান ঋণাত্মক হয়, বিক্রিয়াটি সম্মুখদিকে অগ্রসর হবে বা বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে। $\sum n \ln p$ এর মান $\ln K_p$ এর থেকে বড় হলে, বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্তভাবে সম্মুখদিকে অগ্রসর হবে না। ($\therefore \Delta G$ এর মান ধনাত্মক হয়)

6B.12 সাম্যাবস্থার উপর উষ্ণতার প্রভাব (Effect of temperature on equilibrium)

ভ্যান্ট হফের সমোষ্ণ বিক্রিয়ার সমীকরণটি (6B.11.7) সমচাপে উষ্ণতার সাপেক্ষে অবকলন করে উষ্ণতা T দ্বারা গুণ করলে পাওয়া যায়

$$T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -RT \ln K_p - RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p + RT \ln \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} = \Delta G - RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p \quad (6B.12.1)$$

আমরা জানি গিবস হেল্মহোলৎজ সমীকরণ হল

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p$$

$$\text{অথবা } \Delta H = \Delta G - T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p \quad (6B.12.2)$$

এখানে ΔH ; নির্দিষ্ট চাপে বিক্রিয়া তাপ বা এন্থ্যালপির পরিবর্তন

\therefore (6B.12.1) এবং (6B.12.2) সমীকরণ থেকে পাই

$$RT^2 \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \Delta H$$

$$\text{অথবা } \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (6B.12.3)$$

সমীকরণ (6B.12.3)টি ভ্যান্ট হফের সমীকরণ (Van't Hoff equation) বা ভ্যান্ট হফের সমচাপীয় সমীকরণ নামে পরিচিত।

সমীকরণ (6B.12.3)-কে দুটি উষ্ণতায় T_1 ও T_2 যেখানে $T_2 > T_1$ সমাকলন করলে ভ্যান্ট হফ সমীকরণের সমাকলন রূপটি পাওয়া যায় এবং উষ্ণতার পরিবর্তনে সাম্যধ্রুবকের পরিবর্তন গণনা করা যায়।

$$\int d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int \frac{dT}{T^2} \quad [\Delta H \text{ কে এখানে অপরিবর্তিত ধরা হয়েছে}]$$

$$\text{অথবা } \ln K_p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (\text{ধ্রুবক}) \quad (6B.12.4)$$

$$\text{অথবা } \int_1^2 d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \int_1^2 \frac{dT}{T^2}; \quad T_1 \text{ ও } T_2 \text{ এর মধ্যে সমাকলন করে পাই (6B.12.5)}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} &= -\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \\ &= \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \\ &= \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad (6B.12.6) \end{aligned}$$

তাপমোচী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ΔH ঋণাত্মক। ফলে ডানদিকের মান ঋণাত্মক হবে সুতরাং সেক্ষেত্রে $K_{p_2} > K_{p_1}$ । এর অর্থ উষ্ণতা বাড়ার সঙ্গে K_p এর মান কমবে অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ কমবে। অর্থাৎ উষ্ণতা বাড়ার সঙ্গে বিক্রিয়ার গতি কমবে। আবার তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $K_{p_2} < K_{p_1}$ অর্থাৎ উষ্ণতা বাড়লে বিক্রিয়ার গতি বাড়াবে বা সম্মুখ বিক্রিয়া সুগম হবে। এক্ষেত্রে দুটি উষ্ণতায় K_p -এর মান জানা থাকলে বিক্রিয়া তাপ বা এন্থ্যালপির পরিবর্তন (ΔH) নির্ণয় করা যাবে।

সমীকরণ (6B.12.3) থেকে আমরা পেয়েছি

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{আবার } K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

$$\text{সুতরাং } \ln K_p = \ln K_c + \Delta n \ln (RT)$$

$$\text{বা } \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\Delta n}{T}$$

$$\text{বা } \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\Delta n}{T}$$

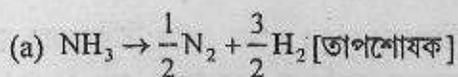
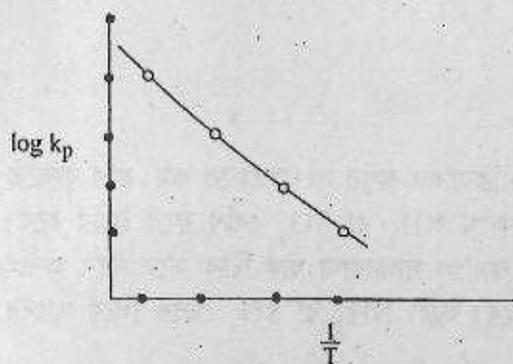
$$\text{বা } \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta n}{T} = \frac{d \ln K_c}{dT}$$

$$\text{বা } \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H - \Delta n RT}{RT^2} = \frac{\Delta H - P\Delta V}{RT^2}$$

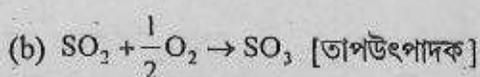
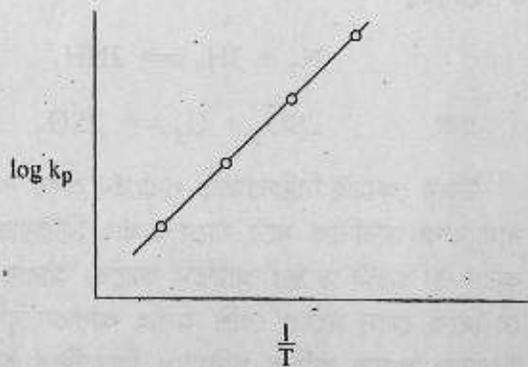
$$\text{বা } \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \text{এখানে } \Delta U = \text{আভ্যন্তরীণ শক্তি (6B.12.7)}$$

এই সমীকরণটিকে বলা হয় ভ্যান্ট হফের সম-আয়তনিক বিক্রিয়া (Van't Hoff isochore)।

সমীকরণ (6B.12.4) অনুযায়ী $\log K_p - \frac{1}{T}$ লেখ চিত্রটি সরলরৈখিক এবং লেখ থেকে ΔH এর মান নির্ণয় করা সম্ভব। নীচের চিত্রে লেখটি দেওয়া



চিত্র (6B.12a)



(চিত্র (6B.12b))

6B.13 লা-শ্যাটেলিয়ারের (সাতেলিয়ার) নীতি :

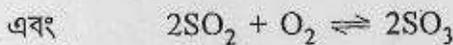
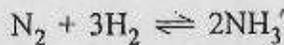
নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একটি বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের মান থেকে বোঝা যায় বিক্রিয়াটি উৎপন্ন পদার্থ এবং বিক্রিয়ক পদার্থের গাঢ়ত্বের বা চাপের কোন অবস্থায় বা অনুপাতে সাম্য প্রতিষ্ঠা করেছে। বিক্রিয়ার এই অবস্থাকে সাম্যাবস্থা বলে। সাম্যাবস্থা উষ্ণতা, চাপ বা গাঢ়ত্ব, বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী এক বা একাধিক পদার্থের যোগ বা কোন একটি নিষ্ক্রিয় পদার্থের যোগ ইত্যাদি বাহ্যিক শর্তের দ্বারা প্রভাবিত হয়। লা-শ্যাটেলিয়ার ও ব্রন (Le Chatelier and Braun) উক্ত বাহ্যিক কারকগুলির প্রভাবে কিভাবে সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হয় সে সম্পর্কে একটি গুণগত নীতির প্রণয়ন করেন। এই নীতিকে প্রধানত লা-শ্যাটেলিয়ার নীতি বলা হয়।

লা-শ্যাটেলিয়ার নীতি :

একটি তন্ত্রের সাম্যাবস্থা যে সকল শর্ত বা কারকের (উষ্ণতা, চাপ বা গাঢ়ত্ব ইত্যাদি) উপর নির্ভরশীল তাদের যে কোন একটির পরিবর্তনে তন্ত্রটির সাম্যাবস্থা এমন দিকে বিন্যস্ত হবে যার ফলে পরিবর্তনজনিত ফলাফল (বিঘ্ন) সর্বাধিক প্রশমিত হবে।

চাপের প্রভাব : একটি গ্যাসীয় তন্ত্র সাম্যাবস্থায় থাকাকালীন চাপ বৃদ্ধি করলে তন্ত্রটি অতিরিক্ত চাপ থেকে মুক্ত হতে চাইবে। এবং তা একমাত্র সম্ভব যদি তন্ত্রের আয়তন কমানো সম্ভব হয় অর্থাৎ তন্ত্রের সাম্যাবস্থা সেই দিকে সরে যাবে যে দিকে গেলে মোল সংখ্যা কমে। এবং মোল সংখ্যা কমলে আয়তনও কমবে।

উদাহরণস্বরূপ :



উভয় ক্ষেত্রেই বিক্রিয়াজাত পদার্থের অণুর সংখ্যা বিক্রিয়কের অণুর সংখ্যা থেকে কম। চাপ বৃদ্ধিতে সাম্যাবস্থা ডানদিকে সরে যাবে অর্থাৎ বিক্রিয়াজাত পদার্থ NH_3 বা SO_3 বেশি করে তৈরি হবে। কারণ তা হলেই তন্ত্রের আয়তন কমবে। আবার চাপ কমালে সাম্যাবস্থা বাম দিকে সরে যাবে অর্থাৎ যে দিকে মোল সংখ্যা বেশি অর্থাৎ আয়তন বৃদ্ধি পাবে। ফলে NH_3 বা SO_3 ভেঙে গিয়ে তাদের উপাদান অণুতে অধিক পরিমাণে বিয়োজিত হবে।

অন্যদিকে $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ বিক্রিয়ায় যেহেতু বিক্রিয়কের অণুর সংখ্যা থেকে বিক্রিয়াজাত অণুর সংখ্যা বেশি। সুতরাং চাপ প্রয়োগে একই কারণে সাম্যাবস্থা বামদিকে সরে যাবে এবং N_2O_4 এর বিয়োজন কমে যাবে।

অর্থাৎ চাপ বৃদ্ধিতে তন্ত্রের সাম্যাবস্থা সেই দিকে সরে যাবে যে দিকে গেলে তন্ত্রের মোল সংখ্যা কমে যাবে।

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের মোল সংখ্যার কোন পার্থক্য না থাকায় বিক্রিয়ায় আয়তনের কোন পার্থক্য হয় না ফলে সাম্যাবস্থায় চাপের কোন প্রভাব থাকে না।

তাপের প্রভাব : একটি বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় দুটি বিপরীত বিক্রিয়া একইসঙ্গে চলতে থাকে একটি তাপমোচী (exothermic) এবং অপরটি তাপগ্রাহী (endothermic)।

ধরা যাক তন্ত্রের সাম্যাবস্থায় তাপ প্রয়োগের ফলে উষ্ণতা বৃদ্ধি করা হল। লা-শ্যাটেলিয়ালের নীতি অনুসারে তন্ত্র উষ্ণতা বৃদ্ধি প্রতিরোধ করতে চেষ্টা করবে। এটা সম্ভব যদি তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার প্রাধান্য বৃদ্ধি পায়। অর্থাৎ যে দিকে গেলে তাপ শোষিত হয় বিক্রিয়াটি সে দিকে সরে যাবে।



এই বিক্রিয়া দুটি তাপমোচী বিক্রিয়া। সুতরাং উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বিক্রিয়াটি সেই দিকে সরে যাবে যে দিকে তাপ শোষিত হয় অর্থাৎ বেশি উষ্ণতায় বিক্রিয়া বামদিকে সরে যাবে অর্থাৎ কম NH_3 ও SO_3 তৈরি হবে। আবার উষ্ণতা কমালে তাপগ্রাহী বিক্রিয়া প্রাধান্য পাবে এবং অধিক পরিমাণে NH_3 ও SO_3 তৈরি হবে।

সুতরাং একথা বলা যায় সাম্যাবস্থায় তাপমাত্রা বৃদ্ধি করলে তাপগ্রাহী বিক্রিয়া প্রাধান্য পায় এবং তাপমাত্রা হ্রাস করলে তাপমোচী বিক্রিয়া প্রাধান্য পায়।

বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থ যোগের প্রভাব :

ধরা যায় $A + B \rightleftharpoons C + D$ এই তন্ত্রটিতে সাম্যাবস্থায় অতিরিক্ত C যোগ করা হল যেখানে

$$K_c = \frac{C_C \times C_D}{C_A \times C_B}$$

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় যেহেতু K_c একটি ধ্রুবক যদি যে কোন একটি বিক্রিয়ক ধরি C এর গাঢ়ত্ব বাড়ানো হয় তবে লব এর মান বাড়ে। সঙ্গে সঙ্গে হরের মানও বাড়ানো প্রয়োজন। অর্থাৎ অতিরিক্ত C, প্রয়োজনীয় D এর সঙ্গে বিক্রিয়া করে A ও B তৈরি করে যাতে লব ও হরের অনুপাত বা K_c এর মান একই থাকে অর্থাৎ সাম্যাবস্থা বাম দিকে সরে যাবে। অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় স্থিত একটি তন্ত্রের বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থের কোন একটি উপাদান যোগ করলে সাম্যাবস্থা সেইদিকে সরে যাবে যে দিকে গেলে যোগ করা উপাদানটির গাঢ়ত্ব কমে যাবে।

ধরা যাক $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ বিক্রিয়াটি সাম্যাবস্থায় আছে। এখন Cl_2 গ্যাস যোগ করলে Cl_2 এর অংশ চাপ বাড়বে।

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

যেহেতু K_p একটি ধ্রুবক PCl_5 এরও অংশ চাপ বর্ধিত হওয়া প্রয়োজন। এবং তা সম্ভব হবে যদি অতিরিক্ত Cl_2 প্রয়োজনীয় PCl_3 এর সঙ্গে যুক্ত কিছুটা PCl_5 তৈরি করে।

তদ্ব্যে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করার ফল :

একটি সাধারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে



সাম্যাবস্থায় মোল সংখ্যা $n_A \quad n_B \quad n_C \quad n_D$

ধরা যাক n_0 মোল নিষ্ক্রিয় গ্যাস সাম্যাবস্থায় তদ্ব্যে যোগ করা হল এবং মোট মোল সংখ্যা হল $n_0 + n_A + n_B + n_C + n_D = \Sigma n$

যদি মোট চাপ P হয় এবং অংশ চাপ যথাক্রমে p_A, p_B, p_C, p_D হয় যেখানে অণু ভগ্নাংশ

যথাক্রমে X_A, X_B, X_C ও X_D হয় তবে $p_A = X_A \cdot P = \frac{n_A}{\Sigma n} P$

$$\text{এবং } K_p = \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b} = \frac{(X_C P)^c \times (X_D P)^d}{(X_A P)^a \times (X_B P)^b}$$

$$= \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \times P^{(c+d)-(a+b)}$$

$$= k_x \cdot P^{\Delta n} \quad (6B.13.1)$$

$$= \frac{\left(\frac{n_C}{\Sigma n}\right)^c \times \left(\frac{n_D}{\Sigma n}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{\Sigma n}\right)^a \times \left(\frac{n_B}{\Sigma n}\right)^b} \cdot P^{\Delta n}$$

$$= \left(\frac{n_C^c \times n_D^d}{n_A^a \times n_B^b} \right) \left(\frac{1}{\Sigma n} \right)^{\Delta n} \times P^{\Delta n}$$

$$\text{অথবা } K_p = \left(\frac{n_C^c \times n_D^d}{n_A^a \times n_B^b} \right) \times \left(\frac{P}{\Sigma n} \right)^{\Delta n} \quad (6B.13.2)$$

1. স্থির আয়তনে তন্মুখে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করার ফল :

একটি বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় স্থির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে মোট মোল সংখ্যা বাড়ার সঙ্গে সঙ্গে মোট চাপ P ও একই অনুপাতে বৃদ্ধি পায়। সুতরাং $(P/\Sigma n)^{\Delta n}$ অপরিবর্তিত থাকে এবং ফলে প্রথম অংশও অপরিবর্তিত থাকে যেহেতু K_p এক থাকে। এবং সাম্যাবস্থা অপরিবর্তিত থাকে।

2. স্থির চাপে সাম্যাবস্থায় নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে :

(a) স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে Σn বাড়বে। এবং $\Delta n = 0$ হলে $(P/\Sigma n)^{\Delta n} = 1$, যেহেতু K_p ধ্রুবক প্রথম অংশ অপরিবর্তিত থাকবে অর্থাৎ সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হবে না।

(b) যেখানে $\Delta n = +ve$ যেমন $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$, $(P/\Sigma n)^{\Delta n}$, $\Delta n = 1 + 1 - 1 = 1$, এর মান হ্রাস পাবে এবং প্রথম অংশ বৃদ্ধি পাবে যেহেতু K_p ধ্রুবক। অর্থাৎ এক্ষেত্রে PCl_5 এর বিয়োজন মাত্রা বৃদ্ধি পাবে অর্থাৎ বিক্রিয়া ডান দিকে সরে যাবে।

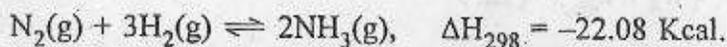
(c) যখন $\Delta n = -ve$ যেমন $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ অর্থাৎ $\Delta n = 2 - 1 - 3 = -2$, $(P/\Sigma n)^{\Delta n} = (P/\Sigma n)^{-2}$ এর মান বৃদ্ধি পাবে যেহেতু Σn বৃদ্ধি পেয়েছে। সুতরাং সমীকরণের প্রথম অংশ হ্রাস পাবে যেহেতু K_p ধ্রুবক। সুতরাং স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস আরগন যোগ করলে NH_3 তৈরীর পরিমাণ কমে যাবে এবং NH_3 বিয়োজিত হয়ে N_2 ও H_2 উৎপন্ন করবে।

6B.14 শিল্প পদ্ধতিতে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির ব্যবহার (Application of Le-Chatellier's Principle in industrial methods)

শিল্পে রাসায়নিক পদার্থ উৎপাদনের ক্ষেত্রে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির ব্যাপক প্রয়োগ আছে। নিম্নে কয়েকটি শিল্প পদ্ধতির আলোচনা করা হল।

1. অ্যামোনিয়া প্রস্তুতি :

প্রথম বিশ্বযুদ্ধের সময় জার্মানিতে ফির্স হাবের নাইট্রোজেন এবং হাইড্রোজেন মৌলের মিশ্রণ থেকে অ্যামোনিয়া তৈরির পদ্ধতি আবিষ্কার করেন। এখন এটি বহুল প্রচলিত পদ্ধতি। অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণের সমীকরণটি নিম্নরূপ :

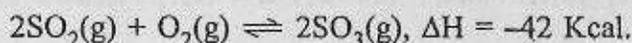


অ্যামোনিয়া প্রস্তুতিতে নিম্নলিখিত শর্তগুলিতে নজর দেওয়া দরকার।

1. বিক্রিয়াতে অণু সংখ্যার হ্রাস ঘটেছে। ফলে উচ্চচাপে বিক্রিয়াটি অনুকূল হবে এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পাবে। কিন্তু অতিরিক্ত চাপে গ্যাসাধারের ক্ষতির সম্ভাবনা থাকে। ফলে শিল্প পদ্ধতিতে চাপ 200 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে রাখা হয়।
2. বিক্রিয়াটি তাপমোচী হওয়ায় উচ্চ উষ্ণতায় বিক্রিয়াটি বিপরীতমুখী হয়। আবার কম উষ্ণতায় বিক্রিয়াটি এত মন্দগতি হয় যে লাভজনক হয় না। ফলে শিল্প পদ্ধতিতে লোহাচূর অনুঘটক এবং মলিবডেনাম মিশ্রিত Al_2O_3 ও K_2O প্রভাবকের উপস্থিতিতে একটি অনুকূল উষ্ণতা (optimum temperature) 550°C উষ্ণতায় বিক্রিয়াটি সম্পন্ন করা হয়। এইভাবে পদার্থ উৎপন্ন হওয়ার পরিমাণ এবং বিক্রিয়ার গতির সঙ্গে সামঞ্জস্য বজায় থাকে।
3. উৎপন্ন পদার্থ অ্যামোনিয়া বিক্রিয়া অঞ্চল থেকে জলে দ্রবীভূত করে বা তরলীভূত করে সরিয়ে নেওয়া হয় ফলে অ্যামোনিয়া উৎপাদনের গতি বজায় থাকে।
4. H_2 বা N_2 বা উভয়েরই পরিমাণ বৃদ্ধি করলেও NH_3 উৎপাদনের পরিমাণ বৃদ্ধি পায়।

2. সংস্পর্শ পদ্ধতিতে সালফার ট্রাই-অক্সাইড প্রস্তুতি :

এটি সালফিউরিক অ্যাসিডের শিল্প পদ্ধতিতে ব্যবহৃত মূল বিক্রিয়া

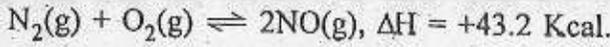


(i) একটি তাপমোচী বিক্রিয়া (ii) এখানেও সংকোচন ঘটে ফলে লা-শ্যাটেলিয়ার সূত্র অনুসারে—

(a) নিম্ন উষ্ণতায় (b) অধিক চাপে (c) বিক্রিয়কের পরিমাণ বৃদ্ধিতে এবং (d) বিক্রিয়াজাত পদার্থের অপসারণে উৎপন্ন পদার্থ SO_3 এর পরিমাণ বৃদ্ধি পাওয়া সম্ভব। কিন্তু নিম্ন উষ্ণতায় বিক্রিয়ার হার ও পরিমাণ কমে। তাই বিক্রিয়ার হার এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণের মধ্যে সামঞ্জস্য বিধানের জন্য 2-3 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে প্রাটিনাম বা V_2O_5 অনুঘটকের উপস্থিতিতে একটি অনুকূল উষ্ণতা $400 - 450^\circ\text{C}$ বিক্রিয়াটি ঘটানো হয়।

3. বার্কল্যাণ্ড-আইড পদ্ধতিতে নাইট্রিক অ্যাসিড প্রস্তুত :

এই পদ্ধতিতে নাইট্রিক অ্যাসিড প্রস্তুতির মূল বিক্রিয়াটি হল নাইট্রিক অক্সাইড প্রস্তুতি



(i) বিক্রিয়াটি তাপগ্রাহী ফলে অধিক উষ্ণতায় (3000°C) মাত্র 5% বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয়।

(ii) অণু সংখ্যা বিক্রিয়ার ফলে বৃদ্ধি বা হ্রাস না হওয়ায় চাপের কোন প্রভাব নেই। উৎপন্ন পদার্থের উষ্ণতা দ্রুত কমানো হয় (1500°C) (Sudden Chilling) যাতে বিপরীত বিক্রিয়া প্রতিহত হয়।

6B.15 সাম্যধ্রুবক নির্ণয়ের পরীক্ষামূলক পদ্ধতি (Experimental Methods for the determination of equilibrium constant) :

1. একটি আবদ্ধ পাত্রে বিক্রিয়কগুলি নিয়ে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সমতাপী পাত্রে দীর্ঘ সময় রাখার ফলে বিক্রিয়াটি সাম্যাবস্থায় উপস্থিত হয়। আবদ্ধ পাত্রটি হঠাৎ শীতল করে বিক্রিয়ার গতি প্রায় রুদ্ধ করা হয় যাতে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় উৎপন্ন সাম্যাবস্থা বজায় থাকে। এরপর উপযুক্ত রাসায়নিক বা ভৌত পদ্ধতির সাহায্যে পাত্রের পদার্থগুলির পরিমাণ নির্ণয় করা হয় এবং সাম্যধ্রুবক গণনা করা হয়।

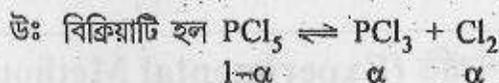
বোডেনস্টাইন 1899 সালে $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ বিক্রিয়াটি 444°C উষ্ণতায় (সালফারের স্ফুটনাঙ্ক) বিভিন্ন অনুপাতে হাইড্রোজেন ও আয়োডিন একটি বুদ্ধনলে নিয়ে দীর্ঘক্ষণ উত্তপ্ত করেন এবং প্রতিবার হঠাৎ শীতল করেন। এরপর পটাশিয়াম হাইড্রসাইডের সাহায্যে আয়োডিন ও হাইড্রোজেন আয়োডাইডকে শোষিত করে মিশ্রণটিকে প্রমাণ থায়োসালফেটের সাহায্যে প্রশমিত করেন। এর ফলে কতটা হাইড্রোজেন আয়োডিনের সঙ্গে বিক্রিয়া করেছে জানা যায় এবং কতটা হাইড্রোজেন বিক্রিয়া শেষে বিক্রিয়াহীন থেকে গেল তাও জানা যায়। অংশ চাপ ও সাম্যধ্রুবকের মান থেকে প্রমাণ হয় যে বিক্রিয়া উভমুখী এবং সাম্যাবস্থায় ভরক্রিয়া সূত্র প্রযোজ্য।

2. একটি নলে রক্ষিত অনুঘটকের উপর দিয়ে গ্যাসীয় বিক্রিয়কগুলিকে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় অতিক্রম করলে অনুঘটকের উপস্থিতিতে দ্রুত বিক্রিয়া ঘটে এবং সাম্যাবস্থা দ্রুত স্থাপিত হয়। অনুঘটকের উপস্থিতিতে সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না। এখন নলের অন্যপ্রান্তে প্রাপ্ত গ্যাসগুলির বিশ্লেষণ করে বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত পদার্থের গাঢ়তা জানা যায় এবং সাম্যধ্রুবকের মান জানা যায়।

3. কোন কোন ক্ষেত্রে ভৌত পদ্ধতি অবলম্বন করেও সাম্য ধ্রুবকের মান নির্ণয় করা যায়। যেমন ক্যালসিয়াম কার্বোনেট বিয়োজিত হয়ে CO_2 উৎপন্ন করে। শুধুমাত্র (CO_2 এর জন্য) গ্যাসীয় চাপ নির্ণয় করেই সাম্য ধ্রুবকের মান নির্ণয় করা সম্ভব।

6B.16 অনুশীলনী

1. 177° উষ্ণতা ও এক অ্যাটমস্ফিয়ার চাপে PCl_5 40% বিয়োজিত হয়। এই উষ্ণতায় বিয়োজন বিক্রিয়াটির K_p ও K_c নির্ণয় করুন।



বিয়োজনমাত্রা α ও মোট চাপ P হলে

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} P$$

প্রদানানুসারে $K_p = \frac{(0.4)^2}{1-(0.4)^2} = \frac{0.16}{1-0.16} = \frac{0.16}{0.84} = 0.19$

$\therefore K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 0.19 (0.082 \times 450)^{-1}$
 $= 5.1 \times 10^{-3}$

উদাঃ-2. 448°C এ HI এর বিয়োজন মাত্রা 22%, 2.40 মোল HI এই উষ্ণতায় বিভাজিত হতে দিলে সাম্যাবস্থায় উপাদানগুলির মোল সংখ্যা কত হবে? বিয়োজন ধ্রুবক গণনা করুন।



$$n(1-x) \quad n\left(\frac{x}{2}\right) \quad n\left(\frac{x}{2}\right)$$

প্রদানানুসারে $n = 2.40$ এবং $x = 0.22$ প্রতি অণু HI এর জন্য

HI এর মোল সংখ্যা $2.4(1-0.22) = 1.872$

$$I_2 \text{ এর মোল সংখ্যা } 2.4 \times \frac{0.22}{2} = 0.264$$

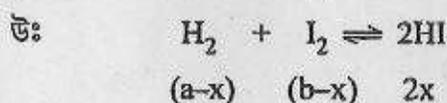
$$H_2 \text{ এর মোল সংখ্যা } 2.4 \times \frac{0.22}{2} = 0.264$$

ধরা যাক পাত্রে আয়তন V লিটার। সেক্ষেত্রে সাম্যধ্রুবকে মান গণনা করা যায়।

$$K_C = \frac{\frac{nx}{V} \times \frac{nx}{V}}{\left[\frac{2n(1-x)}{V} \right]^2} = \frac{x^2}{4(1-x)^2}$$

$$= \frac{(0.22)^2}{4(1-0.22)^2} = 0.0199$$

উদাঃ-3. 15 গ্রাম অণু H_2 , 5.2 গ্রাম অণু I_2 বাষ্পের সঙ্গে বিক্রিয়া করে 10 গ্রাম অণু HI উৎপন্ন করে। বিক্রিয়ার সাম্য ধ্রুবক নির্ণয় করুন।



প্রশ্নানুসারে $a = 15$, $b = 5.2$

এবং $2x = 10$ অথবা $x = 5$

এবং $a - x = 15 - 5 = 10$

$b - x = 5.2 - 5 = 0.2$

ধরা যাক সাম্যাবস্থায় তন্ত্রের আয়তন V লিটার ভরক্রিয়া সূত্র অনুসারে

$$K_C = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \times C_{I_2}}$$

$$= \frac{\left(\frac{2x}{V} \right)^2}{\left(\frac{a-x}{V} \right) \times \left(\frac{b-x}{V} \right)}$$

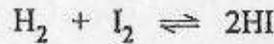
$$= \frac{4x^2}{(a-x) \times (b-x)} = \frac{4 \times 5^2}{10 \times 0.2} = 50$$

সুতরাং K_C এর মান 50।

উদাঃ-4

25 গ্রাম অণু H_2 এবং 18 গ্রাম অণু I_2 বাষ্প একটি আবদ্ধ পাত্রে $456^\circ C$ উষ্ণতায় উত্তপ্ত করা হল যতক্ষণ না সাম্যাবস্থায় 30.8 গ্রাম অণু HI উৎপন্ন হল। $456^\circ C$ উষ্ণতায় বিপরীত বিক্রিয়ায় HI এর বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় করুন।

প্রশ্নানুসারে HI প্রস্তুতির বিক্রিয়াটি হল



প্রারম্ভিক মোলসংখ্যা a b 0

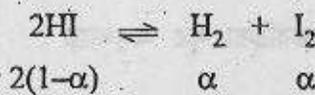
সাম্যাবস্থার মোল সংখ্যা a-x b-x 2x

এখানে $2x = 30.8$ অথবা $x = 15.4$

a = 25 এবং b = 18

$$\begin{aligned} \text{সুতরাং বিক্রিয়াটির সাম্যধুবক } K_C &= \frac{2x^2}{(a-x)(b-x)} \\ &= \frac{(30.8)^2}{(25-15.4)(18-15.4)} \\ &= 38 \end{aligned}$$

HI এর বিয়োজন নিম্নরূপ



মনে করি প্রতি মোল HI এর বিয়োজন মাত্রা α এবং

$$\begin{aligned} \text{সাম্যধুবক } K &= \frac{\alpha^2}{[2(1-\alpha)]^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2} \\ &= \frac{1}{K_C} = \frac{1}{38} \end{aligned}$$

$$\text{অথবা } 38\alpha^2 = 4 - 8\alpha + 4\alpha^2$$

$$\text{অথবা } 34\alpha^2 + 8\alpha - 4 = 0$$

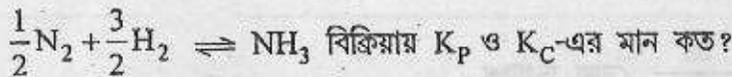
$$\therefore \alpha = \frac{-8 \pm \sqrt{64 + 4 \cdot 4 \cdot 34}}{2 \times 34}$$

$$\therefore \alpha = 0.245 \text{ অথবা } -0.48$$

যেহেতু α ধনাত্মক এবং 1 এর কম

$$\alpha = 0.245 \text{ হবে।}$$

উদাঃ-5 : 427°C উষ্ণতায় 20 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে (1:3) $\text{N}_2 - \text{H}_2$ মিশ্রণে উৎপন্ন পদার্থ NH_3 -এর পরিমাণ শতকরা 16 ভাগ।



উঃ মনে করি 100 গ্রাম অণু মিশ্রণে NH_3 এর পরিমাণ 16 গ্রাম অণু। সুতরাং প্রতি গ্রাম অণু মিশ্রণে NH_3 0.16 গ্রাম অণু, N_2 0.21 গ্রাম অণু ও H_2 0.63 গ্রাম অণু থাকবে।

সুতরাং উপাদানগুলির অংশ চাপ হবে

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{0.16}{1} \times 20 = 3.2 \text{ বায়ুমণ্ডলীয় চাপ}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{0.21}{1} \times 20 = 4.2 \text{ ,,}$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{0.63}{1} \times 20 = 12.6 \text{ ,,}$$

$$\text{সুতরাং } K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \times P_{\text{H}_2}^{3/2}} = \frac{3.2}{(4.2)^{1/2} \times (12.6)^{3/2}}$$

$$= 3.49 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} \text{এবং } K_C &= K_p(RT)^{-\Delta n} = K_p(RT)^{+1} \\ &= 3.49 \times 10^{-2} \times 0.082 \times 700 \\ &= 2.003 \end{aligned}$$

উদাঃ-6 : 500°C উষ্ণতায় ও 200 বায়ুমণ্ডল চাপে, সাম্যাবস্থায় NH₃-র উৎপাদন শতকরা

12 গ্রাম। $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$ বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক কত?

প্রদানুসারে : N₂ - H₂ = 1 : 3 অনুপাতে আছে।

$$NH_3 = 12\% = \frac{12}{17} \text{ মোল \%} = \frac{12}{17 \times 100} \text{ মোল ভগ্নাংশ}$$

$$N_2 = \frac{1}{4}(1 - .12) = .22 = \frac{22}{28 \times 100} \text{ মোল ভগ্নাংশ}$$

$$H_2 = \frac{3}{4}(1 - .12) = .66 = \frac{66}{2 \times 100} \text{ মোল ভগ্নাংশ}$$

$$P_{NH_3} = \frac{12 \times 200}{17 \times 100} \text{ অংশ চাপ} = \frac{24}{17} \text{ অ্যাটমোস্ফিয়ার}$$

$$P_{N_2} = \frac{22}{28} \times \frac{200}{100} \text{ অংশ চাপ} = \frac{22}{14} \text{ অ্যাটমোস্ফিয়ার}$$

$$P_{H_2} = \frac{66}{2} \times \frac{200}{100} \text{ অংশ চাপ} = 66 \text{ অ্যাটমোস্ফিয়ার}$$

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \times P_{H_2}^{3/2}} = \frac{\frac{24}{17}}{\left(\frac{22}{14}\right)^{1/2} \times (66)^{3/2}}$$

$$= \frac{1.41}{1.2535 \times 536.18} = \frac{1.41}{670.2} = 2.10 \times 10^{-3}$$

6B.17 সারাংশ

- ১। বিক্রিয়ার উভমুখীনতা সংযোগ প্রবণতার তত্ত্বকে বাতিল করে এবং ডরক্রিয়া সূত্রকে প্রতিষ্ঠা করে।
- ২। গুল্ডবার্গ ও ওয়াগের ডরক্রিয়া সূত্রের সাহায্যে সাম্যাবস্থায় সাম্যধুবকের ধারণা প্রবর্তিত হয়েছে। প্রচলিত সাম্যধুবকগুলি হল—চাপ সাম্যধুবক (K_p), অণু-ভগ্নাংশ সাম্যধুবক (K_x) এবং গাঢ়ত্ব সাম্যধুবক (K_c) এবং এদের মধ্যে সম্পর্কগুলি হল—

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x (P)^{\Delta n}$$

K_p , K_c এবং K_x এর মান বিভিন্ন বিক্রিয়ায় নির্ণয় করা সম্ভব।

- ৩। রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়াভাজক Q (relation quotient) নির্ণয় করা যায়। Q_p ও K_p সাম্যধুবকের মধ্যে সম্পর্কের উপর বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে কিনা জানা যায়। $Q_p < K_p$ হলে গিব্‌স মুক্ত শক্তি ঋণাত্মক হবে এবং বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে।

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$$

সাম্যধুবকের সঙ্গে প্রমাণ গিব্‌স মুক্ত শক্তির পরিবর্তন $\Delta G_0 = -RT \ln K_p$

বিক্রিয়াজনিত গিব্‌স মুক্ত শক্তির সমীকরণগুলি :

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum n \ln P$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \sum n \ln C$$

$$\Delta G = -RT \ln K_x + RT \sum n \ln X$$

এগুলি বিক্রিয়ার গতি জানতে সাহায্য করে।

রাসায়নিক বিক্রিয়ার সঙ্গে গিব্‌স শক্তি কমতে থাকে এবং সাম্যাবস্থায় $K_p = (Q_p)_{eq}$ হওয়ায় $\Delta G = 0$ বা সর্বনিম্ন হয়।

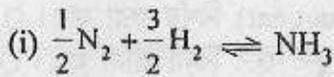
প্রমাণ অবস্থায় গিব্‌স শক্তির সঙ্গে উষ্ণতার পরিবর্তনের সম্পর্ক ভ্যান্ট হফের সমীকরণ

নামে পরিচিত। ভ্যান্ট হফের সমীকরণ $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ রসায়নের বিভিন্ন শাখায় ব্যবহৃত হচ্ছে।

6B.18 প্রান্তিক প্রশ্নাবলী

1. উভমুখী বিক্রিয়া বলতে কী বোঝায়—উদাহরণ সহকারে বোঝান একমুখী বিক্রিয়ার অস্তিত্ব সম্ভব কিনা আলোচনা কর।
2. $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ বিক্রিয়াটির সাম্যধ্রুবক K_C এর রূপটি লিখুন। এক্ষেত্রে K_p ও K_C এর মধ্যে সম্পর্কটি কী হবে? K_p -র মাত্রা কী হবে?
3. রাসায়নিক সাম্যের বৈশিষ্ট্যগুলি উল্লেখ করুন ও ব্যাখ্যা করুন। [Hints—6B.7]
4. সক্রিয়ভর বলতে কী বোঝায়?

ভর ক্রিয়া সূত্রটি বিবৃত করুন। ভর ক্রিয়া সূত্রের সাহায্যে নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক নির্ণয় করুন।



5. $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের মান নির্দিষ্ট উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে 10 গুণ বৃদ্ধি পায়। বিক্রিয়া মাত্রা খুব কম হলে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ $\sqrt{10}$ গুণ হবে—প্রমাণ করুন।
6. (a) লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতিটি বিবৃত করুন।
(b) এই নীতির ভিত্তিতে $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $\Delta H = -22.08Kcal$.
বিক্রিয়ায় বিভিন্ন শর্তের প্রভাব আলোচনা করুন।
7. K_p , K_C এবং K_x এর মধ্যে সম্পর্ক নির্ণয় করুন।

8. ব্যাখ্যা করুন :

রাসায়নিক সাম্যের প্রকৃতি গতিশীল।

[ইঙ্গিত : 6B.3 একক]

9. $250^\circ C$ উষ্ণতায় 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে PCl_5 শতকরা 80 ভাগ বিয়োজিত হলে বিক্রিয়াটির বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয় করুন।

10. (i) 25°C উষ্ণতায় $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$ বিক্রিয়ার সাম্য ধ্রুবকের মান নির্ণয় করুন।

(ii) বিক্রিয়ার মাত্রা সাম্যাবস্থায় একের চেয়ে অনেক কম হলে দেখান যে, $\alpha_c = \frac{3}{2} \sqrt{PK_p}$

11. 25°C উষ্ণতায় এবং 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে

$\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ এর বিয়োজন মাত্রা 0.30 হলে ঐ উষ্ণতায় ΔG° এর পরিমাণ গণনা করুন।

12. ধরা যাক, $\text{A}_2 \rightleftharpoons 2\text{A}$

এবং $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$

এই দুই বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক এবং ΔG° -র মান সমান। তাহলে দেখান যে, প্রথম বিক্রিয়াটির মাত্রা α_1 , দ্বিতীয় বিক্রিয়াটির মাত্রা α_2 -এর চেয়ে কম। ফলাফলের ভৌত তাৎপর্য কী?

13. তাপ-উৎপাদক ও তাপশোষক বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $\log K_p - \frac{1}{T}$ লেখচিত্র কিরূপ হবে ও নতি এর মান কত?

ইঙ্গিত : সমীকরণ (6B.12.4) এবং চিত্র (6B.12a) ও চিত্র (6B.12b)।

14. 180°C উষ্ণতায় ও 1 বায়ুমণ্ডল চাপে PCl_5 এর বিয়োজন 0.417। যদি একই উষ্ণতায় বাহ্যিক চাপ 3 গুণ বাড়ানো হয় তবে শতকরা বিয়োজন কত হবে?

$$[\text{সংকেত : } x \propto \frac{1}{\sqrt{P}} \therefore \frac{x_1}{x_2} = \sqrt{\frac{P_2}{P_1}} \text{ বা } \frac{0.417}{x^2} = \sqrt{\frac{3}{1}}$$

$$\therefore x_2 = 2.4\%$$

15. দেখান যে $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g})$ এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে সাম্যধ্রুবকের মান,

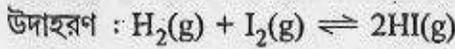
$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}$$

16. ভ্যান্ট হফের সমোষ্ণ বিক্রিয়ার সমীকরণটি উপপাদন করুন। ভ্যান্ট হফের উক্ত সমীকরণটির তাৎপর্য ব্যাখ্যা করুন।

[সংকেত : 6B.11 দেখুন]

6B.19 উত্তরমালা

1. যে সমস্ত বিক্রিয়া বাহ্যিক শর্ত সাপেক্ষে এবং আপেক্ষিক ভর সাপেক্ষে বিক্রিয়া সমীকরণের উভয়দিকে অগ্রসর হতে পারে যতক্ষণ না সাম্যাবস্থায় পৌঁছায় তাদের উভমুখী বিক্রিয়া বলে। উভমুখীনতাকে দুটি বিপরীত তীর চিহ্ন দ্বারা লেখা হয়।



প্রধানত: সব বিক্রিয়াই উভমুখী। কিন্তু কোন কোন বিক্রিয়া বিশেষত আয়নীয় বিক্রিয়াগুলির ক্ষেত্রে বিপরীত বিক্রিয়ার হার সামান্য হওয়ায় বিক্রিয়াকে একমুখী বিক্রিয়া বলে মনে হয়।

$$2. \quad K_p = \frac{p_C^c \times p_D^d}{p_A^a \times p_B^b}$$

$$K_p = K_c [RT]^{\Delta n}$$

[Hints : 6B.6)

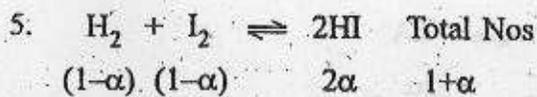
K_p এর কোন একক নেই, কারণ (p) প্রকৃত বা কার্যকরী চাপ নয়। প্রকৃত চাপ p ও একটি প্রমাণ চাপ P_0 এর অনুপাত (P/P_0)। সুতরাং মাত্রাহীন। K_p মাত্রাহীন সংখ্যা ধরা হয় বলে $\log K_p$ এর মান নির্ণয় সম্ভব।

3. রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় উপনীত একটি বিক্রিয়ার বৈশিষ্ট্যগুলি নিম্নরূপ :
- (i) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব (ii) বিক্রিয়ার উভমুখীনতা (iii) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা—বিস্তারিত দেখুন—(6B.7)
4. একক আয়তনের ভরকে সক্রিয়ভর বলে।

ভরক্রিয়া সূত্রে বিক্রিয়ার গতিবেগ সক্রিয়ভরের সমানুপাতী সক্রিয়ভর গাঢ়ত্বের সমানুপাতী। সুতরাং সক্রিয়ভর 'a' অথবা $[] = c \times f$. f = সক্রিয়তা গুণাংক। প্রকৃত ও লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে $f = 1$ সেক্ষেত্রে 'a' বা $[] = c$ এবং $K = K_c$ ধরা হয়।

$$(i) \quad K = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2} [\text{H}_2]^{3/2}}$$

$$(ii) \quad K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$



$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \text{ অথবা } K_p = (2\alpha)^2$$

$$\frac{K'_p}{K_p} = \frac{(2\alpha_1)^2}{(2\alpha)^2} = 10 \text{ অথবা } \frac{(2\alpha_1)}{(2\alpha)} = \sqrt{10}$$

6. (a) [Hints 6B.13—লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি]

(b) [Hint 6B.13—বিভিন্ন শর্তের প্রভাব—চাপ, তাপ, বিক্রিয়াজাত অথবা বিক্রিয়কের যোগ এবং নিষ্ক্রিয় গ্যাসের প্রভাব।]

7. [Hints 6B.4]

8. [ইঙ্গিত: $K_p = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2} = \frac{(0.8)^2 \times 1}{1-(0.8)^2} = \frac{.64}{.36} = \frac{16}{9} = 1.78$

9. (i) $K_p = \frac{4x^2 p^2 (3-x)}{27(1-x)^3 P^3} = \frac{4(3-x)}{27(1-x)^3} = \frac{x^2}{P}$

(ii) $\frac{4 \times 3 x^2}{27 P} = K_p$ অথবা $x^2 = \frac{9}{4} K_p \times P$

অথবা $x = \frac{3}{2} \sqrt{P \cdot K_p}$

10. $K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{(0.3)^2 \times 1}{1-(0.3)^2} = \frac{.09}{.91} = 0.0989$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8.314 \times 298 \times 2.303 \log 0.0989$$

$$= 5.733 \text{ KJ mol}^{-1}$$

11. সাম্যাবস্থায়

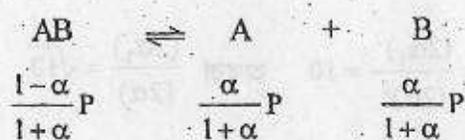


আংশিকচাপ

$$\frac{(1-\alpha)P}{1+\alpha} \quad \frac{2\alpha}{1+\alpha}P$$

$$K_{p_1} = \frac{4\alpha_1^2 P}{1-\alpha_1^2} = K_x P \dots\dots (1)$$

সাম্যাবস্থায় আংশিক চাপ



$$K_{p_2} = \frac{4\alpha_2^2 P}{1-\alpha_2^2} = K_x P \dots\dots (2)$$

প্রক্কানুসারে $K_{p_1} = K_{p_2} = K_x P$ সুতরাং

সমীকরণ (i) অনুযায়ী $\alpha_1^2 (4+K_x) = K_x$

$$\text{অথবা } \alpha_1^2 = \frac{K_x}{4+K_x}$$

সমীকরণ (2) অনুযায়ী $\alpha_2^2 (1+K_x) = K_x$ অথবা $\alpha_2^2 = \frac{K_x}{1+K_x}$

$$\therefore \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^2} = \frac{4+K_x}{1+K_x} = \left[1 + \frac{3}{1+K_x} \right]$$

$$\text{অথবা } \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \left[1 + \frac{3}{1+K_x} \right]^{1/2} \therefore \alpha_2 > \alpha_1$$

6B.20 পরিশিষ্ট

পুস্তক তালিকা

1. Physical Chemistry—Glasstone & Lewis
2. Physical Chemistry—P. W. Atkins

3. Physical Chemistry—Walter J. Moore
4. Physical Chemistry—Ira N. Levine
5. Physical Chemistry—P. C. Rakshit
6. Elementary Physical Chemistry—S. R. Palit.
7. A text book of Physical Chemistry—K. L. Kapoor
8. An Introduction to Chemical Thermodynamics—R. P. Rastogi & R. R. Misra
9. N.S.O.U—ECH-06—Chemical Thermodynamics.
10. N.S.O.U—ECH-07—Reaction Equilibrium
11. Elementary Physical Chemistry—N. G. Mukherjee
12. প্রাথমিক সাধারণ ও ভৌত রসায়ন—নীরদগোপাল মুখোপাধ্যায় ও অজয়কুমার মুখোপাধ্যায়
13. ডিগ্রী ভৌত ও সাধারণ রসায়ন—ডঃ এ. কে. মণ্ডল
14. তাপগতিতত্ত্ব—অশোক ঘোষ
15. রসায়নের পরিভাষা—কানাইলাল মুখোপাধ্যায়
16. বৈজ্ঞানিক পরিভাষা—কলিকাতা বিশ্ববিদ্যালয়
17. Essentials of Physical Chemistry—B. S. Bahl, G. D. Tuli, Arun Bhal.
18. ভৌত-রসায়ন—প্রতুল চন্দ্র রক্ষিত ও প্রমোদরঞ্জন গুপ্ত।

একক 7A □ রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব ও অনুঘটন

গঠন

7A.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

7A.2 রাসায়নিক বিক্রিয়ার ধরন

7A.3 বিক্রিয়ার হার

7A.4 হার সমীকরণ

7A.4.1 হার ধ্রুবক বা আপেক্ষিক হার

7A.5 বিক্রিয়ার ক্রম

7A.5.1 গাণিতিক সমস্যা-সমাধান

7A.5.2 ভরক্রিয়া সূত্রের সীমা

7A.6 ছন্দ-ক্রম বিক্রিয়া

7A.7 বিক্রিয়ার আগবিকতা

7A.8 এক-ক্রম বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব

7A.9 কিছু এক-ক্রম বিক্রিয়ার হার নির্ণয়ের পদ্ধতি

7A.10 দ্বিতীয় ক্রম বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব

7A.11 শূন্য ক্রম বিক্রিয়া

7A.12 বিক্রিয়ার হার নির্ণয়ের পদ্ধতি

7A.13 তাপমাত্রার সাথে হার ধ্রুবকের পরিবর্তন

7A.14 কম্পাঙ্ক উৎপাদক ও সক্রিয়করণ শক্তি

7A.15 যুগপৎ বিক্রিয়া

7A.16 জটিল বিক্রিয়া

7A.17 গাণিতিক উদাহরণ

7A.18 অনুঘটন ও অনুঘটক

7A.19 অনুঘটন প্রক্রিয়ার বিভাগ

7A.19.1 সমসত্ত্ব অনুঘটন

7A.19.2 অসমসত্ত্ব অনুঘটন

7A.20 এনজাইম অনুঘটন

7A.21 অনুঘটনের তত্ত্ব

7A.21.1 অন্তর্বর্তী যৌগ গঠন তত্ত্ব

7A.21.2 অধিশোধণ তত্ত্ব

7A.22 স্তঃ অনুঘটন

7A.23 অনুশীলনী

7A.1 প্রস্তাবনা

এটা দেখা গেছে যে উষ্ণতা এক হলেও বিভিন্ন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতি এক হয় না। রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতি নানাধরনের হয়। কোনো কোনো বিক্রিয়া অতি দ্রুত ঘটে, যেমন অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমন বিক্রিয়া অতি দ্রুত সম্পন্ন হয়। আবার আয়নীয় জারণ বিজারণ বিক্রিয়া ধীরে হয়। ভৌতবিজ্ঞানের যে শাখা রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতি বা বিক্রিয়কের বৃপান্তরের হার (rate) কে নির্দেশ করে, তাকে রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব বলা হয়। এই তত্ত্বের সাহায্যে রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতি প্রকৃতি সম্পর্কে বিস্তারিত জানা যায়। বিক্রিয়ার হার, বিক্রিয়ার স্বকীয় ধর্মবাদের ও বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী বিকারক ও বিক্রিয়াজাত কণাদের গাঢ়ত্বের বিভিন্ন ঘাত নির্ভর হয়। বিক্রিয়ার গতি তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল। কিছু কিছু বিক্রিয়া অনুঘটকের উপস্থিতির উপরেও নির্ভর করে।

বিক্রিয়ার গতিতত্ত্বের একটি সুদূরপ্রসারী সিদ্ধান্ত হল যে বেশিরভাগ বিক্রিয়াই কয়েকটি এক বা দ্বি-আণবিক ধাপের সমষ্টি। এই ধাপগুলিকে মৌলিক বিক্রিয়া (elementary reaction) বলা হয়। যে কোনো জটিল বিক্রিয়ার (complex reaction) সংগঠক মৌলিক বিক্রিয়া সমষ্টিকে ঐ বিক্রিয়ার অন্তর্ধাপ বা বিক্রিয়া কৌশল (mechanism) বলা হয়। কোন নির্দিষ্ট বিক্রিয়ার অন্তর্ধাপ নির্ণয় করাই রাসায়নিক গতিতত্ত্বের মূল উদ্দেশ্য। বিক্রিয়ার হারের সাথে বিক্রিয়ার কণাগুলির গাঢ়ত্বের সম্পর্ক অণুধাবন বিক্রিয়া কৌশলকে নির্দিষ্ট করতে সাহায্য করে।

উদ্দেশ্য :

রাসায়নিক বিক্রিয়ার এই শাখা পাঠ করলে আপনি —

- বিক্রিয়ার গতি প্রকৃতি, হার (rate) এবং ক্রম (order) ও আণবিকতা (molecularity) সম্পর্কে জানতে পারবেন।
- বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব জানতে পারবেন।
- রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতির উপর তাপমাত্রার প্রভাব বুঝতে পারবেন।
- রাসায়নিক বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয় করতে পারবেন।
- অণুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়ার হারের পরিবর্তন ব্যাখ্যা করতে পারবেন।

7A.2 রাসায়নিক বিক্রিয়ার ধরন :

বিক্রিয়ার হার-এর মান অনুযায়ী রাসায়নিক বিক্রিয়াকে তিনটি ভাগে ভাগ করা হয়।

(ক) অতি দ্রুত : বিস্ফোরণ, অধঃক্ষেপণ, অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়া, যারা এক সেকেন্ডের ভগ্নাংশ সময়ে সম্পন্ন হয় তাদের অতিক্রম (Fast) বিক্রিয়া বলে।

(খ) অতি মধুর : যে সমস্ত বিক্রিয়ার গতি মধুরতার কারণে আমাদের জীবদশায় সম্পন্ন হয় না, তাদের অতি মধুরক্রিয়া বলে।

অত্যন্ত দ্রুত বা অত্যন্ত ধীর বিক্রিয়া হার মাপা দুষ্কর।

(গ) মধুর : সাধারণভাবে আমরা রাসায়নাগারে যে সমস্ত বিক্রিয়া পরিমাপযোগ্য সময়ে সম্পন্ন করতে পারি, মাঝারি গতিতে সম্পন্ন এই বিক্রিয়া মধুর (slow reaction) বিক্রিয়া বলে পরিচিত। এই ধরনের বিক্রিয়ার গতি সহজেই মাপা যায়।

7A.3 বিক্রিয়ার হার (Rate of a reaction) :

কোনো মধ্যমগতির বিক্রিয়ায় যে কোনো বিকারকের অন্তর্হিত হবার হার বা কোনো বিক্রিয়াজাত পদার্থের উৎপন্ন হবার হারকে বিক্রিয়ার হার হিসেবে গণ্য করা হয়।

মনে করি, $A + B \rightarrow C + D$ একটি বিক্রিয়া।

সংজ্ঞানুযায়ী বিক্রিয়াটির হার $-\frac{dC_A}{dt}$ বা $-\frac{dC_B}{dt}$ অথবা $\frac{dC_C}{dt}$ বা $\frac{dC_D}{dt}$

- যেখানে C_A, C_B, C_C এবং C_D হল A, B, C এবং D এর গাঢ়ত্ব।

● প্রথম দুটি ক্ষেত্রে C_A এবং C_B -র পরিমাণ কমে যাওয়ায় ঋণাত্মক চিহ্ন যোগ করে হারকে ধনাত্মক করা হয়েছে।

● কণাগুলির গাঢ়ত্ব প্রতি মুহূর্তে পরিবর্তিত হয় বলে C_A , C_B , C_C এবং C_D সর্বদা পরিবর্তনশীল। তাই বিক্রিয়ার হার $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ দিয়ে গণনা না করে $\frac{dC}{dt}$ দিয়ে গণনা করা প্রয়োজন।

একটি বাস্তব সমস্যা : যদি কোনো বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী অণুগুলির পরিমাণগত আনুপাতিক সহগ (Stoichiometric coefficient) একক না হয়ে অন্য ও বিভিন্ন বস্তুর জন্য বিভিন্ন হয়, যেমন—



সেক্ষেত্রে যে সময় A-র x মোল ক্রিয়া করে, সেই সময়ে B এর y মোল ক্রিয়া করে C এর r মোল, D এর q মোল উৎপাদিত হয়। t সময়ে এই পরিবর্তন সম্পন্ন হলে, স্থূলভাবে বলা যায়।

A-র সাপেক্ষে হার x/t ; B-র সাপেক্ষে হার y/t ; C-র সাপেক্ষে হার r/t ; এবং D এর সাপেক্ষে হার q/t । স্পষ্টতই, প্রদত্ত বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে আমাদের সংজ্ঞানুযায়ী কোনো নির্দিষ্ট হার পাওয়া যাবে না।

সমাধান : অগ্রগতি উৎপাদক (Advancement Factor) : এই সমস্যার সমাধানে অগ্রগতি উৎপাদক (ξ) বলে একটি নতুন রাশি সংজ্ঞায়িত করা হয়। এর সংজ্ঞা গাণিতিক রূপ হল :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i}$$

যেখানে n : এবং n_i^0 যে কোনো সময়ে ও প্রারম্ভিক সময়ে i বস্তুটির মোল সংখ্যা ; ν_i ঐ রাসায়নিকটির পরিমাণগত আনুপাতিক সহগ।

● ν_i বিক্রিয়াজাত পদার্থের ক্ষেত্রে ধনাত্মক বিকারকের ক্ষেত্রে ঋণাত্মক নেওয়া হয়।

● লক্ষ করুন যে

ξ কেবল সময়ের অপেক্ষক (function) ; i - নিরপেক্ষ
 n : সময় ও i উভয়ের অপেক্ষক ; n : সময় নিরপেক্ষ, i -নির্ভর।
 ν_i i নির্ভর সময় নিরপেক্ষ রাশি।

তখন
$$\frac{d\xi}{dt} = \left(\frac{dn_i}{dt} \right)$$

আমরা বিক্রিয়ার হারকে সময়ের সাথে অগ্রগতি উৎপাদক-এর পরিবর্তন হার হিসেবে সংজ্ঞায়িত করলে, হার $= \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \left(\frac{dn_i}{dt} \right)$ হবে।

যেহেতু ξ ; রাসায়নিক (i)-নিরপেক্ষ ; $\frac{d\xi}{dt}$ দিয়ে হার এর সংজ্ঞা দিলে তা রাসায়নিক নিরপেক্ষ তথা চরম হারকে প্রকাশ করবে। এই সংজ্ঞাটি IUPAC-র সুপারিশ মতে।

সংজ্ঞা : চরম হার (Absolute Rate) : কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার অগ্রগতি উৎপাদকের সময়-এর সাপেক্ষে পরিবর্তনের হারকে ঐ বিক্রিয়ার চরম বা পরম হার বলা হয়।

$$\text{উপরের উদাহরণের ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার পরম হার } -\frac{1}{x} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{y} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{r} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dC_D}{dt}$$

দিয়ে প্রকাশ করা যাবে।

7A.4 হার-সমীকরণ (Rate Equation) :

কোনো বিক্রিয়ার হার সাধারণভাবে বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী বিক্রিয়ক পদার্থগুলির [সকলের বা কিছু সংখ্যা] গাঢ়ত্বের বিভিন্ন ঘাতের উপর নির্ভরশীল হয়। এই নির্ভরতা বা ঘাতের মান কেবলমাত্র পরীক্ষার সাহায্যে নির্ণয় করা যায়।

কোনো বিক্রিয়ার হারকে ঐ বিক্রিয়া সংশ্লিষ্ট বিক্রিয়ক পদার্থগুলির গাঢ়ত্বের অপেক্ষক হিসেবে প্রকাশকারী পরীক্ষালব্ধ সমীকরণকে বিক্রিয়ার হার সমীকরণ বলে।

যেমন $XA + YB \rightarrow rc$ বিক্রিয়ার হার (R) কে

$R = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \dots \dots \dots$ (i) ধরনের সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা সম্ভব হলে ঐ সমীকরণটিকে হার সমীকরণ বলা হবে।

• মনে রাখুন :

(a) সমীকরণ (1) সর্বদা পরীক্ষালব্ধ হতে হবে। কোনো ক্ষেত্রে তত্ত্বগতভাবে (1) কে ব্যাখ্যা করা অথবা (1) এর সাথে সঙ্গতি স্থাপনা সম্ভব হলেও মনে রাখতে হবে যে,

(1) এর পরীক্ষালব্ধ রূপটিই চূড়ান্ত।

(b) α, β -র সাথে x, y , এর কোনো সম্পর্ক নেই। কোনো ধরনের মিল আকস্মিক মিল মাত্র।

(c) রাসায়নিক ভর-ক্রিয়া সূত্রে বিক্রিয়ার হার $R = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y$ বলে ধরা হয়। এর কোনো ভিত্তি আছে বলে মনে হয় না। যদিও সাম্য ধ্রুবক ও রাসায়নিক সাম্য আলোচনায় এই সমীকরণটি গুরুত্বপূর্ণ ভূমিকা পালন করে। মনে রাখতে হবে হার নির্ণয়ে এই সমীকরণটি প্রায় ক্ষেত্রেই কোনো কাজে লাগেনা (আকস্মিক মিল ছাড়া)।

7A.4.1 হার-ধ্রুবক বা আপেক্ষিক হার : (Rate constant or specific reaction rate)

সমীকরণ (1) এ যদি $C_A = C_B = 1$ একক হয়; তাহলে, $k = R$.

অর্থাৎ ধ্রুবক k হল বিক্রিয়ার সেই অবস্থার হার যখন হার সমীকরণে উপস্থিত সমস্ত গাঢ়ত্ব পদগুলির

মান একক হবে। এই জন্য k কে আপেক্ষিক হার বলে।

সংজ্ঞা : কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার সমীকরণে উপস্থিত সমস্ত গাঢ় পদের একক মানের জন্য। বিক্রিয়ার হারের মানকে বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক বা আপেক্ষিক হার বলে।

হার ধ্রুবকের একক : বিক্রিয়ার হার $\left(\frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \right) = K.C_A^\alpha.C_B^\beta$

যেখানে $m = \alpha + \beta$ $= K.C^m$ লেখা হলে

আমরা পাই $K = \frac{1}{C^m} \left(\frac{dn_i}{dt} \right)$

∴ K এর একক হবে (গাঢ়) $^{1-m}$. (সময়) $^{-1}$

গাঢ়কে মোলারিটিতে প্রকাশ করা হয় তাই K এর একক (মোল) $^{(1-m)}$ (লিটার) $^{(m-1)}$ (সময়) $^{-1}$

$[(\text{moles})^{(1-m)} (\text{litre})^{(m-1)} (\text{time})^{-1}]$ ।

এখানে m কে বিক্রিয়ার ক্রম বলা হয়।

7A.5 বিক্রিয়ার ক্রম : (Order of a reaction)

কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার পরীক্ষালব্ধ হার সমীকরণে গাঢ় পদগুলির ঘাতের যোগফলকে বিক্রিয়ার মোট ক্রম বলা হয়। প্রতিটি গাঢ় পদের একেকটি ঘাতকে ঐ রাসায়নিকটির সাপেক্ষে বিক্রিয়ার ক্রম বলা হয়। যেমন, ধরি $xA + yB + rC + \dots \rightarrow P$ (উৎপন্ন পদার্থ) একটি বিক্রিয়া।

যদি পরীক্ষা করে দেখা যায় যে, হার সমীকরণ, $R = kC_A^\alpha.C_B^\beta.C_C^\gamma \dots$ (2)

তাহলে বিক্রিয়াটি A এর সাপেক্ষে α -ক্রম, B -এর সাপেক্ষে β -ক্রম, C -এর সাপেক্ষে γ -এর যে কোনো বস্তুর রাশি, ভগ্নাংশ বা পূর্ণ সংখ্যা — এমনকি শূন্যও হতে পারে।

মনে রাখতে হবে যে ক্রম সর্বদা পরীক্ষা দ্বারা নির্ণয়। তত্ত্বগতভাবে তাকে স্থাপনা করা যেতে পারে সমর্থন করা যেতে পারে কিন্তু নির্ণয় সম্ভব হয়। কোনো বিক্রিয়ার ক্রম উহার আণবিকতা, অর্থাৎ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী অনু সংখ্যার সমান হতেও পারে, নাও হতে পারে। কয়েকটি বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়ার উদাহরণ।

| বিক্রিয়া | পরীক্ষালব্ধ বিক্রিয়ার হার | বিক্রিয়ার ক্রম |
|--|---|-----------------|
| (a) $2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$ | $R = k \cdot C_{N_2O_5}$ | 1 |
| (b) $CH_3COOC_2H_5 + NaOH$ $= CH_3COONa + C_2H_5OH$ | $R = k \cdot C_{ester} \cdot C_{NaOH}$ | 2 |
| (c) $2HI = H_2 + I_2$ | $R = k \cdot C_{HI}^2$ | 2 |
| (d) $2NO + Cl_2 = 2NOCl$ | $R = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{Cl_2}$ | 3 |
| (e) $CO + Cl_2 = COCl_2$ | $R = k \cdot C_{CO} \cdot C_{Cl_2}^{1.5}$ | 2.5 |

7A.5.1 গাণিতিক সমস্যা-সমাধান :

একটি বিক্রিয়া $2A + B \rightarrow 3C$ এর হার A ও B র বিভিন্ন গাঢ়ত্রে মাপা হল :

| | | | | |
|---------------------|------|------|------|------|
| হার (একক) | 0.32 | 0.64 | 0.64 | 1.28 |
| C_A (মোল / লিটার) | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| C_B (মোল / লিটার) | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.04 |

বিক্রিয়ার হার-সমীকরণটি লিখুন ও ক্রম নির্ণয় করুন।

সমাধান : মনে করি হার সমীকরণ

$$R = K \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \text{ যেখানে } R = \text{বিক্রিয়ার হার } k = \text{হার ধ্রুবক।}$$

পরীক্ষালব্ধ ফল হতে

$$0.32 = K(0.01)^\alpha (0.02)^\beta \dots\dots\dots(1)$$

$$0.64 = K(0.02)^\alpha (0.02)^\beta \dots\dots\dots(2)$$

$$0.64 = K(0.01)^\alpha (0.04)^\beta \dots\dots\dots(3)$$

$$1.28 = K(0.02)^\alpha (0.04)^\beta \dots\dots\dots(4)$$

$$(2) \div (1) \quad \text{হতে} \quad 2 = \left(\frac{0.02}{0.01}\right)^\alpha \quad \text{বা} \quad 2^\alpha = 2 \quad \therefore \boxed{\alpha = 1}$$

$$(3) \div (1) \quad \text{হতে} \quad 2 = \left(\frac{0.04}{0.02}\right)^\beta \quad \text{বা} \quad 2^\beta = 2 \quad \therefore \boxed{\beta = 1}$$

$$(4) \div (1) \quad \text{হতে} \quad 4 = \left(\frac{0.02}{0.01}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{0.02}{0.01}\right)^\beta$$

$$\text{বা} \quad 2^\alpha 2^\beta = 4 \dots\dots\dots(5)$$

$\alpha = 1; \beta = 1$ সমীকরণ (5) কে সিদ্ধ করে। অতএব $\alpha = 1, \beta = 1$

উ: বিক্রিয়ার হার-সমীকরণ $R = k \cdot C_A C_B$ এবং ক্রম = $1 + 1 = 2$

7A.5.2 ভরক্রিয়া সূত্রের সীমাবদ্ধতা :

আমাদের অভিজ্ঞতা হতে দেখি, রাসায়নিক বিক্রিয়ার বেশিরভাগ এক - ক্রম, কিছু দ্বি-ক্রম, নগণ্য সংখ্যা ত্রি-ক্রম এবং বাকী অংশ জটিল এবং প্রকৃতার্থে ক্রম হীন।

ভরক্রিয়া সূত্র অনুযায়ী $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ বিক্রিয়াটির হার $= k \cdot C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3$ । অর্থাৎ বিক্রিয়াটি চতু-ক্রম। যা প্রকৃতপক্ষে অসম্ভব এবং পরীক্ষালব্ধ ফলের সাথে মেলেনা।

$H_2 + Br_2 = 2HBr$ বিক্রিয়ার ভরক্রিয়া সূত্রানুযায়ী হার $= k \cdot C_{H_2} C_{Br_2}$ অথচ পরীক্ষালব্ধ হার

$$\frac{k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{3/2}}{k_2 C_{HBr} + k_3 C_{Br_2}}$$

এই বিক্রিয়া এমন একটি উদাহরণ যেখানে প্রকৃতার্থে বিক্রিয়ার কোন 'ক্রম' নেই / এ-দিয়ে প্রমাণ হয় যে, যে কোন বিক্রিয়ার 'ক্রম' থাকা বাধ্যতা নয়।

7A.6 ছদ্ম-ক্রম বিক্রিয়া : (Pseudo-order)

বিক্রিয়ার 'ক্রম' স্থায়ী কোন রাশি নয়। বিক্রিয়ার অবস্থার পরিবর্তনে ক্রম-পরিবর্তিত হতে পারে। গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে চাপ-পরিবর্তন করে এক-ক্রম বিক্রিয়াকে দ্বি-ক্রম বা বিপরীত ক্রমী করা সম্ভব। একই ভাবে বিক্রিয়ায় কোন রাসায়নিককে অতি উচ্চগাঢ়ত্বে ব্যবহার করে এবং অপর বিকারকদের গাঢ়ত্ব তুলনায় অনেক কম রেখে, বিক্রিয়াটিকে প্রথম রাসায়নিকের গাঢ়ত্ব-নিরপেক্ষ করা সম্ভব। যেমন খনিজ অ্যাসিডের সাহায্যে এস্টারের আর্দ্র বিশ্লেষণ বিক্রিয়া : $R \cdot COOR_1 + H_2O \xrightarrow{H^+} RCOOH + R_1OH$ এক্ষেত্রে বিক্রিয়ার হার এস্টার ও জলের গাঢ়ত্ব নির্ভর বলে দেখা যায় :

$$\text{হার} = k \cdot C_{\text{ester}} \cdot C_{H_3O^+}$$

জলীয় অ্যাসিডের দ্রবণে বিক্রিয়া করা হলে যেহেতু প্রচুর পরিমাণে জল উপস্থিত থাকে এবং H^+ এখানে অনুঘটক তাই $C_{H_3O^+}$ প্রায় অপরিবর্তিত থাকে। ফলে হারকে

হার $= k_1 C_{\text{ester}}$ যেখানে $k_1 = k \cdot C_{H_2O}$ = নতুন ধ্রুবক লেখা সম্ভব। এখন বিক্রিয়াটিকে C_{ester} -নির্ভর, এক-ক্রম বিক্রিয়া বলে মনে হয়। এই ধরনের বিক্রিয়াকে ছদ্ম এক ক্রম বিক্রিয়া বলে।

● এক্ষেত্রে হার-ধ্রুবক $C_{H_3O^+}$ নির্ভর, প্রকৃত পক্ষে ধ্রুবক নয়। অ্যাসিড গাঢ়ত্ব পরিবর্তনে k_1 সমানুপাতে পরিবর্তিত হয়।

- সমস্যা ১ : ওপরের বিক্রিয়াটি কোন শর্তে দ্বি-ক্রম হবে?
- ২ : $2A + B \rightarrow C$ বিক্রিয়ার হার = $k_1 C_A C_B$ দিয়ে প্রকাশ সম্ভব। কোন কোন শর্তে এ-এককে ক্রম করা যাবে?
- ৩ : এক-ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের একক কী?
- উত্তর ১ : বিক্রিয়াটি যদি জলীয় অ্যাসিড দ্রবণে না করে, অন্য কোন দ্রাবকে সামান্য জলের উপস্থিতিতে করা হয় তবে C_{H_2O} বা $C_{H_3O^+}$ ধ্রুবক হবে না। বিক্রিয়াটি দ্বি-ক্রম হবে।
- ২ : A র গাঢ়ত্ব B এর গাঢ়ত্বের তুলনায় অত্যন্ত বেশি $C_A \gg C_B$ বা B-র গাঢ়ত্ব A-এর গাঢ়ত্বের তুলনায় অত্যন্ত বেশি $C_B \gg C_A$ শর্তে বিক্রিয়াটি এক-ক্রম হবে।
- ৩ : হার ধ্রুবকের একক (সময়)⁻¹

7A.7 বিক্রিয়া আণবিকতা : (Molecularity of reaction)

বিক্রিয়ার আণবিকতা একটি তাত্ত্বিক ধারণা। কেবলমাত্র একক ধাপে সম্পন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রেই “বিক্রিয়ার আণবিকতা” কথাটি গুরুত্বপূর্ণ। বহুক্ষেত্রে ভুল করে ‘ক্রম’ বোঝাতে আণবিকতাকে ব্যবহার করা হয়ে থাকে।

সংজ্ঞা : কোনো রাসায়নিক বিক্রিয়ার কোন প্রস্তাবিত ধাপে যে কয়টি অনুবিকারক হিসেবে উপস্থিত থাকে ঐ সংখ্যাকে ঐ প্রস্তাবিত ধাপের আণবিকতা বলে।

- একাধিক ধাপে সম্পন্ন বিক্রিয়ার কোন আণবিকতা থাকা সম্ভব নয়।
- আণবিকতা সম্পূর্ণভাবে বিক্রিয়ার প্রস্তাবিত বিক্রিয়া-কৌশল সম্পর্কিত।

উদাহরণ : $2N_2O_5 = 2N_2O_4 + O_2$ বিক্রিয়াটির প্রথম ক্রম কিন্তু দ্বি-আণবিকতা প্রকৃতির। এ থেকে বোঝা যায় ক্রম ও আণবিকতার মধ্যে কোনরূপ সম্পর্ক নেই।

আণবিকতা ও ক্রমের পার্থক্য :

| ক্রম | আণবিকতা |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ● কোনো বিক্রিয়ার পরীক্ষালব্ধ হার সমীকরণে উপস্থিত গাঢ়ত্ব পদগুলির ঘাতের যোগফল বিক্রিয়ার ক্রম। ● ক্রম পরীক্ষালব্ধ। ● ক্রম যে কোন বাস্তব সংখ্যা, ভগ্নাংশ বা পূর্ণ, এমনকি শূন্য হতে পারে। ● বিক্রিয়া-কৌশল জানা থাকে বাধ্যতামূলক নয়। | <ul style="list-style-type: none"> ● বিক্রিয়ার আণবিকতা কথাটি সঠিক অর্থে হয়না। বিক্রিয়ার কোন প্রস্তাবিত ধাপে যে কয়টি বিকারক অণু উপস্থিত তা ঐ প্রস্তাবিত ধাপের আণবিকতা। একক ধাপে সম্পন্ন বিক্রিয়ার আণবিকতা হল ঐ ধাপটির আণবিকতা। ● আণবিকতা তত্বলব্ধ। ● আণবিকতা সর্বদা ধনাত্মক পূর্ণ সংখ্যা হবে। ● বিক্রিয়া-কৌশল সম্পর্কিত। |

7A.8 এক-ক্রম বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব :

মনে করি $A \rightarrow B$ বিক্রিয়াটি এক-ক্রম। সংজ্ঞানুযায়ী,

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \text{ যেখানে } k\text{-হার ধ্রুবক।}$$

$$\text{বা } -\frac{dC_A}{C_A} = k \cdot dt$$

'A' এর প্রারম্ভিক, $t = 0$ সময়ের গাঢ়ত্ব $C_{A,0}$ এবং t সময়ের গাঢ়ত্ব $C_{A,t}$ হলে

সমাকলন করে,

$$-\int_{C_{A,0}}^{C_{A,t}} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt$$

$$\text{বা } \boxed{\ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} = kt} \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{বা } C_{A,t} = C_{A,0} \cdot e^{-kt} \dots\dots\dots (4)$$

এই সমীকরণটিকে সাধারণ লগারিদম ঘটিত রূপে পরিবর্তিত করলে পাওয়া যায় —

$$\log \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} = \frac{k}{2.303} t \dots\dots\dots (5)$$

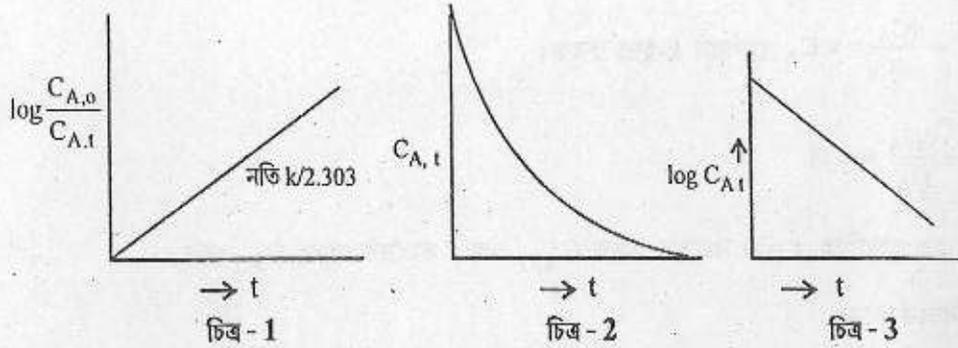
$$\text{বা } \frac{2.303}{t} \log \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} = k \dots\dots\dots (6)$$

সমীকরণ (5) অনুযায়ী $\log \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}}$ কে t এর সাপেক্ষে লেখচিত্রে আঁকা হলে একটি মূলবিন্দুগামী সরল

রেখা পাওয়া যাবে যার নতি $\frac{k}{2.303}$ (চিত্র 1)

সমীকরণ অনুশীলনী $C_{A,t}$ কে t -এর সাপেক্ষে আঁকা হলে একটি সূচক লেখ (exponential curve) পাওয়া যায়। (চিত্র 2)

সমীকরণ (6) কে লেখা যায় $\log C_{A,t} = \log C_{A,0} - \frac{k}{2.303} t$ ভাবে। তাহলে $\log C_{A,t}$ কে t এর সাপেক্ষে আঁকা হলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাবে যার নতির মান $k/2.303$ । (চিত্র-3)



(i) চিত্র 2 একটি অসীম পথ (asymptotic) লেখ। তাই $C_{A,t} \infty$ সময়ে শূন্য হবে। বিক্রিয়াটি অসীম সময়ে সম্পূর্ণ হবে। এই অসীম সময় বিভিন্ন বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিভিন্ন। যেমন মিথাইল অ্যাসিটেটের হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডে আর্দ্র বিশ্লেষণ বিক্রিয়া ঘরের তাপমাত্রায় প্রায় 28 ঘণ্টায় সম্পূর্ণ হয়। একই বিক্রিয়া $\sim 60^\circ\text{C}$ তাপমাত্রায় 45-মিনিট হতে 1 ঘণ্টায় সম্পন্ন হয়।

(ii) বিকারকের প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব a এবং t সময়ে x পরিমাণে বিক্রিয়া করেছে ধরে নিলে

$$C_{A,0} = a \quad C_{A,t} = a - x \text{ লেখা সম্ভব। সেক্ষেত্রে}$$

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} t \dots \dots \dots (7)$$

উদাহরণ : দ্রবণে (ক) FeCl_3 এর উপস্থিতিতে H_2O_2 এর বিয়োজন (খ) KI এর উপস্থিতিতে H_2O_2 -র বিয়োজন (গ) চিনির দ্রবণের আম্লিক আর্দ্রবিশ্লেষণ যা Inversion বিক্রিয়া বলে পরিচিত, (ঘ) এস্টার দ্রবণের আম্লিক আর্দ্রবিশ্লেষণ — এরা এক ক্রম বিক্রিয়ার উদাহরণ। গ্যাসীয় অবস্থায় N_2O_5 এর বিয়োজন বিক্রিয়া এক-ক্রম।

অর্ধ আয়ুষ্কাল : যে সময়ে কোন বিক্রিয়া অর্ধেক সম্পন্ন হয়, আরও নির্দিষ্টভাবে বিকারকের গাঢ়ত্ব তার প্রারম্ভিক মানের অর্ধেক হয়ে যায়, সেই সময়কে বিক্রিয়াটির অর্ধ আয়ুষ্কালে বলে।

অর্ধ আয়ুষ্কাল $t_{1/2}$ হলে এই সময়ে $a - x = a/2$ হবে।

$$(7) \text{ নং সমীকরণ হতে পাই } \log \frac{a}{a/2} = \frac{k}{2.303} t_{1/2}$$

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

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

- (a) এক-ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধ আয়ুষ্কাল গাঢ়ত্ব নির্ভর নয়। এর ফলে $t_{1/2}$ বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে সুনির্দিষ্ট
- (b) কোন বিক্রিয়ায় 5 মোল বিকারক 2.5 মোল হতে যদি 10 মিনিট প্রয়োজন হয় তবে ঐ বিক্রিয়ায় 0.5 মোল বিকারক 0.25 মোল হবার জন্যও 10 মিনিট প্রয়োজন হবে।
- (c) অর্ধ আয়ুষ্কাল গাঢ়ত্ব নিরপেক্ষ-এ শর্তে এক ক্রম বিক্রিয়া সনাক্ত করা সম্ভব।

7A.9 কিছু এক ক্রম বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার নির্ণয়ের পদ্ধতি :

(ক) FeCl_3 এর সাহায্যে H_2O_2 র বিয়োজন : বিক্রিয়ার ক্রম - এক, হার সমীকরণ (7) হতে পাই,

$$\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} t \quad \text{বা} \quad \log \frac{V_0}{V_t} = \frac{k}{2.303} t$$

যেখানে V_0 = 'শূন্য সময়ে', H_2O_2 দ্রবণের নির্দিষ্ট আয়তন (ধরি 10cc) কে সম্পূর্ণ বিক্রিয়া করাবার জন্য প্রয়োজনীয় KMnO_4 দ্রবণের পরিমাণ। এবং V_t = 't' সময়ে 10cc H_2O_2 টাইট্রেশনে প্রয়োজনীয় KMnO_4 এর আয়তন।

বিক্রিয়া সম্পাদন : H_2O_2 এর 1-আয়তন দ্রবণের 90cc র সাথে 10cc 1% FeCl_3 দ্রবণ মেশানো হয়। এবার দ্রবণ হতে বিভিন্ন নির্দিষ্ট সময়ে 10cc করে নমুনা পৃথক করে হিম-শীতল জলে যোগ করে ঐ নমুনাটি KMnO_4 এর $\frac{N}{20}$ দ্রবণের সাপেক্ষে টাইট্রেট করা হয়। KMnO_4 এর আয়তন V_t বিভিন্ন সময়ে নথিভুক্ত করা হয়।

- $\log \frac{V_0}{V_t}$ কে t এর সাপেক্ষে লেখ চিত্রে স্থাপন করলে, মূলবিন্দুগামী যে সরলরেখা পাই, তার নতি হতে k-র মান পাওয়া যায়।
- বিক্রিয়াটি বিভিন্ন গাঢ়ত্বের FeCl_3 দ্রবণের সাহায্যে করা হলে k-র মান পৃথক হয়। কিন্তু প্রাপ্ত k-সমূহের অনুপাত FeCl_3 দ্রবণের গাঢ়ত্বের অনুপাতের সমান হয়না।
- উপরের তথ্য প্রমাণ করে বিক্রিয়াটি FeCl_3 অনুঘটিত কিন্তু অসমসত্ত্ব বিক্রিয়া।

(খ) এস্টারের আর্দ্র বিশ্লেষণ :

90cc 1(N) HCl এর সাথে 10cc বিশুদ্ধ এস্টার মেশানো হয়। বিভিন্ন সময়ে 10cc করে নমুনা সংগ্রহ করে হিম-শীতল জলে স্থাপন করে, ~ (N) গাঢ়ত্বের NaOH দ্রবণের সাপেক্ষে টাইট্রেট করে NaOH এর প্রয়োজনীয় আয়তন V নথিভুক্ত করা হয়। এছাড়া 10cc নমুনা 45 মিনিট ধরে প্রায় 60°C এ জলগাহে উত্তপ্ত করে (শীতক সহ), বিক্রিয়াটি সম্পূর্ণ করে, ঐ নমুনার জন্য প্রয়োজনীয় NaOH এর আয়তন (V_{∞}) মাপা হয়।

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

$\log \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_t}$ কে t এর সাপেক্ষে লেখ চিত্রে স্থাপন করে যে সরলরেখা পাওয়া যায় তার নতি হতে k পাওয়া যাবে

HCl এর গাঢ়ত্ব পাশ্টে দিলে k সমানুপাতে পরিবর্তিত হয়। যা প্রমাণ করে যে বিক্রিয়াটি অপূর্ণাঙ্গ এবং সমসত্ত্ব।

7A.10 দ্বিতীয়-ক্রম বিক্রিয়ার গতিতত্ত্ব : একই বিকারকের সাপেক্ষে দ্বি-ক্রম

মনেকরি $A \rightarrow B$ বিক্রিয়াটি দ্বি-ক্রম।

$$\text{অতএব } -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^2$$

$$\text{বা } -\frac{dC_A}{C_A^2} = k \cdot dt$$

$$\text{সমাকলন করে } \int_{C_{A,0}}^{C_{A,t}} -\frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^t dt$$

$$\text{বা } \boxed{\frac{1}{C_{A,t}} - \frac{1}{C_{A,0}} = k \cdot t} \dots\dots\dots(9)$$

$C_{A,0} = a$ এবং $C_{A,t} = a - x$ বসালে পাই

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

$$\text{বা } \boxed{\frac{x}{a(a-x)} = kt} \dots\dots\dots(10)$$

এই ধরনের বিক্রিয়ায় $\frac{1}{C_{A,t}}$ কে t এর সাপেক্ষে বা $\frac{x}{a(a-x)}$ কে t এর সাপেক্ষে লেখচিত্রে স্থাপন করে মূল বিন্দুগামী সরলরেখা পাওয়া যাবে যার নতি বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক k

অর্ধ আয়ুষ্কাল : বিক্রিয়াটির অর্ধ আয়ুষ্কাল $t_{1/2} = \frac{a}{a \cdot \frac{1}{2} k} [(10) \text{ হতে পাই}]$

বা $t_{1/2} = \frac{1}{aK} \dots \dots \dots (11)$

দ্বি-ক্রম, এই ধরনের বিক্রিয়ার অর্ধ আয়ুষ্কাল গাঢ়ত্বের ব্যাস্তানুপাতি।

দু'টি পৃথক বিকারক এর সাপেক্ষে দ্বি-ক্রম

ধরি $A + B \rightarrow P$ বিক্রিয়াটি A এবং B উভয়ের সাপেক্ষে পৃথক পৃথক ভাবে এক-ক্রম এবং মোট দ্বি-ক্রম।

A এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব a , B এর প্রারম্ভিক গাঢ়ত্ব b

t সময়ে A এর গাঢ়ত্ব $a - x$, B এর গাঢ়ত্ব $b - x$ এবং P এর গাঢ়ত্ব x হলে

$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$ হবে ঐ বিক্রিয়ার হার সমীকরণ। $\dots \dots \dots (12)$

এক্ষেত্রে যদি $a = b$ নেওয়া হয় তবে $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \dots \dots \dots (13)$

এবং এর সমাধান হবে $\frac{x}{a(a-x)} = kt$ যা প্রকৃত পক্ষে সমীকরণ (10)।

$a \neq b$ হলে

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

বা $\left[-\frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{dx}{a-x} + \frac{1}{a-b} \int_0^x \frac{dx}{b-x} \right] = K \int_0^t dt$

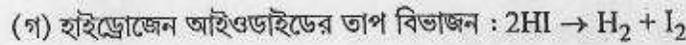
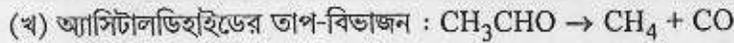
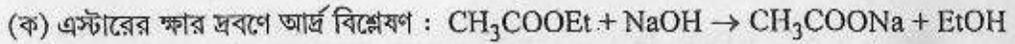
$$\text{বা } \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)]_0^x = k.t$$

$$\text{বা } \frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln a - \ln(b-x) + \ln b] = kt$$

$$\text{বা } \frac{1}{a-b} \left[\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = kt \dots \dots \dots (14)$$

এক্ষেত্রে $\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ কে t এর সাপেক্ষে লেখতে স্থাপন করলে মূল বিন্দুগামী k -নতিসম্পন্ন সরলরেখা পাওয়া যাবে।

উদাহরণ :



প্রশ্ন : দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ায় দুটি পৃথক বিকারক পৃথক গাড়িতে ব্যবহার করা হলে এবং বিক্রিয়াটি উভয় বিকারকের সাপেক্ষে পৃথক ভাবে একক্রম হলে, তার হার সমীকরণের চূড়ান্ত রূপ সমীকরণ (14) হতে পাই। এই বিক্রিয়ার অর্ধ আয়ুষ্কাল কত?

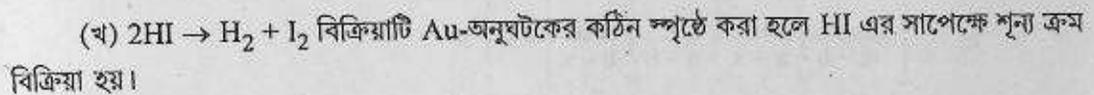
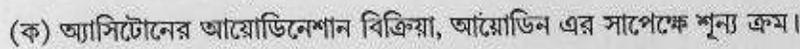
উত্তর : যেহেতু $a \neq b$, তাই যে সময়ে $x = a/2$ হবে, সেই একই সময়ে

$x = b/2$ হওয়া সম্ভব নয়। তাই এক্ষেত্রে বিক্রিয়াটির অর্ধ আয়ুষ্কাল অর্থহীন।

7A.11 শূন্য-ক্রম বিক্রিয়া

সাধারণত সমসত্ত্ব কোন বিক্রিয়া মোট শূন্য ক্রম হওয়া সম্ভব নয়। কোন নির্দিষ্ট বিকারকের সাপেক্ষে শূন্য ক্রম বিক্রিয়া পাওয়া যায়।

উদাহরণ :



(i) শূন্যক্রম বিক্রিয়া আবশ্যিকভাবে একাধিক ধাপে সম্পন্ন হবে।

(ii) এই প্রস্তাবিত ধাপগুলির যেটিতে বিকারকটি উপস্থিত তা অত্যন্ত দ্রুতগতিসম্পন্ন ধাপ হবে।

গাণিতিক রূপ : এই বিক্রিয়ার হার $R = k[A]^n$, k এবং n নির্ণয় করা হবে।

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = k \text{ যেখানে } A \text{ হল বিকারকটি।}$$

সমাকলনে পাই $-\int_a^{a-x} dC_A = k \int_0^t dt$ [যেখানে a প্রারম্ভিক মোল সংখ্যা এবং $a-x$ t সময়ে মোল সংখ্যা]

$$\text{বা } [x = kt] \dots\dots\dots(15)$$

X কে t এর সাপেক্ষে আঁকলে মূল বিন্দুগামী k নতির সরল রেখা পাওয়া যাবে।

$$\bullet \text{ অর্ধ আয়ুষ্কাল : } t_{1/2} = \frac{a}{2k} \left[\text{এক্ষেত্রে } X = \frac{a}{2} \right] \dots\dots\dots(16)$$
$$= \frac{a}{2k}$$

অর্ধ আয়ুষ্কাল প্রারম্ভিক মোল সংখ্যার সমানুপাতিক।

• সমাপ্তি কাল : সমাপ্তি কালে (t_{comp}) $X = a$ হবে

$$t_{\text{comp}} = \frac{a}{k} = 2 \times t_{1/2} \dots\dots\dots(17)$$

অর্ধ আয়ুষ্কালের দ্বিগুণ সময়ে বিক্রিয়াটি সমাপ্ত হবে। যেহেতু a এবং k উভয়েই সসীম t_{comp} সসীম হবে।

• বিক্রিয়ার হার কেবল মাত্র k -নির্ভর। আমরা পরবর্তীতে দেখি, k তাপমাত্রা ও বিক্রিয়ার উত্তেজক শক্তি নির্ভর। তাই বিক্রিয়ার হার T ও E_a র ওপর নির্ভরশীল।

7A.12 বিক্রিয়ার ক্রম নির্ণয়ের পদ্ধতি (Methods for the Determination of the Order of a Reaction):

(ক) বিক্রিয়া ক্রমের সমীকরণ সাহায্যে : এই পদ্ধতিতে যে বিক্রিয়াটির ক্রম নির্ণয় করা প্রয়োজন, তার একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ বিক্রিয়ক (a) নিয়ে সময়ের সাথে কতটা পরিবর্তন (x) হয় তা পরীক্ষা করে বার করা হয়। অর্থাৎ বিভিন্ন সময়ে (a - x) স্থির করা হয়। এই পরীক্ষালব্ধ ফলগুলি অর্থাৎ a এবং (a - x) এর মান বিভিন্ন ক্রমের বিক্রিয়ার গতি ধ্রুবকের সমীকরণগুলিতে প্রয়োগ করা হয়। যে সমীকরণটির ব্যবহারে আপেক্ষিক বিক্রিয়া হার k এর ধ্রুবক মান পাওয়া যায় সেটাই বিক্রিয়ার ক্রম নির্দেশ করবে।

(খ) লেখচিত্র ভিত্তিক পদ্ধতি (Graphical method) : সময়ের সঙ্গে গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের কোনো অপেক্ষক (function) আলেদিত করেও ক্রমের নির্দেশ পাওয়া যায়।

প্রথম ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে t এর মান বৃদ্ধির সঙ্গে $\log C$ এর মান সরলরৈখিক ভাবে হ্রাস পায়। $1/C$ বনাম t আলেদিত করলে যদি সরলরেখা দেখা যায় তবে বিক্রিয়াটি দ্বিতীয় ক্রমের। আর $1/C^2$ বনাম t এর লেখটি যদি সরলরেখা হয় তবে সেটা তৃতীয় ক্রম নির্দেশ করে।

(গ) অর্ধজীবন নির্ণয় পদ্ধতি (half-life method) : এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ক্ষেত্রে মোট বিক্রিয়ার অর্ধাংশ নিষ্পন্ন হবার জন্য প্রয়োজনীয় সময় ($t_{1/2}$), অর্থাৎ বিক্রিয়ার অর্ধজীবন মাপা হয়। এক-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে এই “অর্ধ-বিয়োজন কাল” ধ্রুবক হবে, দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $t_{1/2}$ প্রাথমিক গাঢ়ত্বের ব্যস্তানুপাতিক হবে। ত্রি-ক্রম বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে $t_{1/2}$ প্রাথমিক গাঢ়ত্বের বর্গের ব্যস্তানুপাতিক হবে ইত্যাদি।

(ঘ) অসওয়াল্ডের পৃথকীকরণ প্রণালী (Ostwald's Isolation method) :

ধরা যাক, $xA + yB \rightarrow P$ একটি বিক্রিয়া, এবং বিক্রিয়াটির হার সমীকরণ হলো $R = k.C_A^\alpha . C_B^\beta$ । অতএব বিক্রিয়াটির ক্রম হবে $(\alpha + \beta)$! সুতরাং α and β জানলে বিক্রিয়ার ক্রম জানা যাবে।

প্রথমতঃ অতিরিক্ত B-এর সান্নিধ্যে অপেক্ষাকৃত যথেষ্ট কম A-এর গাঢ়ত্বে বিক্রিয়ার গতি নির্ণয় করতে হবে। এক্ষেত্রে হার $= kC_A^\alpha C_B^\beta \approx k'C_A^\alpha$ [$\because C_B^\beta$ প্রায় অপরিবর্তিত থাকে]

এই সমীকরণের α , পূর্বোক্ত তিনটি উপায়ের যে কোনভাবে বার করতে পারা যাবে। এরপর A-এর পরিমাণ অত্যধিক বাড়িয়ে দিয়ে যথেষ্ট কম গাঢ়ত্বে B নিতে হবে। তখন বিক্রিয়ার হার হবে, $R = kC_A^\alpha C_B^\beta \approx k''C_B^\beta$ কারণ C_A^α প্রায় অপরিবর্তিত থাকে। এখন উপরোক্ত যে কোনো পদ্ধতিতে এই সমীকরণের β নির্ণয় করা সম্ভব। এইভাবে পৃথকভাবে α এবং β -র মান বার করে বিক্রিয়াটির ক্রম নির্ণয় করা সম্ভব।

7A.13 তাপমাত্রার সাথে হার ধ্রুবকের পরিবর্তন :

সাধারণভাবে তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি পায়। আয়নিক দ্রবণে এস্টারের আর্দ্র বিশ্লেষণ বিক্রিয়াটি সাধারণ ঘরের তাপমাত্রায় মধ্যম গতি সম্পন্ন হয় এবং প্রায় ২৪ ঘন্টায় (overnight) সমাপ্ত হয়। 60°C এর কাছাকাছি তাপমাত্রায় ~ 45 মিনিট উত্তপ্ত করলে বিক্রিয়াটি সমাপ্ত হয়। আবার বরফজলে ($\sim 0^\circ\text{C}$ তাপমাত্রায়) বিক্রিয়াটি প্রায় বন্ধ হয়ে যায়। সাধারণতঃ প্রতি 10° তাপমাত্রা বৃদ্ধি বিক্রিয়ার হার দু থেকে তিনগুণ হয়ে যায় [10°C উষ্ণতা বাড়াতে বিক্রিয়ার হার যে অনুপাতে বাড়ে তাকে বলা হয় বিক্রিয়ার উষ্ণতা গুণাঙ্ক (temperature coefficient)]। হুড (HOOD) প্রথমে পরীক্ষালব্ধ তথ্য হতে দেখান যে হার ধ্রুবকের তাপমাত্রার সাথে পরিবর্তনের সমীকরণ

$$I_n k = A - B/T \text{ যেখানে } A \text{ ও } B \text{ ধ্রুবক, ধরনের।}$$

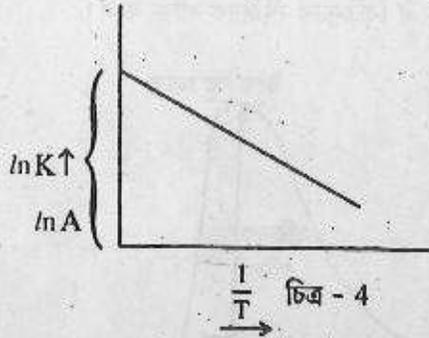
আরহেনিয়াস, ভ্যান্ট হফের সাম্য ধ্রুবকের তাপমাত্রার সাথে পরিবর্তনের সমীকরণ হতে, হার ধ্রুবকের তাপমাত্রার সাথে পরিবর্তনের যে সমীকরণ স্থাপনা করেন তা হল

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \dots\dots\dots (18)$$

যেখানে k = বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক, A কে বলা হয় কম্পন উৎপাদক (Frequency factor) এবং একটি ধ্রুবক। E অপর একটি ধ্রুবক যাকে সক্রিয়তা শক্তি বলে। R সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক, T তাপমাত্রা। সমীকরণ (18) হতে পাই

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (19)$$

বিভিন্ন তাপমাত্রায় বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের মান নির্ণয় করে $\ln k$ কে $\frac{1}{T}$ এর সাপেক্ষে লেখতে স্থাপন করা হলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাবে। এই রেখার ছেদ $\ln A$ আর নতি E/R এর মান। ফলে সমীকরণটি হতে A এবং E সহজেই নির্ণয় করা যায়।



7A.14 কম্পাঙ্ক উৎপাদক (A) (Frequency factor) ও সক্রিয়করণ শক্তি (E) (Energy of Activation):

রাসায়নিক বিক্রিয়ার বিক্রিয়া হার সংক্রান্ত তত্ত্বগুলির মধ্যে একটি তত্ত্ব হল সংঘর্ষ-তত্ত্ব [Collision Theory]। এই তত্ত্ব মতে কোন বিক্রিয়ার প্রারম্ভিক ও মূল ধাপ হল একটি অণু অপর অণুর ওপর তীব্রবেগে আঘাত করে। এই আঘাত করা যেহেতু মূল ধাপ, স্বাভাবিকভাবে বিক্রিয়ার হার বিক্রিয়ায় উপস্থিত অণুগুলির সংঘর্ষ মাত্রার সাথে সমান হবে। গ্যাসের সংঘর্ষ তত্ত্ব হতে এই সংঘর্ষ মাত্রা গণনা করে দেখা গেল এই ধরনের বিক্রিয়ার হার ও সংঘর্ষ মাত্রার মধ্যে পার্থক্য বিশাল। সংঘর্ষ মাত্রা বিক্রিয়ার পরীক্ষালব্ধ হারের প্রায় 10^9 গুণ। সুতরাং সংঘর্ষ একমাত্র কারণ নয়, সংঘর্ষে লিপ্ত প্রত্যেকটি কণা (অণু) বিক্রিয়া করার মত সক্ষমতা অর্জন করেনা। এছাড়া তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে সংঘর্ষ মাত্রার বৃদ্ধি অপেক্ষা বিক্রিয়া হারের বৃদ্ধিও 100 গুণ বেশি। সুতরাং $k = Z$ (সংঘর্ষ মাত্রা) হবেনা। এর সাথে আর কোন রাশি যুক্ত হবে যা এই পার্থক্য ব্যাখ্যা করতে পারে। বোলজম্যানের বিন্যাস সূত্র (Boltzmann distribution law) হতে আমরা জানি কোন একটি আণবিক

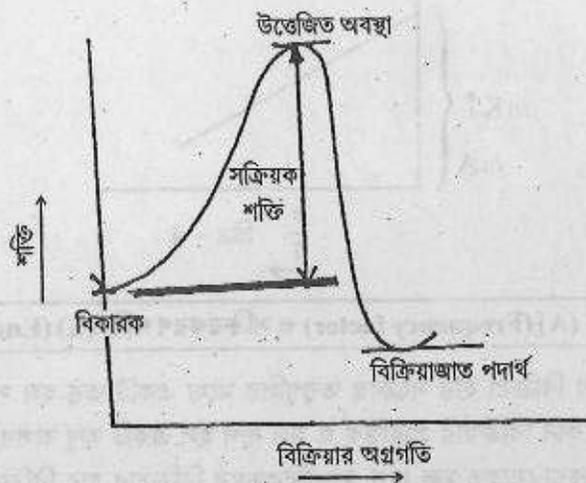
সংগ্রহে মোট N সংখ্যক অণু থাকলে, ঐ সংগ্রহের যে সংখ্যক অণু (n^*) কোন নির্দিষ্ট শক্তি (ϵ^*) প্রাপ্ত হবে তা হল

$$n^* = \frac{N}{q} \cdot e^{-\epsilon^*/k_B T}$$

যেখানে q = সিস্টেম-নির্ভর ধ্রুবক ; k_B = বোলজম্যানের ধ্রুবক।

এ প্রসঙ্গে আরহেনিয়াস সিদ্ধান্ত করলেন যে, যে সমস্ত অণু সংঘর্ষে লিপ্ত হয় তাদের সকলেই বিক্রিয়ার উপযুক্ত হয় না। এদের একটি ভগ্নাংশ, যা কোন নির্দিষ্ট শক্তি E আহরণ করতে সক্ষম হয়, কেবল মাত্র তারাই বিক্রিয়া করে। স্বাভাবিক ভাবে এই সংখ্যাটি $Z \cdot e^{-E/k_B T}$ হবে। সেক্ষেত্রে বিক্রিয়ার হার $k = Z \cdot e^{-E/k_B T}$ বা $k = Z \cdot e^{-E/kT}$ (t = এক অণুর শক্তি, E = এক মোলের শক্তি) এই সমীকরণটি সমীকরণ (18) র সঙ্গে এক। $A = Z$ তাহি A কে কম্পন উৎপাদক বা সংঘর্ষ মাত্রা এবং E হল সেই শক্তি যা অর্জন করলে কেবলমাত্র বিকারক সংঘর্ষ করার পর বিক্রিয়া করার অবস্থায় পৌঁছায়। E তাই সক্রিয়করণ শক্তি (Energy of Activation)।

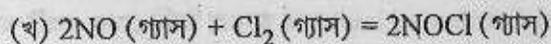
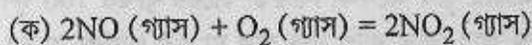
সক্রিয়করণ শক্তির সংজ্ঞা : কোন বিক্রিয়ার বিকারক অণুগুলি যে ন্যূনতম শক্তি অর্জন করলে বিক্রিয়া করার উপযোগী হয় তাকে ঐ বিক্রিয়ার সক্রিয়ক শক্তি বলে।



চিত্র : 5

কিছু ব্যতিক্রম : তৃতীয়-ক্রম বিক্রিয়া : কিছু ব্যতিক্রমী বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে তাপমাত্রা

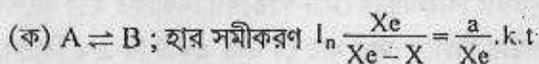
বৃদ্ধিতে বিক্রিয়ার হার হ্রাস পায় যেমন :



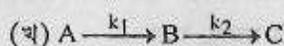
- এই বিক্রিয়াগুলি একাধিক ধাপে সম্পন্ন হয় যার একটি ধাপ তাপমোচী এবং সাম্যে উপনীত হয়।
- বিক্রিয়াগুলি ত্রি-ক্রম। কিন্তু ত্রি-আনবিক (আনবিকতা তিন) হয়না।

7A.15 যুগপৎ বিক্রিয়া (Simultaneous Reactions) :

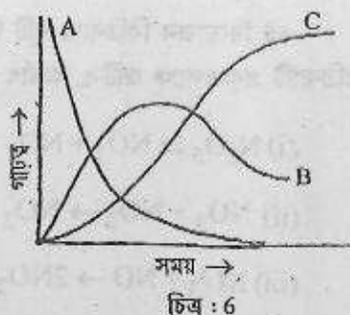
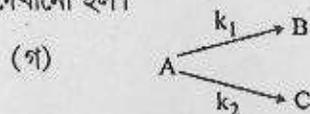
রাসায়নিক বিক্রিয়ায় কিছুক্ষেত্রে একই বিকারক বিভিন্ন প্রক্রিয়ায় বিক্রিয়া করে বিভিন্ন বিক্রিয়াজাতদের অথবা বিক্রিয়াজাত পদার্থ পুনরায় বিকারক উৎপন্ন করে বা বিক্রিয়াজাত পদার্থ আবার বিক্রিয়া করে নতুন পদার্থ উৎপন্ন করে। এরা যুগপৎ বিক্রিয়া। যুগপৎ বিক্রিয়া তিন রকমের হয়ে থাকে — (ক) বিপরীতমুখী বিক্রিয়া (opposing reactions), (খ) ক্রমাবয়ী (বা শৃঙ্খল) বিক্রিয়া (consecutive reactions) এবং (গ) সমান্তরাল বা পার্শ্ব বিক্রিয়া (side reactions)



যেখানে Xe = সাম্যাবস্থায় B র মোল সংখ্যা; X যে কোন সময় t তে B র মোল সংখ্যা; a, A র প্রারম্ভিক মোল সংখ্যা।



সময়ের সাপেক্ষে A, B এবং C এর গাঢ়ত্ব পরিবর্তন চিত্র 6 এ দেখানো হল।



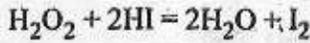
যে কোন মুহূর্তে $\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$; $C_{A,t} = C_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$

7A.16 জটিল বিক্রিয়া (Complex Reaction) :

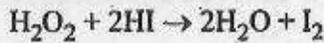
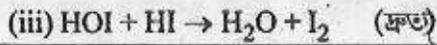
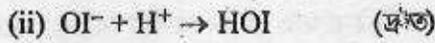
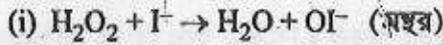
কিছু কিছু বিক্রিয়া আছে যেগুলো সরাসরি ঘটে না। কয়েকটি বিভিন্ন স্তরে বা ধাপে সম্পন্ন হয়। এগুলিকে জটিল বিক্রিয়া বলে। সব ধাপের বিক্রিয়ার বেগ সমান নয়। কোন ধাপ দ্রুত ঘটে আবার কোন ধাপের গতি শ্লথ। এই সকল বিক্রিয়ায় যে ধাপের বিক্রিয়ার হার সবচেয়ে কম, তার দ্বারাই বিক্রিয়ার মোট গতিবেগ নির্ধারিত হয়। প্রত্যেক ধাপকে মৌলিক বিক্রিয়া বলা হয় ও ধাপ সমষ্টিকে অন্তর্ধাপ বা বিক্রিয়া কৌশল (Mechanism) বলা হয়। কোন নির্দিষ্ট জটিল বিক্রিয়ার অন্তর্ধাপ নির্ণয় করাই রাসায়নিক গতিবিদ্যার মূল উদ্দেশ্য।

দু-একটি জটিল বিক্রিয়ার উদাহরণ দেয়া হল,

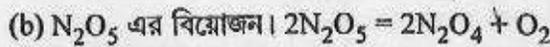
(a) HI অ্যাসিডের H_2O_2 দ্বারা জারণ।



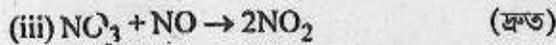
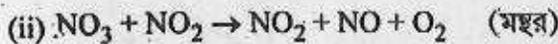
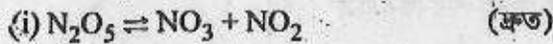
এই বিক্রিয়াতে তিনটি অণুর দরকার হলেও দেখা গিয়েছে এটি একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া। এই বিক্রিয়াটি নিম্নোক্ত তিনটি পর্যায়ে ঘটে থাকে।



(ii) এবং (iii) পর্যায় দুটির গতি দ্রুত। সুতরাং বিক্রিয়াটির মোট গতিবেগ নির্ধারিত হবে অপেক্ষাকৃত মহুর গতি সম্পন্ন (i) পর্যায়ের সমীকরণ দ্বারা। গভীর বিচারে দেখা যায় যে এটি একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া।



এই বিয়োজন বিক্রিয়ায় দুটি অণুর দরকার হলেও দেখা গিয়েছে এটি একটি এক-ক্রম বিক্রিয়া। এই বিক্রিয়াটি প্রকৃতপক্ষে জটিল, অর্থাৎ একাধিক পর্যায়ক্রমিক বিক্রিয়ার মোট সমষ্টি, যথা —



গভীর বিচারে দেখা যায় যে, মোট বিক্রিয়াটি N_2O_5 এর আপেক্ষিক এক-ক্রম।

7A.17 গাণিতিক উদাহরণ :

সমস্যা : একটি বিক্রিয়ার 0.5 মোল বিকারক 0.25 মোল হতে 15 মিনিট এবং 0.4 মোল থেকে 0.1 মোল হতে 30 মিনিট সময় নেয়। বিক্রিয়ার ক্রম কত? হার-ধ্রুবক কত?

সমাধান : বিকারক 0.5 মোল হতে 0.25 হবার জন্য 15 মিনিট সময় নেয়। অতএব অর্ধ আয়ুষ্কাল 15 মিনিট। আবার 0.4 মোল হতে 0.2 হবার জন্য 15 মিনিট এবং পরবর্তীতে 0.2 মোল হতে 0.1 মোল হবার জন্য আরও 15 মিনিট মোট 30 মিনিট নিয়েছে দ্বিতীয় ক্ষেত্রে। তাই বিক্রিয়ার অর্ধ আয়ুষ্কাল গাঢ়-নিরপেক্ষ। বিক্রিয়াটি এক-ক্রম।

$$\text{হার-ধ্রুবক } k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{15 \text{ মিনিট}} = 0.0462 \text{ (মিনিট)}^{-1}$$

সমস্যা 2 : একটি বিক্রিয়ার 50% সমাপ্ত হতে সময় লাগে 200 সেকেন্ড। বিক্রিয়াটি এক ক্রম হলে 60% সমাপ্ত হতে কত সময় লাগবে? কখন 0.5% বিকারক অবিকৃত থাকবে?

সমাধান : এক-ক্রম বিক্রিয়ার 50% সমাপ্ত কাল $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ যেখানে k হার ধ্রুবক।

$$\therefore k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{200} = 3.465 \times 10^{-3} \text{ (সেকেন্ড)}^{-1}$$

আবার $\log \frac{a}{a-x} = \frac{k}{2.303} t$ যেখানে a = প্রারম্ভিক মোল সংখ্যা

$a-x = t$ সময়ে মোল সংখ্যা

60% সমাপ্ত হলে $a-x = 40\% a = 0.4a$ হবে।

$$\therefore \log \frac{a}{0.4a} = \frac{3.465 \times 10^{-3}}{2.303} \text{ সেকেন্ড}^{-1} \times t$$

$$\text{বা } t = \frac{2.303}{3.465 \times 10^{-3}} \log 2.5 \text{ সেকেন্ড} = 264.5 \text{ সেকেন্ড}$$

$a-x = 0.005a$ হলে ($\because a-x = 0.5\% a$)

$$\log \frac{a}{0.005a} = \frac{3.465 \times 10^{-3}}{2.303} \text{ (সেকেন্ড)}^{-1} \times t$$

$$\text{বা } t = \frac{2.303}{3.465 \times 10^{-3}} \times \log 200 \text{ (সেকেন্ড)} = 1529.4 \text{ সেকেন্ড}$$

সমস্যা 3 : একটি বিক্রিয়ার অর্ধ আয়ুষ্কাল ও সমাপ্তি কাল দেওয়া হল। বিক্রিয়াটির ক্রম 3 হার ধ্রুবক নির্ণয় করুন।

| বিকারক গাঢ়ত্ব | অর্ধ আয়ুষ্কাল | সমাপ্তি কাল |
|----------------|----------------|-------------|
| 0.01 মোল | 20 মিনিট | 40 মিনিট |
| 0.02 মোল | 40 মিনিট | 80 মিনিট |

সমাধান : বিকারক গাঢ়ত্বের ওপর অর্ধ আয়ুষ্কাল ও সমাপ্তিকাল নির্ভরশীল, প্রকৃতপক্ষে সমানুপাতিক

$$\text{কারণ } \frac{(t_{1/2})^I}{(t_{1/2})^{II}} = \frac{(t_{\text{সমাপ্তি}})_I}{(t_{\text{সমাপ্তি}})_{II}} = \frac{(\text{বিকারকগাঢ়ত্ব})_I}{(\text{বিকারকগাঢ়ত্ব})_{II}} \quad \begin{array}{l} I \rightarrow \text{প্রথম পর্যায়ের তথ্য।} \\ II \rightarrow \text{দ্বিতীয় পর্যায়ের তথ্য।} \end{array}$$

- বিক্রিয়ার সমাপ্তি কাল = $2 \times$ অর্ধ আয়ুষ্কাল

অতএব বিক্রিয়াটি শূন্য ক্রম।

$$\text{শূন্য ক্রম বিক্রিয়ার } t_{1/2} = \frac{a}{k} \therefore k = \frac{a}{t_{1/2}} = \frac{0.01 \text{ মোল / লি}}{20 \text{ মিনিট}}$$

$$\text{বা } k = 5 \times 10^{-4} \text{ মোল লি}^{-1} \text{ মিনিট}^{-1}$$

সমস্যা 4 : একটি বিক্রিয়ার হার গাঢ়ত্ব নির্ভর এবং অর্ধ আয়ুষ্কালও গাঢ়ত্ব নির্ভর। বিক্রিয়ার ক্রম কী হবে?

সমাধান : বিক্রিয়ার হার গাঢ়ত্ব নির্ভর তাই বিক্রিয়া শূন্য ক্রম নয়। এর ক্রম শূন্য অপেক্ষা বেশি। বিক্রিয়ার অর্ধ আয়ুষ্কাল গাঢ়ত্ব-নির্ভর তাই এটি এক-ক্রম বিক্রিয়া নয়। সুতরাং বিক্রিয়ার ক্রম দুই বা ততোধিক হবে।

সমস্যা 5 : H_2O_2 কে KI দিয়ে বিয়োজন-এর বিক্রিয়ায় নির্দিষ্ট সময় অন্তর 10cc করে নমুনা বিয়োজন মিশ্রণ তুলে প্রমাণ KMnO_4 দ্রবণের সাপেক্ষে টাইট্রেট করার ফলে নীচের তথ্য পাওয়া গেল।

| | | | | |
|-------------------------------|----|----|------|------|
| সময় (মিনিট) | 0 | 10 | 20 | 30 |
| KMnO_4 এর আয়তন (cc) | 25 | 16 | 10.5 | 7.08 |

দেখান যে বিক্রিয়াটি এক-ক্রম।

সমাধান : এক-ক্রম বিক্রিয়ার

$$k = \frac{2.307}{t} \log \frac{a}{a-x} \text{ হবে।}$$

এখানে $t = 0$ তে আয়তন $V_0 \propto a$

যে কোন সময় t তে আয়তন $V_t \propto a - x$

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

$t = 10$ মিনিট

$$k = \frac{2.303}{10} \log \frac{25}{16} \text{ (মিনিট)}^{-1}$$

$$= 0.0446 \text{ (মিনিট)}^{-1}$$

t = 20 মিনিটে

$$\therefore k = \frac{2.303}{20 \text{ মিনিট}} \log \frac{25}{10.5} = 0.0434 \text{ (মিনিট)}^{-1}$$

t = 30 মিনিটে

$$k = \frac{2.303}{30 \text{ মিনিট}} \log \frac{25}{7.08} = 0.0421 \text{ (মিনিট)}^{-1}$$

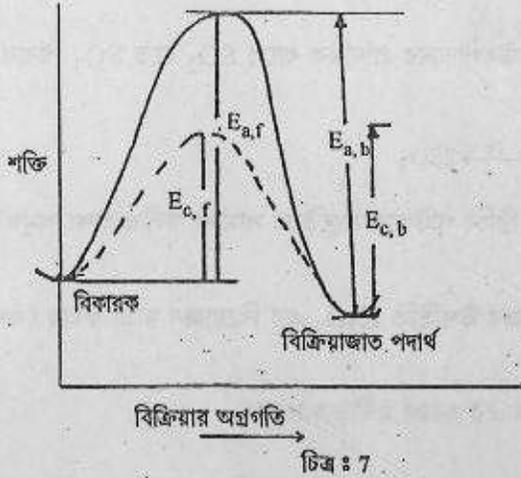
যেহেতু k র মান প্রায় ধ্রুবক বিক্রিয়াটি এক-ক্রম।

7A.18 অনুঘটন ও অনুঘটক :

কিছু বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার সরাসরি অংশ নয় এমন কোনো রাসায়নিক যোগে বিক্রিয়ার হার পরিবর্তন করার প্রক্রিয়াকে অনুঘটন বলে।

অনুঘটক : যে বস্তুর উপস্থিতিতে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার পরিবর্তন সম্ভব এবং যাকে বিক্রিয়া শেষে ন্যূনপক্ষে অপরিবর্তিত পরিমাণে পুনরুদ্ধার করা যায় তাকে অনুঘটক বলে।

অনুঘটক রাসায়নিক বিক্রিয়াকে একটি বিকল্প পথে চালিত করে যার ফলে সক্রিয়করণ শক্তির মান পরিবর্তিত হয় — সাধারণত কমে যায়। এর ফলে বিক্রিয়ার হার বদলে যায় সাধারণত বৃদ্ধি পায়।



$E_{a,f}$ = সক্রিয়করণ শক্তি, সম্মুখ দিকের, অনুঘটকের উপস্থিতি ছাড়া।

$E_{a,b}$ = বিপরীত বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি, অনুঘটক ছাড়া

$E_{c,f}$ = অনুঘটকের উপস্থিতিতে সম্মুখ বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি।

$E_{c,b}$ = অনুঘটকের উপস্থিতিতে বিপরীত বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি।

চিত্র : 7

(i) অনুঘটককে 'বস্তু' হতে হবে। আলোর সাহায্যে সংঘটিত বিক্রিয়াকে আলোক-অনুঘটিত (Photo Catalysed) বলা চলে না। আলোক সংঘটিত (Photo initiated) বলা উচিত।

(ii) অনুঘটক বিক্রিয়া শেষে অপরিবর্তিত "ভরে" পুনরুদ্ধার হতে হবে। অন্যান্য রাসায়নিক গুণাবলী বা ভৌত ধর্ম সামান্য পরিবর্তন হতে পারে।

সামান্য ম্যাঙ্গানীজ ডাই অক্সাইড পটাশিয়াম ক্লোরেটে যোগ করা হলে, পটাশিয়াম ক্লোরেটের বিভাজনে অক্সিজেন উৎপাদন হার বৃদ্ধি করে এবং বিক্রিয়ার শেষে MnO_2 অপরিবর্তিত পরিমাণে ফেরত পাওয়া যায়। তাই MnO_2 -এক্ষেত্রে অনুঘটকের কাজ করবে। কিন্তু একটি বিক্রিয়া চক্রের শেষে যে MnO_2 পুনরুদ্ধার হয় তার কেলাস গঠন, যোগ করা MnO_2 হতে আলাদা। এর ফলে MnO_2 -এর অনুঘটক ধর্ম নষ্ট হয়ে যায়। অর্থাৎ একই MnO_2 একাধিকবার ব্যবহার করা যায় না।

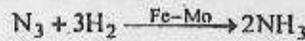
(iii) অনুঘটক সম্মুখ বিক্রিয়াকে যতটা প্রভাবিত করে, বিপরীত বিক্রিয়াকে ঠিক সেই মাত্রায় প্রভাবিত করে। $E_{a,f} - E_{c,f} - E_{a,b} = E_{c,b}$ হবার ফলে সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়ার গতি একই মাত্রায় বৃদ্ধি বা হ্রাস পায়।

(iv) অনুঘটক তাই সাম্য ধ্রুবককে প্রভাবিত করতে পারে না [সাম্য ধ্রুবক $K = \frac{k_f}{k_b}$]।

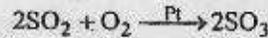
অনুঘটক বিক্রিয়াকে ত্বরান্বিত (বা মন্দীভূত) করে। উৎপাদন মাত্রা পরিবর্তনে অক্ষম।

অনুঘটক ও অনুঘটকের উদাহরণ :

(ক) হেবার পদ্ধতিতে মৌল নাইট্রোজেন ও হাইড্রোজেন সংযোজনে NH_3 উৎপাদনে আয়রন-মলিবডেনাম (প্রোমোটর) অনুঘটক বহুল ব্যবহৃত



(খ) স্পর্শ পদ্ধতিতে সালফিউরিক অ্যাসিড উৎপাদনের প্রাথমিক ধাপে SO_2 হতে SO_3 পাবার জন্য অনুঘটক



(গ) ক্লোরিন এর সঙ্গে কলিচূনের বিক্রিয়ায় ব্লিচিং পাউডার প্রস্তুতিতে সামান্য জলীয় বাষ্প অনুঘটকের কাজ করে।

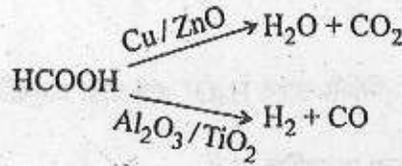
(ঘ) সামান্য H_2SO_4 বা ফসফরিক অ্যাসিডের উপস্থিতি H_2O_2 এর বিয়োজন মাত্রা কমায় (ঋণাত্মক অনুঘটক)

(ঙ) অ্যালকোহলের কয়েকফেঁটা ক্রোরোফর্ম এর জারণ মন্দীভূত করে।

অনুঘটক সম্বন্ধে আরও কিছু তথ্য :

● একটি প্রচলিত ধারণা হল অনুঘটক বিক্রিয়ার গতি পরিবর্তন করে মাত্র কিন্তু বিক্রিয়া শুরু করতে পারে না — (A Catalyst cannot initiate a reaction)। এই তথ্যটি অসম্পূর্ণ। অনুঘটক চলমান বা হওয়া সম্ভব বিক্রিয়ার গতি পরিবর্তন যেমন করে তেমনি কোন কোন ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার সূচনা করে।

● অনুঘটক এর কার্যক্রম নির্দিষ্ট। একটি বিক্রিয়ায় ব্যবহৃত অনুঘটক অপর বিক্রিয়ায় কাজ না করতে পারে। অনুঘটকের পরিবর্তনে বিক্রিয়ার উৎপাদিত পদার্থ পরিবর্তিত হতে পারে।



এই বিক্রিয়া নির্দিষ্টতার ক্ষেত্রে 'এনজাইম' এর উল্লেখ জরুরী। এনজাইম এর অনুঘটকীয় প্রভাব বিক্রিয়ার অণু, তাতে উপস্থিত মূলক বা কার্যকরী মূলক নির্দিষ্ট শুধু তাই নয় স্থান ও অণুটির পারমাণবিক বিন্যাস নির্ভর (Stereo & regiospecific)। অক্সিডেজ এনজাইম শুধু জারণ সম্পন্ন করে।

● সাধারণভাবে তাপমোচী বিক্রিয়ায় অনুঘটকের প্রয়োজন বেশি। তাপমোচী বিক্রিয়ার উৎপাদন মাত্রা তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে হ্রাস পায়। তাই উৎপাদন মাত্রা ভাল পেতে নিম্ন তাপমাত্রায় বিক্রিয়া করানো জরুরী। আবার কম তাপমাত্রায় বিক্রিয়ার গতি কমে যাবে। এই সমস্যার সমাধান একটি মধ্যম (optimum) তাপমাত্রায় বিক্রিয়া সংঘটিত করে অনুঘটকের ব্যবহারে বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি করা হয়।

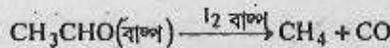
7A.19 অনুঘটন প্রক্রিয়ার বিভাগ

অনুঘটন প্রক্রিয়াকে সাধারণত দুটি প্রধান ভাগে ভাগ করা হয় (ক) সমসত্ত্ব অনুঘটন, (খ) অসমসত্ত্ব অনুঘটন।

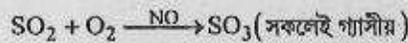
7A.19.1 সমসত্ত্ব অনুঘটন :

এক্ষেত্রে অনুঘটক এবং বিকারক এরা একই ভৌত দশায় থাকবে। গ্যাসীয় অবস্থায় অনুঘটনের কতগুলি উদাহরণ হল :

(ক) আয়োডিন বাষ্প অনুঘটকের উপস্থিতিতে অ্যাসিটালডিহাইড এর বিয়োজন



(খ) NO এর উপস্থিতিতে SO₂ এবং O₂ বিক্রিয়ায় SO₃ তৈরি



তরলে বা দ্রবণে অনুঘটনের সবচেয়ে সাধারণ উদাহরণ হল অ্যাসিড-ক্ষার অনুঘটন। জলে H⁺ এবং OH⁻ এর আবশ্যিক উপস্থিতির কারণে জলীয় দ্রবণে সংঘটিত বেশিরভাগ বিক্রিয়া H⁺ বা OH⁻ দ্বারা

প্রভাবিত হয়। যদিও অ্যাসিড-ক্ষার অনুঘটনের সংজ্ঞায় অ্যাসিড বা ক্ষার বলতে যে কোন সাধারণ বা বিশেষ অ্যাসিড-ক্ষারকে ব্যবহার করা যেতে পারে। এরা জলীয় দ্রবণে H^+ আয়ন বা OH^- আয়নদায়ী (আরহেনিয়াস সংজ্ঞা) বা প্রোটন গ্রাহক বা দাতা (ব্রনস্টেড, Bronsted) অথবা ইলেকট্রন গ্রহীতা বা দাতা (Lewis) হতে পারে।

অ্যাসিড-ক্ষার অনুঘটনে সুনির্দিষ্ট ভাবে H_3O^+ এর দ্বারা অনুঘটিত

- সুনির্দিষ্টভাবে OH^- দ্বারা অনুঘটিত
- যে কোন অ্যাসিড HA প্রভাবিত বা
- যে কোন সাধারণ ক্ষার B প্রভাবিত বিক্রিয়া দেখা যায়।
- কিছু কিছু বিক্রিয়া অ্যাসিড অনুঘটিত ও ক্ষার অনুঘটিত যে কোনটিই হতে পারে।

উদাহরণ

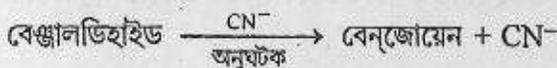
(ক) এস্টারের আর্দ্র বিশ্লেষণ — সুনির্দিষ্ট H_3O^+ বা OH^- অনুঘটিত

(খ) সূত্রোজের আর্দ্র বিশ্লেষণ — সুনির্দিষ্ট H_3O^+ অনুঘটিত

(গ) ফ্রিডেল-ক্রাফট বিক্রিয়া — সাধারণ অ্যাসিড অনুঘটিত $AlCl_3, BF_3, HCl$

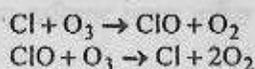
(ঘ) অ্যাসিটোনের আয়োডিনেশান — H_3O^+, HA, OH^-, B সব দিয়ে অনুঘটিত হয়।

বেশ কিছু বিক্রিয়া সমসত্ত্ব অবস্থায় ধাতব ক্যাটায়নে বা তাদের জটিল-যোগ দিয়ে অনুঘটিত হয়। প্রায় ক্ষেত্রেই এগুলি সন্ধিগত মৌলের অনুঘটিত। এছাড়া কিছু আয়ন অনুঘটকের কাজ করে। যেমন —



অনুঘটনের ক্ষতিকারক প্রভাব : STRATOSPHERE (স্ট্রেটোস্ফিয়ারে)-এ ওজনের প্রতিরক্ষা ভুর আমাদের সূর্যের অতিবেগুনী রশ্মির আক্রমণ হতে বাঁচায়। ওজোন এই অতিবেগুনী রশ্মি শোষণ করে। ক্লোরিন ও নাইট্রিক অক্সাইড ওজোনের বিয়োজনে অনুঘটকের কাজ করে এই আন্তরণকে ক্ষতিগ্রস্ত করে পৃথিবীর প্রাণের বিপদ ডেকে আনছে।

স্ট্রেটোস্ফিয়ারে এই ক্লোরিন ও NO মানুষ প্রতিমুহূর্তে যোগ করে নিজের বিপদ বৃদ্ধি করছে।



7A.19.2 অসমসত্ত্ব অনুঘটন :

অসমসত্ত্ব অনুঘটনে অনুঘটক ও বিকারক ভিন্ন ভৌত দশায় থাকে। প্রায় ক্ষেত্রে কঠিন অনুঘটকের সাথে গ্যাসীয় বিকারক। কিছু ক্ষেত্রে তরল বা দ্রবণে উপস্থিত বিকারক এই বিক্রিয়া ঘটায়। প্রায় ক্ষেত্রেই Pd, Pt, Ni, Cu, Fe এর মত ধাতু বা Fe_2O_3 , ZnO এর মতো ধাতব অক্সাইড অনুঘটক ব্যবহৃত হয়।

- ধাতব কঠিন পাত্রে পরমাণুগুলি একত্রে একটি পলিমার আণবিক-পাত আকারে আছে। যার ওপরে রয়েছে একটি সচল ইলেকট্রনের পরিবাহী আস্তরণ। এই ইলেকট্রনিক আস্তরণটি বহিরাগত অন্যদশার অণু বা পরমাণুকে আকর্ষণ করে। কঠিনের একে-কটি কণা গ্যাসীয় বা তরল দশার অণুগুলিকে নিজের দিকে আকর্ষণ করে এবং তাদের অধিশোষণ করে। এর ফলে সচল বিকারকগুলির একটি স্থায়ী ঠিকানা তৈরি হওয়ায় আন্তঃআনবিক সংঘর্ষ সংখ্যা বৃদ্ধি পায়।
- অনেক ক্ষেত্রে ইলেকট্রনীয় আকর্ষণের সাহায্যে বিকারক অণুকে আকর্ষণ কালে অনুঘটকের কঠিন কণাগুলি বিকারক অণুগুলিকে ভেঙ্গে পারমাণবিক বা পরমাণু সদৃশ কণায় রূপান্তর করে বিক্রিয়া সহজ করে দেয়।
- মনে রাখতে হবে কঠিন যত অমসৃণ, কণাগুলি যত সূক্ষ্ম হবে, অনুঘটন ক্ষমতা তত বৃদ্ধি পাবে।
- কিছু ক্ষেত্রে মিশ্র অনুঘটক, ধাতু সংকর একক ধাতু অপেক্ষা অনেকগুণ বেশি সক্রিয় হয়। মিথানলের জারণে Pt অপেক্ষা 10% Rh মেশানো Pt বহুগুণ সক্রিয় বলে দেখা গেছে।*

কিছু উদাহরণ :

(ক) স্পঞ্জের মত নিকেল, যাকে Raney Nickel বলে, অ্যালকিনের হাইড্রোজিনেশনের অত্যন্ত উচ্চমানের অনুঘটক।

(খ) মসৃণ Pt অপেক্ষা Pt-ব্ল্যাক তথা Pt-গুঁড়ো ছড়ানো Pt পাত অনেক শক্তিশালী অনুঘটক।

(গ) দ্রবণে $FeCl_3$ এর উপস্থিতিতে H_2O_2 এর বিয়োজন একই দশায় থাকা সত্ত্বেও অসমসত্ত্ব অনুঘটন বলে প্রমাণিত।

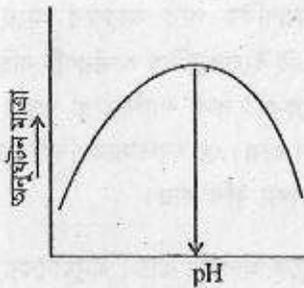
(ঘ) তড়িৎ রাসায়নিক কোষের তড়িৎদ্বার একটি তড়িৎ রাসায়নিক অসমসত্ত্ব অনুঘটকের ব্যবহারিক উদাহরণ।

7A.20 এনজাইম অনুঘটক

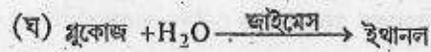
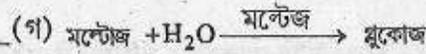
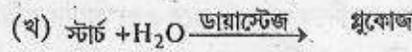
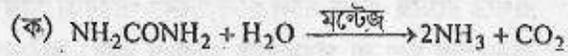
এনজাইম হল জটিল প্রোটিন অণু। এদের গঠন ত্রি-মাত্রিক তলে বিন্যস্ত, মূলত এদের পলি পেপটাইড

* P. K. Guha—Ph. D Thesis, JU 1988

বলা হয়। হাইড্রোজেন বন্ধন এই বৃহদাকার (10 – 100 nm ব্যাস) অণুগুলির গুরুত্বপূর্ণ স্থান দখল করে আছে এবং এদের ধর্মকে পরিচালিত করে। জীবদেহে রাসায়নিক বিক্রিয়ার মূল অনুঘটক এই এনজাইমেরা। এই উৎসেচক তথা এনজাইম এর কার্যকারিতা অন্তত নির্দিষ্ট। দ্রবণের pH এর ওপর উৎসেচকের অনুঘটন কার্যমাত্রা নির্ভরশীল। একটি নির্দিষ্ট pH – এ অনুঘটক ক্রিয়া সর্বাধিক হয়।

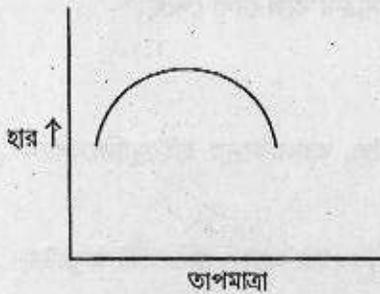


উদাহরণ :



বিশেষত্ব ● সামান্য অনুঘটক বিক্রিয়ার পক্ষে যথেষ্ট।

● তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে অনুঘটকের ক্রিয়া বৃদ্ধি পেয়ে, একটি তাপমাত্রার পর কমে যায়। ঐ তাপমাত্রার ওপরে উৎসেচকটি নষ্ট (denatured) হয়ে যায়।



7A.21 অনুঘটনের তত্ত্ব :

অনুঘটক, সম্পর্কিত বিক্রিয়ার জন্য একটি বিকল্প প্রক্রিয়ার সূত্রপাত করে। বিক্রিয়ার সক্রিয়করণ শক্তি কমিয়ে, বিক্রিয়ার হার বৃদ্ধি করে। এই বিকল্প প্রক্রিয়া নিম্নলিখিতভাবে সংঘটিত হতে পারে।

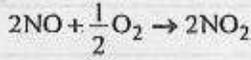
7A.21.1 (ক) অন্তর্বর্তী যৌগ গঠন তত্ত্ব :

এই তত্ত্ব অনুযায়ী দুটি মূল ধাপে বিক্রিয়াটি সম্পন্ন হয়

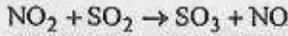
(i) এক বা একাধিক বিকারকের সাথে অনুঘটকের সংযুক্তিতে একটি অন্তর্বর্তী যৌগ গঠিত হয়।

(ii) এই যৌগটি পরবর্তী ধাপে বিয়োজিত হয় অথবা অপর কোন বিকারক অণুর বিক্রিয়ায় বিক্রিয়াজাত পদার্থ তৈরি করে এবং অনুঘটক ফেরৎ দেয়।

যেমন, লোড চেম্বার পদ্ধতিতে সালফিউরিক অ্যাসিড উৎপাদনে, অনুঘটক NO প্রথমে অক্সিজেনের সাথে অন্তর্বর্তী যৌগ নাইট্রোজেন ডাই অক্সাইড তৈরি করে



NO_2 পরবর্তী ধাপে অপর বিকারক SO_2 কে অক্সিজেন দিয়ে NO তে পরিণত হয়



7A.21.1 (খ) অধিশোষণ তত্ত্ব :

অনেক গ্যাসীয় বিক্রিয়া কঠিন অনুঘটকের পৃষ্ঠতলে সংঘটিত হয়। কার্বনের পৃষ্ঠদেশে যোজ্যতার অসম্পূর্ণতার কারণে কিছু সক্রিয় কেন্দ্র থাকে। গ্যাসীয় বিকারক অণুগুলিকে এই সক্রিয় কেন্দ্রে অধিশোষণের মাধ্যমে স্থাপন করার ফলে তাদের স্থান নির্দিষ্ট হয়ে যায়। এবং এই অধিশোষিত বিকারক অণুগুলি অপরাপর অণুর সাথে সংঘর্ষে বিক্রিয়া সম্পন্ন করে। অধিশোষিত অণুগুলি অনুঘটক পৃষ্ঠতলে কিছু “উজ্জীবিত জটিল অণুর” সৃষ্টি করে এবং বিয়োজিত হয়ে বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন করে। শেষ ধাপে বিক্রিয়াজাত পদার্থ পৃষ্ঠতল হতে বি-শোষিত হয়।

নিম্নলিখিত ধাপে প্রক্রিয়াটি সম্পন্ন হয়।

- (i) বিকারক অণুগুলি গ্যাসীয় অবস্থায় চলাচল করবার সময় অনুঘটক পৃষ্ঠের দিকে ব্যাপিত হয়।
- (ii) বিকারক অণুগুলি কঠিন পৃষ্ঠে অধিশোষিত হয়।
- (iii) অধিশোষিত অণুগুলি অপরাপর অণুর (গ্যাসীয় দশায়) সাথে সংঘর্ষে বিক্রিয়া ঘটিয়ে জটিল উজ্জীবিত কণা সৃষ্টি করে।
- (iv) এই জটিল উজ্জীবিত কণা হতে বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয়।
- (v) বিক্রিয়াজাত পদার্থ বিশোষিত হয়ে গ্যাসের মূল অংশে ব্যাপিত হয়।

সাধারণভাবে (iii) নম্বর ধাপটি ধীরগতির এবং হার নির্ণায়ক হয়। কোন কারণে (ii) হার নির্ণায়ক হলে বিক্রিয়ার হার বিকারক নিরপেক্ষ হতে পারে — বিক্রিয়া শূন্য ক্রম হবে।

● অনুঘটক উজ্জীবক (Promoter)। অনুঘটক পৃষ্ঠে সক্রিয় কণার সংখ্যা বৃদ্ধি করে তাই অনুঘটক উজ্জীবিত হয়। ● অনুঘটক বিষ অনুঘটক পৃষ্ঠের সক্রিয় কণাগুলিকে স্থায়ীভাবে দখল করে অনুঘটকের কর্মক্ষমতা নষ্ট করে। ● কঠিন অনুঘটকের ক্রিয়ায় সক্রিয় কণার আকার, সংখ্যা, দূরত্ব প্রত্যেকটি ধর্মের প্রভাব দেখা যায়।

7A.22 স্বতঃ অনুঘটন

কিছু বিক্রিয়ায় বিক্রিয়াজাত যৌগ অনুঘটকের কাজ করে। এই যৌগটিকে স্বতঃ অনুঘটক, প্রক্রিয়াকে স্বতঃ অনুঘটন বলে।

অক্সালেট আয়নের সাথে পটাশিয়াম পারম্যাঙ্গানেটের বিক্রিয়াটি শুরুতে অত্যন্ত মধুর থাকে। বিক্রিয়াটির প্রারম্ভিক অবস্থায় $\sim 60^\circ\text{C}$ এ উত্তপ্ত করে নেওয়া হয়। কয়েক ফোঁটা KMnO_4 যোগ করা হয়ে গেলে বিক্রিয়াটি দ্রুতগতিতে চলতে থাকে।

বলা হয়, বিক্রিয়াজাত Mn^{+2} বিক্রিয়াটির স্বতঃ অনুঘটনের কাজ করে।

7A.23 অনুশীলনী

- (১) কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার 'ক্রম' কাকে বলে? $A + 2B \rightarrow 3C$ বিক্রিয়ার ক্রম কত?
- (২) বিক্রিয়ার ক্রম ও আনবিকতার পার্থক্য কী কী?
- (৩) একটি এক-ক্রম বিক্রিয়ার বিকারক 15 sec এ 20 gm হতে 10 gm, আরও 15 sec এ 10 gm হতে 5 gm, অতঃপর 5 হতে 2.5 gm, 2.5 হতে 1.25 gm এবং 1.25 gm হতে 0.625 gm হয়। বিকারকের পরিমাণের সময় এর সাথে পরিবর্তনের লেখচিত্র আঁকুন। লেখটি কী ধরনের এবং কেন?
- (৪) একটি এক-ক্রম বিক্রিয়ার হার সমীকরণকে সমাধান করে গাঢ়ত্বের সাথে সময়ের সম্পর্ক প্রকাশ করুন। $\log \frac{a}{a-x}$ কে t -এর সাপেক্ষে আঁকলে কোন রাশি পাব? ঐ রাশি হতে বিক্রিয়ার সক্রিয়ক শক্তি কীভাবে নির্ণয় করবেন?
- (৫) একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়ার হার $= k \cdot C^2$ দিয়ে প্রকাশ করা গেলে, এই সমীকরণের সমাধান করে প্রাপ্ত সমীকরণ হতে বিক্রিয়ার অর্ধ আয়ুষ্কাল নির্ণয় করুন।
- (৬) $A + B \rightarrow C$ একটি দ্বি-ক্রম বিক্রিয়া, A এবং B উভয়ের সাপেক্ষে পৃথকভাবে এক-ক্রম। এর হার সমীকরণ সমাধান করে চূড়ান্ত সমীকরণ স্থাপনা করুন। দেখান যে এই বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অর্ধ-

আয়ুষ্কাল হয়না।

- (৭) একটি এক-ক্রম বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের একক কী? দ্বি-ক্রমের ক্ষেত্রে এই একক কী?
- (৮) শূন্য-ক্রম বিক্রিয়ার হার কোন কোন রাশি নির্ভর?
- (৯) একটি বিক্রিয়ার হার ও হার ধ্রুবক সমান। বিক্রিয়াটির অর্ধসমাপ্তি কালের সঙ্গে হার ধ্রুবকের সম্পর্ক কী? বিক্রিয়াটির সম্পূর্ণ হওয়া সম্ভব?
- (১০) $2A \rightarrow C$ বিক্রিয়ার $-\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k C_A$
- (১১) অনুঘটক কাকে বলে? অনুঘটকের মূল কাজ কী? অনুঘটক কীভাবে কাজ করে?
- (১২) এনজাইম অনুঘটনের বিশেষত্ব কী কী?
- (১৩) অধিশোষণ তত্ত্বের সাহায্যে কঠিন অনুঘটকের কার্যপ্রণালী ব্যাখ্যা করুন।
- (১৪) 'সাধারণ অ্যাসিড' অনুঘটন ও নির্দিষ্ট অ্যাসিড অনুঘটন কী? একটি করে উদাহরণ দিন।
- (১৫) একটি বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক 273K উষ্ণতায় $2.45 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ এবং 303K উষ্ণতায় $1.62 \times 10^{-3} \text{ (সেকেন্ড)}^{-1}$ হলে বিক্রিয়াটির সক্রিয়ক শক্তি কত?

$$\left[\text{সংকেত : } \log \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{2.303R} \left[\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right], \log \frac{2.45 \times 10^{-5}}{1.62 \times 10^{-3}} = \frac{E_a \times (273 - 303)}{2.303 \times 1.987 \times (273 \times 303)} \right]$$

- (১৬) বিক্রিয়ার হার তাপমাত্রার সঙ্গে কীভাবে পরিবর্তিত হয়? এ সম্পর্কিত আরহেনিয়াস সমীকরণ লিখুন। পদগুলির ব্যাখ্যা দিন।
- (১৭) একটি এক ক্রম বিক্রিয়ার অর্ধ আয়ুষ্কাল 15 মিনিট। বিক্রিয়ার হার ধ্রুবক নির্ণয় করুন এবং বিক্রিয়া 80% সম্পূর্ণ হবার জন্য প্রয়োজনীয় সময় নির্ণয় করুন। বিকারকের প্রারম্ভিক গাঢ়তা দ্বিগুণ করা হলে বিক্রিয়াটি অর্ধ সমাপ্তিতে কত সময় লাগবে। উত্তরের ব্যাখ্যা দিন (অনুচ্ছেদ 7A.8 দেখুন)
- (১৮) একটি লেখ অঙ্কন করে প্রমাণ করুন যে অনুঘটক কোন বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা পরিবর্তন করতে পারে না। কেবলমাত্র সম্মুখ ও বিপরীত বিক্রিয়ার হার সমানুপাতে পরিবর্তন করে।
- (১৯) বিক্রিয়ার হার ধ্রুবকের তাৎপর্য কী?

(২০) এনজাইম অনুঘটক ও অম্লক্ষার অনুঘটক কী? উদাহরণসহ বিবৃত করুন।

(২১) স্বতঃ অনুঘটন কী? একটি উদাহরণ দিন।

(২২) সমসত্ত্ব ও অসমসত্ত্ব অনুঘটক কী? প্রত্যেকটির দুটি করে উদাহরণ দিন।

(২৩) IUPAC মতে কোন বিক্রিয়ার হার কীভাবে প্রকাশ করা হয়? দেখান যে একটি বিক্রিয়ার যে কোন বিকারক বা বিক্রিয়াজাতর জন্য অগ্রগতি উৎপাদকের মান একই।

একক 7B □ আলোক রসায়ন (Photochemistry)

গঠন

7B.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

7B.2 আলোক রসায়নের কয়েকটি নীতি

7B.3 বিক্রিয়ার আলোক উৎপাদন মাত্রা বা কোয়ান্টাম কর্মদক্ষতা

7B.4 আলোক রসায়নে ব্যবহৃত কয়েকটি অত্যাবশ্যিক সম্পর্ক

7B.5 গাণিতিক উদাহরণ

7B.6 আলোক অবশোষণ : ল্যাংঘার্ট-বিয়ার এর সূত্র

7B.7 গাণিতিক উদাহরণ

7B.8 আলোক রাসায়নিক সাম্য বা আলোক-অনড় দশা

7B.9 আলোক সুবেদীকরণ প্রক্রিয়া

7B.10 আলোর শোষণে সংঘটিত বিভিন্ন প্রক্রিয়া

7B.11 অনুশীলনী

7.B.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা :

আমাদের বিশ্বজগৎময় শুধু আলোর খেলা। আমাদের চারপাশে যা দেখি রঙে-চেহায়ায় সবই আলোর জন্ম। আমাদের মূল খাদ্য উৎপাদক গাছ- সালোক সংশ্লেষণে খাবার তৈরি করে। অনেক রাসায়নিক বিক্রিয়ার উপর আলোকের অতি গুরুত্বপূর্ণ প্রভাব লক্ষ্য করা যায়। হাইড্রোজেন ও ক্লোরিন গ্যাস অন্ধকারে ফেলে রাখলেও তাদের মধ্যে কোন বিক্রিয়া ঘটেনা। কিন্তু বিচ্ছুরিত আলোতে গ্যাস দুটি বিক্রিয়া ঘটিয়ে হাইড্রোজেন ক্লোরাইড গ্যাস উৎপন্ন করে। ছাড়াবতই আলোর প্রভাবিত প্রক্রিয়া নিয়ে আমাদের অসীম কৌতূহল।

যে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার প্রয়োজনীয় উদ্দীপক শক্তি সাধারণত $40-400 \text{ KJ mol}^{-1}$ অতিবেগুনী রশ্মি, সাধারণ দৃশ্য আলো (visible light) বা অব-লালরশ্মি যাদের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য 10^2 nm থেকে 10^3 nm এর মধ্যে, তাদের একটি মোল আলোককণা (quantum) -এর শক্তি $90-900 \text{ KJ mol}^{-1}$ । এই শক্তি রাসায়নিক বন্ধন শক্তি তুল্য হওয়ায় এই সমস্ত আলোক কণা শোষণে একটি অণু তার বিভাজন ও বিক্রিয়ার উদ্দীপক শক্তি অর্জন করতে পারে। আলোক কণা শোষণে পদার্থের রাসায়নিক পরিবর্তন এর পাঠ হল আলোক-রসায়নের মূল বিষয়।

উদ্দেশ্য :

এই অধ্যায় পাঠ করলে আপনি বিভিন্ন আলোক বিক্রিয়ায় কার্য পদ্ধতি, সূত্রাবলী ও তাদের প্রয়োগ সম্পর্কে জানতে পারবেন।

7.B.2 আলোক রসায়নের কয়েকটি নীতি

(১) গ্রটাস (Grotthus) ড্রেপার (Draper) নীতি :

বিক্রিয়ক অণু-শোষিত আলোকরশ্মিই কেবল মাত্র ঐ আণবিক সংগ্রহের রাসায়নিক পরিবর্তনে সক্ষম।

গ্রটাস-ড্রেপার নীতি আমাদের আলোক রসায়নের সহজতম কিন্তু অত্যাৱশ্যক শর্তটি দেয়। যে কোন আলোক রশ্মি ব্যবহার করা মাত্র কোন সিস্টেমে পরিবর্তন হয়না। নির্দিষ্ট আলোক রশ্মি, যা ঐ সিস্টেমে শোষিত হয়— তাই কেবল পরিবর্তনে সক্ষম। এখানে বোঝা দরকার শোষিত আলোক মাত্রই কাঙ্ক্ষিত পরিবর্তন আনেনা— কিন্তু শোষিত হয়নি এমন আলোকরশ্মির ক্ষেত্রে পরিবর্তনের কোন সম্ভাবনাই নেই।

(২) আইনস্টাইনের আলোক-রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক নীতি : (Law of Photochemical equivalence)

প্রতিটি বিক্রিয়াকারী অণু বিক্রিয়ার প্রাথমিক আলোক-রাসায়নিক ধাপে একটি করে আলোক কণা (ফোটন) শোষণ করে বিক্রিয়া দেয়।

আইনস্টাইনের এই নীতি কেবল মাত্র প্রাথমিক আলোক-রাসায়নিক প্রক্রিয়ার জন্য সত্য। প্রায় ক্ষেত্রেই প্রাথমিক ক্রিয়ার পরবর্তীতে একাধিক ধাপে মূল শোষক অণুটি বিভিন্ন প্রক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে। সেক্ষেত্রে সম্পূর্ণ বিক্রিয়া শেষে 'একটি আলোক কণা হতে একটি অণুর বিক্রিয়া'—এই তুল্যাঙ্ক সম্পর্কটি পালিত হয়না।

7.B.3 বিক্রিয়ার আলোক উৎপাদন মাত্রা (Quantum yield) বা কোয়ান্টাম কর্মদক্ষতা :

কোন বিক্রিয়ায় সঠিকভাবে একটি আলোক কণা যতগুলি বিক্রিয়ক কণার পরিবর্তনে সক্ষম সেই সম্পর্কে আলোক মাত্রা (Quantum yield) হিসেবে প্রকাশ করা হয়।

বিক্রিয়ার আলোক উৎপাদন মাত্রা ϕ = $\frac{\text{একটি নির্দিষ্ট সময়ে যে কটি অণু বিক্রিয়া করে বা তৈরি হয়}}{\text{ঐ সময়ে যে কটি আলোক কণা শোষিত হয়।}}$

= $\frac{\text{একক সময়ে যে কটি অণু বিক্রিয়া করে বা উৎপন্ন হয়}}{\text{একক সময়ে শোষিত আলোক কণার সংখ্যা}}$

= $\frac{\text{বিক্রিয়ার হার (মোল / একক সময়ে)}}{\text{আইনস্টাইন এককে আলোর তীব্রতা (মোল / একক সময়ে)}}$

মনে রাখুন :

● একক সময়ে শোষিত আলোক কণা = আলোর তীব্রতা

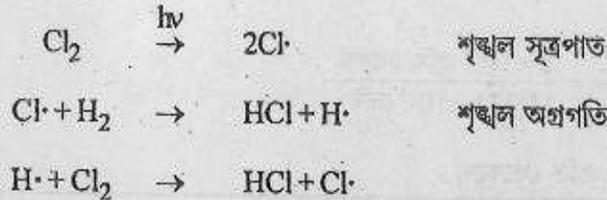
● একক সময়ে শোষিত আলোক কণার মোল সংখ্যা = আইনস্টাইন এককে আলোর তীব্রতা।

আইনস্টাইনের আলোক রাসায়নিক তুল্যাঙ্ক নীতি অনুযায়ী প্রাথমিক আলোক শোষণ প্রক্রিয়ায় অন্তত $\phi = 1$. যে সমস্ত ক্ষেত্রে আলোক শোষণকারী কণা মাত্র একটি ধাপে বিক্রিয়া করে একটি মাত্র ধরনের বিক্রিয়াজাত উৎপন্ন করে, তাদের সার্বিক বিক্রিয়ার $\phi = 1$ হয়। $\text{Cl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{ClO}$; $\phi = 1$

যে ক্ষেত্রে আলোক শোষণে উত্তেজিত অণু একাধিক পথে একাধিক ধরনের বিক্রিয়াজাত সৃষ্টি করে, সে ক্ষেত্রে $\phi < 1$ হবে। $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ বিক্রিয়ার $\phi < 1$; $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ বিক্রিয়ার $\phi = 0.14 - 0.5$.

কোন ক্ষেত্রে উত্তেজিত কণাটি একটি শৃঙ্খল প্রক্রিয়ার জন্ম দেয়, যা পরস্পর চলতে থাকে। এসব ক্ষেত্রে $\phi \gg 1$ পাওয়া যায়।

যেমন $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ বিক্রিয়ায় Cl_2 কে অতিবেগুনী রশ্মির সাহায্যে উত্তেজিত করা হলে



এই শৃঙ্খলটির জন্ম দেয় যা একাধিক HCl উৎপাদনে সক্ষম। এই বিক্রিয়ার $\phi \approx 10^5$ হয়ে থাকে।

7.B.4 আলোক রূপায়ণে ব্যবহৃত কয়েকটি অত্যাৱশ্যক সম্পর্ক

● আলোকের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য (λ) এবং কম্পাঙ্ক (ν) এর সম্পর্ক $\nu \cdot \lambda = c$

● আলোককণার শক্তি $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

● 1 মোল আলোককণার শক্তি তথা 1 আইনস্টাইন $E_e = N_A \cdot h\nu = N_A \cdot h \frac{c}{\lambda}$

যেখানে N_A = অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা।

● $E_e = \frac{11.974}{\lambda(\text{সেমি})}$ জুল/মোল।

7.B.5 গাণিতিক উদাহরণ :

সমস্যা : 1 একটি আলোর তরঙ্গ দৈর্ঘ্য 600nm হলে এর এক আইনস্টাইন-এর শক্তি কত ?

$$\text{সমাধান } E_e = \frac{11.974}{\lambda(\text{সেমি})} \text{ জুল/মোল} = \frac{11.974}{600 \times 10^{-7}} \text{ জুল/মোল} = 199.6 \times 10^3 \text{ জুল/মোল।}$$
$$= 199.6 \text{ কিলো জুল / মোল}$$

সমস্যা : 2 একটি আলোক রাসায়নিক বিক্রিয়ার প্রয়োজনীয় উদ্দীপক শক্তি 100 KJ/ মোল। এই পরিমাণ উদ্দীপক শক্তি পাবার জন্য আলোকের কম্পাঙ্ক ও তরঙ্গ দৈর্ঘ্য কত হবে?

$$\text{সমাধান } E_e = \frac{11.974}{\lambda(\text{সেমি})} \text{ জুল/মোল}$$

$$\text{এখানে } E_e = 100 \text{ KJ / মোল} = 100 \times 10^3 \text{ জুল/মোল।}$$

$$\therefore \lambda = \frac{11.974}{100 \times 10^3} \text{ সেমি} = 11.974 \times 10^{-5} \text{ সেমি}$$

$$\text{কম্পাঙ্ক } \nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10} \text{ সেমি/সেকেন্ড}}{11.974 \times 10^{-5} \text{ সেমি}}$$

$$= 2.505 \times 10^{14} \text{ প্রতি সেকেন্ডে।}$$

7.B.6 আলোক অবশোষণ (Light Absorption) :

ল্যাম্বার্ট - বিয়ার এর সূত্র (Lambert - Beer's Law) : আলোক শোষণের পরিমাণগত দিক জানতে ল্যাম্বার্ট বিয়ার এর সূত্র উপযোগী।

ল্যাম্বার্টের সূত্র : কোন শোষক মাধ্যমের মধ্যদিয়ে প্রবাহের সময় আলোক তীব্রতার যে ভগ্নাংশ শোষিত হয় তা মাধ্যমের দৈর্ঘ্যের সমানুপাত্তি।

মনে করি আলোক তীব্রতা I, তার dI অংশ শোষিত হয় সেক্ষেত্রে ল্যাম্বার্টের সূত্রানুযায়ী, $-\frac{dI}{I} \propto dl$ যেখানে dl মাধ্যমের মধ্য দিয়ে আলোর প্রবাহের দৈর্ঘ্য পরিবর্তন।

বিয়ারের সূত্র : নির্দিষ্ট দৈর্ঘ্যের কোন মাধ্যমের মধ্য দিয়ে প্রবাহকালে আলোক তীব্রতার যে ভগ্নাংশ শোষিত হয় তা মাধ্যমের শোষক অণুর গাঢ়ত্বের সমানুপাত্তি।

$$\therefore \frac{-dI}{I} \propto C \text{ যেখানে 'C' মাধ্যমের গাঢ়ত্ব।}$$

সূত্রদুটি যোগ করে পাই :

$$\frac{-dI}{I} \propto C \cdot dl \text{ যেখানে } C \text{ এবং } l \text{ উভয়েই চল রাশি।}$$

$$\text{বা, } \frac{-dI}{I} = \alpha_v \cdot C \cdot dl ; \text{ যেখানে } \alpha_v \text{ } v \text{ নির্ভর ধ্রুবক।}$$

সমাকলনে পাই : $\ln \frac{I_0}{I} = \alpha_v \cdot C \cdot l$ যেখানে I_0 প্রারম্ভিক তীব্রতা, I যে কোন দৈর্ঘ্য l -এ তীব্রতা।

$$\text{বা, } \log \frac{I_0}{I} = \frac{\alpha_v}{2.303} \cdot C \cdot l.$$

$$= \epsilon_v \cdot c \cdot l \text{ যেখানে } \epsilon_v = \frac{\alpha_v}{2.303}$$

$$\text{বা, } \boxed{D = \epsilon_v \cdot C \cdot l} \quad D = \log \frac{I_0}{I} \dots\dots(1)$$

সমীকরণ (1) হল ল্যাংগুয়ার্ট-বিয়ার সূত্রের গাণিতিক রূপ। এই সূত্র থেকে আমরা জানতে পারি যে,

(i) মাধ্যম যত বেশি আলো শোষণ করবে I এর মান তত কম হবে। D তত বেশি হবে। D তাই মাধ্যমের আলোক-শোষণ ক্ষমতার প্রকাশক। একে তাই আলোক-গাঢ়ত্ব (Optical Density) বলে।

(ii) কোন মাধ্যমের একক গাঢ়ত্ব ($C=1$) একক দৈর্ঘ্য ($l=1$) আলোক গাঢ়ত্ব D ; ϵ_v ধ্রুবকটির সমান। ϵ_v কে তাই আপেক্ষিক আলোর গাঢ়ত্ব (Specific optical density) বলা যায়।

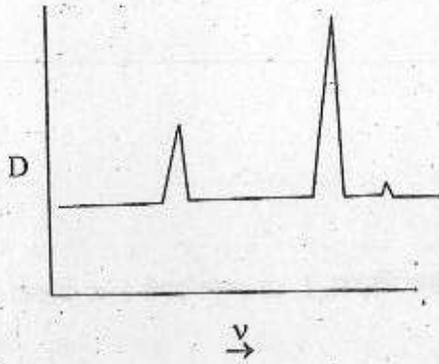
(iii) ϵ_v নির্দিষ্ট আলোক তরঙ্গ ও নির্দিষ্ট বস্তুর জন্য স্বকীয় (characteristic)। কোন নির্দিষ্ট কম্পাঙ্কের আলোকের জন্য কোন বস্তুর শোষণ ক্ষমতার মাত্রা যত বেশি ϵ_v তত বেশি। ϵ_v কে তাই নিঃশেষক সহগ বা বিনাশ সহগ (extinction coefficient) বলে।

(iv) $D = \epsilon_v \cdot C \cdot l$ সূত্রটি শোষকের অত্যন্ত লঘু তথা আদর্শ দ্রবণের ধর্ম। গাঢ় দ্রবণে বা ϵ_v খুব বেশি হলে সূত্রটি মান্যতা হারায়।

(v) একই দ্রবণে একাধিক শোষক অণু থাকলে দ্রবণের মোট আলোক-গাঢ়ত্ব পৃথক পৃথক উপাংশের আলোক-গাঢ়ত্বের যোগফল :

$$D = D_1 + D_2 + D_3 + \dots\dots$$

(vi) আলোক কম্পাঙ্ক পাস্টালে D পাস্টে যায় এমনকি শূন্য হয়ে যেতে পারে ($I = I_0$ হয়)।



আলোক-গাঢ়ত্বের সাথে কম্পাঙ্কের বা তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের লেখকে পদার্থটির বর্ণালী বলা হয়।

ল্যাম্বার্ট-বিয়ার সূত্রের ব্যবহারে (i) কোন পদার্থকে গুণগত ও পরিমাণগত সনাক্ত করা সম্ভব। (ii) কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার হার নির্ণয় (iii) কোন পদার্থের দ্রাব্যতা নির্ণয় (iv) কোন জটিল যৌগের গঠনানুপাত নির্ণয় সম্ভব।

7.B.7 গাণিতিক উদাহরণ

সমস্যা 1 : 0.02 মোলার একটি দ্রবণকে 1 cm চওড়া একটি কাঁচের পাত্রে নিয়ে তার আলোক গাঢ়ত্ব মাপা হল। আলোক গাঢ়ত্ব 0.325 হলে যৌগটির বিনাশ সহগ কত?

সমাধান : আমরা জানি আলোক গাঢ়ত্ব $D = \epsilon_v \cdot C \cdot l$ যেখানে

ϵ_v = বিনাশ সহগ, C = গাঢ়ত্ব = 0.02 মোলার, l = দৈর্ঘ্য = 1 cm

$$\therefore 0.325 = \epsilon_v \times 0.02 \times 1 \text{ (মোল / লিটার)} \times \text{সেমি}$$

$$\epsilon_v = \frac{0.325 \times 1000}{0.02} \text{ (সেমি)}^2 \text{ (মোল)}^{-1}$$

[1 লিটার = 1000 সি.সি.]

$$= 16250 \text{ (সেমি)}^2 \text{ (মোল)}^{-1}$$

সমস্যা 2 : 260 nm এর আলো 10 mm দৈর্ঘ্যের একটি কোষের ভিতরে রাখা 0.05 মোলার দ্রবণের ভেতর দিয়ে প্রবাহিত হলে আলোর তীব্রতা 15% কমে যায়। নমুনাটির আলোক-গাঢ়ত্ব ও বিনাশ সহগ গণনা করুন।

$$D = \log \frac{I_0}{I} \text{ এখানে } I = \frac{(100-15)}{100} I_0 = 0.85 I_0$$

$$= \log \frac{1}{0.85} = 0.0705$$

$$\text{আবার, } D = \epsilon \cdot C \cdot l$$

$$\therefore \epsilon = \frac{D}{c \cdot \ell} = \frac{0.0705 \times 1000}{0.05} (\text{সেমি})^2 (\text{মোল})^{-1}$$

$$= 1410 (\text{সেমি})^2 (\text{মোল})^{-1}$$

7.B.8 আলোক রাসায়নিক সাম্য বা আলোক অনড় দশা (Photochemical Equilibrium Photostationary State)

কিছু বিক্রিয়ায় বিক্রিয়াটি উভমুখী। বিক্রিয়ার সম্মুখ দিক তাপ ও আলোক উভয়ের দ্বারা পৃথক ভাবে প্রভাবিত হয় কিন্তু বিক্রিয়ার বিপরীত মুখ কেবল মাত্র তাপ-প্রভাবিত। উদাহরণ : এ্যানথ্রাসিন এর দ্বি-প্রাপ্তি বিক্রিয়া। এই বিক্রিয়াটি শুধু তাপমাত্রা পরিবর্তনে আলোর অনুপস্থিতিতে সংঘটিত হলে একটি নির্দিষ্ট অবস্থানে সাম্য উপনীত হবে। এই সাম্য স্থায়ী, সুস্থিত এবং নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট অবস্থানে থাকে।

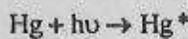
এই অবস্থায় ঐ বিক্রিয়া মিশ্রণে আলো (উপযুক্ত তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের) ফেললে, সম্মুখ বিক্রিয়া আলোর প্রভাবে দ্রুতগামী হবে। বেশি পরিমাণে বিক্রিয়াজাত পদার্থ তৈরি হবে। এর ফলে বিপরীত মুখী বিক্রিয়ার গতিবেগ বৃদ্ধি প্রাপ্ত হবে। ফলে সাম্য অবস্থান পরিবর্তিত হয়ে নতুন সাম্য দশা উপনীত হবে। আলোর প্রভাবে এই সাম্যকে আলোক রাসায়নিক সাম্য বলে। সাম্যটি স্থায়ী নয়। আলোক তীব্রতা পরিবর্তন হলে, বা আলোক অপসারণ করা হলে সাম্য-অবস্থান পরিবর্তিত হয় বলে। একে 'সাম্য' না বলে আলোক-অনড় দশাও বলে এই বিক্রিয়ার উৎপাদন মাত্রা বিকারক গাঢ়-নিরপেক্ষ এবং আলোক তীব্রতা নির্ভর।

7B.9 সুবেদীকরণ (Photosensitisation) প্রক্রিয়া :

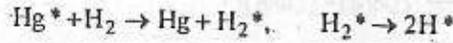
কিছু আলোক রাসায়নিক বিক্রিয়ায়, বিকারক পদার্থ পতিত আলোক শোষণে অক্ষম কিন্তু বহিরাগত কোন পদার্থ ঐ আলোকরশ্মি শোষণ করতে পারে এবং শোষিত রশ্মির দ্বারা নিজে পরিবর্তিত না হয়ে, ঐ শক্তি বিকারককে স্থানান্তরিত করে। বিকারক ঐ শক্তি অর্জন করে বিক্রিয়া করে। এই বিক্রিয়াকে আলোক সুবেদীকরণ বিক্রিয়া এবং বহিরাগত পদার্থ যা আলোক শোষণ ও স্থানান্তর করে বিক্রিয়া সংঘটনে সাহায্য করে তাকে আলোক সুবেদী পদার্থ বলে।

আলোক সুবেদীকরণের কয়েকটি উল্লেখযোগ্য উদাহরণ —

- (১) 253.7 nm আলো H_2 এর ওপর পতিত হলে H_2 ঐ আলো শোষণ করেনা। কোন পরিবর্তনও হয় না। ঐ মিশ্রণে সামান্য পারদবাষ্প যোগ করা হলে পারদ ঐ আলো শোষণ করে উত্তেজিত অবস্থায় পরিণত হয়

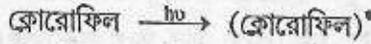


ঐ শক্তি এবার H_2 এর সঙ্গে সংঘর্ষকালে H_2 এ স্থানান্তরিত হয়



এই H^* সাধারণ তাপমাত্রায় অ্যালকিনে যোগ হয়ে অ্যালকেন দিতে পারে।

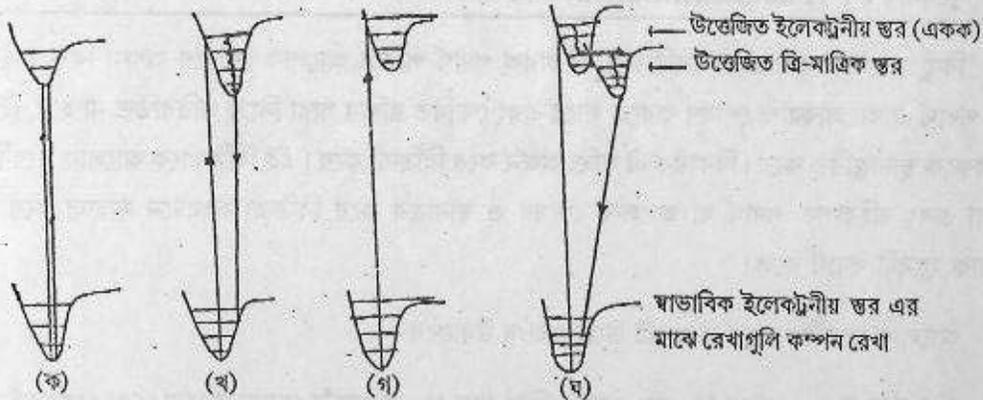
(২) সালোক সংশ্লেষণে ক্লোরোফিল আলোক সুবেদী পদার্থের ভূমিকা গ্রহণ করে। সূর্যালোক শোষণ করে ঐ শক্তি CO_2 এ স্থানান্তর করে। উত্তেজিত অবস্থার CO_2 জলের বিক্রিয়ায় শর্করা (খাদ্য) প্রস্তুত করে।



(৩) ইউরেনিয়াল আয়ন UO_2^{++} ; রাসায়নিক আলোক-মাপকে, আলোক সুবেদীর কাজ করে।

7B.10 আলোর শোষণে সংঘটিত বিভিন্ন প্রক্রিয়া :

কোন পদার্থ দৃশ্য আলো বা অতি বেগুণী আলো শোষণ করলে মূলত তার ইলেকট্রনীয় স্তরের পরিবর্তন হয়। আলোর প্রভাবে অপূর ইলেকট্রন তার স্বাভাবিক (ground) একক ইলেকট্রন স্তর (Singlet electronic state) হতে উত্তেজিত একক ইলেকট্রন স্তরে (excited singlet state) পৌঁছয়। আমরা জানি, এই উত্তেজিত ইলেকট্রন স্তর, স্বাভাবিক স্তরের সাপেক্ষে একই আন্তঃনিউক্লীয় দূরত্বে বা সামান্য বেশি দূরত্বে অবস্থান করে। এবং কিছু ক্ষেত্রে উত্তেজিত ত্রিমাত্রিক ইলেকট্রন স্তর একে ছেদ করে।



চিত্র - ১

(ক) উত্তেজিত স্তর ও স্বাভাবিক স্তর এর আন্তঃ নিউক্লীয় দূরত্ব এক। (খ), (গ) উত্তেজিত স্তর, স্বাভাবিক স্তর অপেক্ষা বেশি আন্তঃ নিউক্লীয় দূরত্বে (ঘ) উত্তেজিত একক স্তর স্বাভাবিক একক স্তর অপেক্ষা বেশি আন্তঃ নিউক্লীয় দূরত্বে এবং উত্তেজিত ত্রি মাত্রিক স্তর উত্তেজিত একক স্তর পরস্পরকে ছেদ করেছে।

এই ইলেকট্রনীয় উল্ক্ষন ফ্রাঙ্ক-কন্ডন নীতি অনুযায়ী সংঘটিত হয়।

ফ্রাঙ্ক-কন্ডন নীতি : ইলেকট্রনের নিউক্লিয়াসের তুলনায় এত দ্রুতগতি সম্পন্ন যে, ইলেকট্রনের উল্ক্ষন কালে নিউক্লিয়াসের অবস্থান কার্যত অপরিবর্তিত থাকে।

এক কথায় ইলেকট্রনীয় উল্ক্ষন সরল উল্ক্ষরেখা বরাবর (vertically upward) ঘটে থাকে। চিত্র ১(ক) -র ক্ষেত্রে ইলেকট্রন উল্ক্ষনে উচ্চশক্তি স্তরে গিয়ে সোজাসুজি একই পরিমাণ শক্তি ত্যাগ করে ফেরত আসে একে অনুনাদী প্রতিপ্রভা (Resonance fluorescence) বলে। Hg 2537Å° আলো গ্রহণ করে সরাসরি ত্যাগ করে। এটি অনুনাদী বিকিরণ বা প্রতিপ্রভা। ZnS, খনিজ তেল প্রভৃতি অ-অনুনাদী প্রতিপ্রভা দেয়। চিত্র ১(খ) -তে দেখুন। ইলেকট্রন উল্ক্ষনে উচ্চশক্তির একক স্তরের উচ্চ কম্পন স্তরে (higher vibrational level) পৌঁছায়। এর পরে ইলেকট্রন দুভাবে শক্তি ত্যাগ করতে পারে। এক, সরাসরি, অনুনাদী বিকিরণে। দুই, কম্পন স্তরের উচ্চশক্তি হতে নিম্ন শক্তিতে ধীরে ধীরে অন্য অণুর সাথে সংঘর্ষের ফলে পৌঁছে। ঐ অবস্থান হতে শক্তি ত্যাগ করে স্বাভাবিক ইলেকট্রন স্তরে পৌঁছায়। চিত্রানুযায়ী যত শক্তি গৃহীত হয়, বর্জিত শক্তি তার তুলনায় কম। এটিকে অ-অনুনাদী বা সাধারণ প্রতিপ্রভা বলে। ফ্লোরিসিন যৌগ সাধারণ প্রতিপ্রভা দেয়। ১(গ) তে অণুটি উত্তেজিত দশায় পরমাণুতে বিভাজিত হয়। ১(ঘ) অনুযায়ী ইলেকট্রন ত্রিমাত্রিক শক্তিস্তরে প্রবেশ করে ঐ স্তর হতে স্বাভাবিক একক স্তরে ফেরত আসে। শুধু বিকীর্ণ শক্তির পরিমাণ অত্যন্ত কম, তাই নয় — এক্ষেত্রে প্রক্রিয়াটি সময় সাপেক্ষ, নমুনার প্রায় কঠিন অবস্থায় পাওয়া সম্ভব। এ বিকিরণ অণুপ্রভা (Phosphorescence) নামে পরিচিত।

সবশেষে, কিছু রাসায়নিক বিক্রিয়ায় রাসায়নিক পরিবর্তনের সাথে দৃশ্য আলো বিকীর্ণ হয়, এই আলোর বিকিরণকে রাসায়নিক সংদীপ্তি (Chemical luminiscence) বলে। এই আলোর কোন তাপীয় প্রভাব থাকেনা। এটি তাই নীতল আলো। জোনাকির আলো এই ঘটনার উদাহরণ।

7B.11 অনুশীলনী :

১। টীকা লিখুন :

- (ক) কোয়ান্টাম কর্মদক্ষতা।
- (খ) আলোক-সুবেদী পদার্থ।
- (গ) সালোক সংশ্লেষণ।
- (ঘ) প্রতিপ্রভা ও অণুপ্রভা।

২। আলোক রসায়নের মূল নীতি দুটি ব্যাখ্যা করুন।

৩। ল্যাম্বার্ট-বিয়ার সূত্রের গাণিতিক রূপটি উপপাদন করুন।

৪। আলোক রাসায়নিক সাম্য বলতে কী বোঝায়?

৫। একটি বিকিরণের তরঙ্গদৈর্ঘ্য 2500\AA । নিম্নলিখিত পদগুলির মান নির্ণয় করুন।

(ক) কম্পাংক

(খ) তরঙ্গসংখ্যা

(গ) প্রতি কোয়ান্টামের শক্তি

(ঘ) এক আইনস্টাইন শক্তি

[কম্পাঙ্ক $= 1.2 \times 10^{15} / \text{sec}$ তরঙ্গসংখ্যা $= 4 \times 10^4 / \text{cm}$, একটি কোয়ান্টামের শক্তি $= 7.94 \times 10^{-19} \text{ J}$, একটি আইনস্টাইন শক্তি $= 478.4 \text{ KJ}$.]

৬। 2.20 মিনিটে একটি পদার্থ 2×10^8 টি Photon অবশোষণ করার ফলে পদার্থটির 0.002 মোল বিক্রিয়া করে। বিক্রিয়াটির কোয়ান্টাম কর্মদক্ষতা কত?

$$\left[\begin{aligned} \text{কোয়ান্টাম কর্মদক্ষতা} &= \frac{0.002 \times 6.02 \times 10^{23}}{2 \times 10^8} \\ &= 6.02 \times 10^{12} \end{aligned} \right]$$

একক 7C □ অ-সমসত্ত্ব বা বিসম সিস্টেমের সাম্য ও দশা সমীকরণ (Heterogeneous Equilibrium and Phase Rule)

গঠন

7C.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

7C.2 দশানীতিতে ব্যবহৃত কয়েকটি শব্দের ব্যাখ্যা

7C.3 দশাসূত্র ও দশা সমীকরণ

7C.4 দশাচিত্র

7C.5 এক অবয়বী বা একক উপাংশ বিশিষ্ট সংগ্রহের দশাচিত্র

7C.5.1 জলের দশাচিত্র

7C.5.2 কার্বন ডাই-অক্সাইড সিস্টেমের দশাচিত্র

7C.5.3 সালফার সিস্টেমের দশাচিত্র

7C.6 দুই অবয়বী সিস্টেমের দশাচিত্র

7C.7 উদত্যাগ ও উদগ্রহণ

7C.8 কতকগুলো অসমসত্ত্ব সিস্টেমের স্বাভাবিক আলোচনা

7C.9 নির্দিষ্ট স্ফুটনাংক মিশ্র তরল

7C.10 নার্নস্টের বন্টন নীতি

7C.11 বাষ্পপাতন

7C.12 প্রান্তিক প্রস্ফাবলি

7.C.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা :

তাপগতি বিদ্যার প্রাথমিক পাঠে আমরা সাম্য-সম্পর্কিত ধারণা ও সংজ্ঞা পাই। রাসায়নিক সাম্য এদের অন্যতম। যখন কোন বস্তুসংগ্রহে (System) উপস্থিত সকল পদার্থের মোল সংখ্যা সময়ের সাপেক্ষে অপরিবর্তনীয় হয় তাকে রাসায়নিক সাম্যাবস্থা বলে। রাসায়নিক সাম্য দুই প্রকারের, সমসত্ত্ব বা সুসম ও অসমসত্ত্ব বিসম সাম্য। যদি বস্তু সংগ্রহের সকল অংশে নির্দিষ্ট উপাংশের (বস্তু সংগ্রহে উপস্থিত পদার্থ) মোল সংখ্যা এক হয় তবে তাকে সুসম সাম্য বলে।

যদি কোন বস্তু সংগ্রহে উপাংশগুলির মোল সংখ্যা সময়ের সাথে অপরিবর্তনীয় হওয়া সত্ত্বেও, কোন নির্দিষ্ট উপাংশের মোল সংখ্যা সংগ্রহের বিভিন্ন অংশে আলাদা হয়, তখন তাকে বিসম সাম্য বলে। অসমসত্ত্ব সিস্টেমে উপাদানগুলো একাধিক ভৌত অবস্থায় থাকে। এরকম সিস্টেমের সাম্য ভৌত অবস্থানজনিত অথবা রাসায়নিক অবস্থানজনিত হতে পারে। যে কোন বিসম সাম্যাবস্থার পর্যালোচনা করার জন্য গিবস একটি সরল নীতির প্রবর্তন করেন। একে বলা হয় দশানীতি। এই নীতির সাহায্যে আমরা বিসম সিস্টেমের সাম্য আলোচনা করব।

উদ্দেশ্য :

এই অধ্যায় পাঠ করলে আপনি নিম্নলিখিত প্রশ্নগুলির উত্তর দিতে পারবেন।

(১) আয়োডিন উর্ধ্বপাতিত হয়, সালফার তাপে তরলে পরিণত হয়। এর বিপরীত প্রক্রিয়া কী সম্ভব? অর্থাৎ আয়োডিন কখনও তরল হয় কী? বা সালফার এর উর্ধ্বপাতন কী সম্ভব?

(২) বরফে নুন দিলে বরফ গলে যায় কেন? এর ব্যবহারিক প্রয়োগ কী? হিম মিশ্রণ কী?

(৩) দুটি ধাতুর সমন্বয়ে ধাতু দুটি অপেক্ষা নরম (কম গলনাঙ্ক) ধাতু সংকর কীভাবে পাব? বা ধাতু সংকর তৈরির শর্ত কী?

(৪) ঢালাই ও পেটা লোহা এবং ইম্পাতের পার্থক্য কিসে?

(৫) ধাতু নিষ্কাশন পূর্ব পর্বে তাপজারণ ও ভস্মীকরণের তাপমাত্রা কেন আকরিকের গলনাঙ্কের নীচে হতে হবে?

7.C.2 দশানীতিতে ব্যবহৃত কয়েকটি শব্দের ব্যাখ্যা :

বিসম সাম্যে অবস্থিত “সংগ্রহে”, বিভিন্ন অংশে একই উপাদান নাও থাকতে পারে (প্রায়শই থাকে না) অন্ততঃ উপাদানগুলি বিভিন্ন দশায় থাকে এবং স্বাভাবিকভাবে বিভিন্ন পরিমাণে [মোল সংখ্যায়] থাকে। এক কথায়, ‘সংগ্রহ’টিতে কিছু পৃথক-পৃথক অংশ থাকে যে অংশগুলি একে অপরের সাথে সামগ্রিক সাম্য বা তাপ-গতিক সাম্যে থাকে। এই সাম্য বুঝতে নীচের সংজ্ঞাগুলি জানা আবশ্যিক।

● **দশা (Phase) :** বিসম সংগ্রহের যে কোন অংশ, যা নিজের মধ্যে সুবিন্যস্ত বা সুসম, যা বাকী অংশ হতে সুনির্দিষ্ট সীমানা দিয়ে চিহ্নিত এবং যাকে যান্ত্রিক উপায়ে বাকী অংশ হতে পৃথক করা সম্ভব —তাকে দশা বলে।

উদাহরণ : (১) মনে করি একটি বস্তু-পাত্রে CaCO_3 কঠিন কে উত্তপ্ত করা হল। CaCO_3 ভেঙে কঠিন CaO ও গ্যাসীয় CO_2 তৈরি হবে। যে অংশ CaCO_3 থাকবে সেই অংশে CaO নেই আবার গ্যাসীয় CO_2 পাত্রের উপরিভাগ দখল করবে।

এখানে CaCO_3 একটি, CaO একটি এবং CO_2 গ্যাস একটি পৃথক পৃথক দশা সৃষ্টি করেছে। সুতরাং এই সিস্টেমটিতে মোট তিনটি দশা আছে—দুটি কঠিনদশা ও একটি গ্যাসীয় দশা।

(২) একটি প্লাসে সম্পৃক্ত চিনির জলের তলায় অতিরিক্ত কঠিন চিনি পড়ে আছে। এখানে তিনটি দশা পাই। কঠিন চিনি, চিনির দ্রবণ ও জলীয় বাষ্প এই তিনটি পৃথক দশা।

(৩) একটি পাত্রে কঠিন NH_4Cl উত্তপ্ত করা হলে গ্যাসীয় HCl ও গ্যাসীয় NH_3 উৎপন্ন হয়। এক্ষেত্রে কঠিন NH_4Cl একটি দশা ও গ্যাসীয় HCl এবং NH_3 মিলে একটি দশা—মোট দুটি দশা বর্তমান।

দশার সংখ্যা গণনায় মনে রাখা দরকার যে

(i) প্রতিটি কঠিন একটি করে পৃথক 'দশা' দেয়।

(ii) তরলেরা মিশ্রণযোগ্য হলে একটি দশা, অদ্রাব্য হলে পৃথক পৃথক দশা দেয়।

(iii) গ্যাসেরা সর্বদা সব অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য তাই সব গ্যাস একটি দশায় থাকে।

(iv) তরলে দ্রাব্য কঠিন অর্থাৎ দ্রবণের দ্রাব ও দ্রাবক একটি মাত্র দশায় পাওয়া যায়।

● **উপাংশ বা অবয়ব সংখ্যা (Number of Components) :** বিসম সাম্যে উপস্থিত প্রতিটি সাম্য এবং প্রতিটি দশায় সমস্ত রাসায়নিকের মিশ্রণ-মাত্রা জানার জন্য ন্যূনতম যতগুলি রাসায়নিকের গাঢ়তা জানা প্রয়োজন সেই সংখ্যাকে সংগ্রহটির উপাংশ সংখ্যা বলে।

উদাহরণ : (১) একটি পাত্রে সাম্যাবস্থায় যদি বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প থাকে তবে সিস্টেমের দশা তিন হলেও, অবয়ব সংখ্যা এক (অর্থাৎ H_2O); যেহেতু প্রত্যেক দশার উপাদান অভিন্ন।

(২) কঠিন NaCl এর সাথে NaCl এর সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণ ও জলীয় বাষ্প একটি আবদ্ধ পাত্রে সাম্যাবস্থায় আছে। এক্ষেত্রে NaCl এবং জল এই দুটি রাসায়নিকের গাঢ়তা জানা থাকলে সব কটি দশাকে বর্ণনা করা সম্ভব।

কঠিন NaCl : 0% জল + 100% NaCl

দ্রবণ : x% জল + (100-x)% NaCl

বাষ্প : 100% H_2O + 0% NaCl

এখানে উপাংশ সংখ্যা দুই।

(৩) একটি বন্ধপাত্রে NH_4Cl বাষ্পকে উত্তপ্ত করা হল। HCl (বাষ্প) ও NH_3 বাষ্প তৈরী হল। এক্ষেত্রে পাত্রে সাম্যাবস্থায় তিনটি রাসায়নিক বর্তমান। এর মধ্যে HCl এবং NH_3 -র মোল সংখ্যা সমান। এ

বাদে বিক্রিয়াটির সাম্য ধ্রুবকের মান জানা থাকলে $K_p = \frac{P_{NH_3} \cdot P_{HCl}}{P_{NH_4Cl}}$ হতে একটি অজানা রাশির মান

নির্ণেয়। সব মিলিয়ে তিনটি অজানা রাশির দুটি জানা হয়ে যায়। তাই এক্ষেত্রে উপাংশ সংখ্যা = এক।

(৪) পাত্রে NH_4Cl বাষ্প ও HCl বাষ্প (বা NH_3 বাষ্প) মিশিয়ে উত্তপ্ত করে সাম্যে উপনীত হলে $P_{HCl} = P_{NH_3}$ শর্তটি থাকবে না। K_p র মান ব্যবহার করে একটি অজানা রাশি জানা যাবে। তাই উপাংশ সংখ্যা হবে = দুই।

মনে রাখুন : উপাংশ সংখ্যা = সংগ্রহে উপস্থিত সর্বমোট রাসায়নিক সংখ্যা — এই রাসায়নিকদের গাঢ়ত্বের সংযোগ-সাধক সমীকরণ সংখ্যা।

● স্বাভাবিক মাত্রা (Degrees of Freedom)

বিষম সাম্যে উপস্থিত দশা সমূহের সংখ্যা অপরিবর্তিত রেখে সাম্যাবস্থার অবস্থান পরিবর্তন করার ক্ষেত্রে যে কয়টি ভৌত দশা রাশি (Physical state function) কে স্বাধীন ভাবে পরিবর্তন করা সম্ভব সেই সংখ্যা ঐ সংগ্রহের 'স্বাভাবিক মাত্রা'।

উদাহরণ : (১) একটি বন্ধ পাত্রে স্থির পরিমাণের (মোল সংখ্যা $n =$ ধ্রুবক) কিছু আদর্শ গ্যাস রাখা আছে। গ্যাসটির তিনটি দশা চল রাশি P, V, T -র মধ্যে যে কোন দুটি স্থির করে দিলে তৃতীয়টি $PV = nRT$ র কারণে স্থির হয়ে যাবে। এখানে গ্যাসটির সাম্য অবস্থান পরিবর্তনে সর্বাধিক দুটি রাশির পরিবর্তন স্বাধীন ভাবে করা সম্ভব। সংগ্রহটির স্বাভাবিক মাত্রা = দুই।

(২) একটি বন্ধ পাত্রে খানিকটা জল ও তার বাষ্প সাম্যাবস্থায় আছে। সিস্টেমটির তাপমাত্রা জানা থাকলে চাপও জানা যায়। এই সিস্টেমের একটি কারক (তাপমাত্রা বাষ্প), দুটি দশাই বর্তমান রেখে স্বাভাবিকভাবে পরিবর্তন করা সম্ভব— অর্থাৎ জল- বাষ্পের সিস্টেমের স্বাভাবিক মাত্রা এক।

7.C.3 দশা সূত্র ও দশা সমীকরণ

কোন সংগ্রহের দশা সংখ্যা P ; উপাংশ সংখ্যা C এবং স্বাভাবিক মাত্রা (F) হলে সাধারণ অবস্থায় [বিশেষ কোন বিধি আরোপিত না হলে] এদের মধ্যে একটা সম্পর্ক গিবস্ আবিষ্কার করেন। তিনি বলেন কোন সিস্টেমের দশা এবং স্বাভাবিকমাত্রার যোগফল অবয়ব সংখ্যা হতে দুই বেশি অতএব গিবসের সূত্রানুযায়ী পাওয়া যায়—

$$P + F = C + 2, \text{ অথবা, } F = C - P + 2$$

এটাই হল গিবসের দশা সমীকরণ।

এখানে মনে রাখা প্রয়োজন যে তাপ-গতি বিদ্যার পাঠ হতে আমরা জানতে পারি যে, তাপ-গতীয়

সাম্যের মূল শর্ত হল দুটি দশায় অবস্থিত প্রত্যেকটি রাসায়নিকের রাসায়নিক বিভব পৃথক পৃথক ভাবে সমান হবে। দশা I এবং II এ দুটি রাসায়নিক a ও b সাম্যাবস্থায় থাকলে

$\mu_{I,a} = \mu_{II,a}$ এবং $\mu_{I,b} = \mu_{II,b}$ যেখানে μ = রাসায়নিক বিভব। গিবসের সমীকরণটি এই শর্ত হতে সহজেই স্থাপনা করা চলে।

7.C.4 দশা চিত্র :

স্বাতন্ত্র্যমাত্রা F স্বাধীন চলরাশির সংখ্যা নির্দেশ করে। বিশেষ অবস্থার অধীন না হলে চাপ ও তাপমাত্রা দুটি স্বাধীন চলরাশি যা তাপগতীয় সাম্যের প্রাথমিক দুটি দশা চলরাশি। এ বাদে মোল ভগ্নাংশে প্রকাশিত উপাংশ বা উপাংশগুলির গাঢ়ত্ব পদ বাকী চল-রাশি গঠন করে। কোন সংগ্রহের ক্ষেত্রে এই চল-রাশিগুলির পারস্পরিক পরিবর্তন সম্পর্ক লেখ-র সাহায্যে প্রকাশ করা হলে যে চিত্র পাওয়া যায় তাকে সংগ্রহের দশা চিত্র বলে।

7C.5 এক অবয়বী বা একক উপাংশ বিশিষ্ট সংগ্রহের (one component system) দশাচিত্র :

এখানে আমরা জল, সালফার এবং CO_2 এই তিনটি এক অবয়বী সিস্টেমের দশাচিত্র অঙ্কন করে এদের প্রত্যেকের সাম্যাবস্থায় কিভাবে দশারীতি প্রয়োগ করা যায় সে বিষয়ে আলোচনা করবো।

7C.5.1 জলের (H_2O) দশাচিত্র : এখানে উপাংশ সংখ্যা, $C = 1$ বিশুদ্ধ জলে তিনটি একক দশা সম্ভব : কঠিন, তরল ও বাষ্প।

এখানে যে সমস্ত সাম্য সম্ভব তা হল :

দ্বি-দশা সাম্য : (i) কঠিন-তরল (ii) কঠিন-বাষ্প (iii) তরল-বাষ্প। এখানে $P = 2$, স্বাতন্ত্র্যমাত্রা $F = 1 - 2 + 2$, এক মাত্রিক স্বাতন্ত্র্য। এখানে একটি মাত্র চল রাশির স্বাধীন পরিবর্তন সম্ভব : চাপ স্থির হলে তাপমাত্রা বা তাপমাত্রা স্থির রেখে চাপ। এই সাম্যগুলি 'রেখা' দিয়ে দশা-লেখতে চিত্রিত হয়।

ত্রি-দশা সাম্য : এক্ষেত্রে একটি মাত্র কঠিন \rightleftharpoons তরল \rightleftharpoons বাষ্প সাম্য সম্ভব।

$P = 3$ হওয়ায় $F = 1 - 3 + 2 = 0$ এখানে স্বাতন্ত্র্যমাত্রা শূন্য। এটি একটি নির্দিষ্ট বিন্দু দিয়ে দশা লেখতে চিত্রিত হবে। এই বিন্দুকে ত্রি-দশা বিন্দু বা ত্রি-বিন্দু (Triple point) বলে।

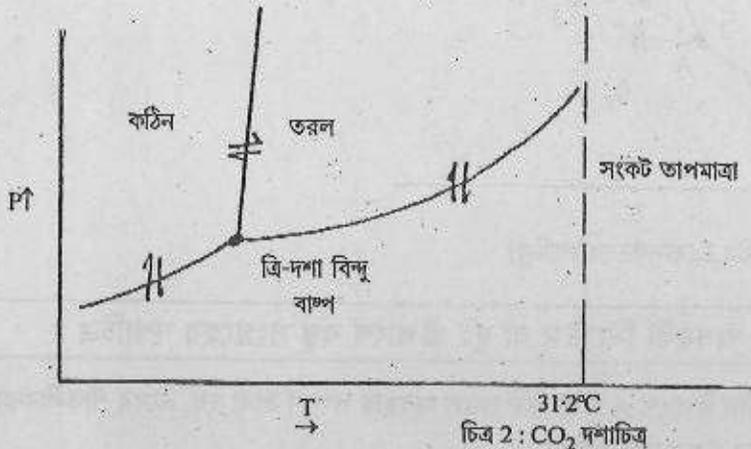
OC রেখা তরল = বাষ্প সাম্য বিভাজন রেখা। চিত্রে OC একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রা (374°C)-এর পর আর থাকে না কারণ তরল তার সংকট তাপমাত্রার ওপরে হয়ে যায়।

'O' বিন্দুকে ত্রি-বিন্দু বলে। এর তাপমাত্রা 0.0098°C চাপ 4.58 মি.মি।

লেখ এর ব্যবহার : ধরি কোন নির্দিষ্ট চাপে T_1 তাপমাত্রায় a বিন্দু হতে আমরা শুরু করছি। লেখ অনুযায়ী এক্ষেত্রে শুধুমাত্র কঠিন দশা বর্তমান। এই অবস্থায় স্থির চাপে তাপমাত্রা বৃদ্ধি করা হলে এক সময় আমরা b বিন্দুতে পৌঁছাই। b বিন্দুটি বাষ্প দশার অন্তর্গত অর্থাৎ a বিন্দু হতে স্থির তাপে বরফকে উত্তপ্ত করলে আমরা তরলে না পৌঁছে সরাসরি বাষ্পে পৌঁছাই। কঠিন উর্ধ্বপাতিত হয়। পক্ষান্তরে আমরা যদি কঠিন দশার C বিন্দু হতে শুরু করে স্থির চাপে তাপমাত্রা বৃদ্ধি করি তবে কিছু সময় পরে তরল (যে কোন বিন্দু ধরি d) এবং আরও বেশি তাপমাত্রায় বাষ্পে পৌঁছাই (v বিন্দু)। এক্ষেত্রে d' বিন্দুতে ঐচাপে কঠিন গলে তরল হয় [d' এর তাপমাত্রা, ঐ চাপে কঠিনের গলনাঙ্ক নির্দেশ করে] এবং d'' বিন্দুতে তরল-বাষ্প সাম্য স্থাপিত হয়।

স্পষ্টতই, একটি কঠিনকে তার ত্রি-দশা বিন্দুর সম্পর্কিত চাপ অপেক্ষা বেশি চাপে উত্তপ্ত করলে আমরা স্বাভাবিক পরিবর্তন অর্থাৎ কঠিন হতে তরল হয়ে বাষ্প দশা পাই। যদি কঠিনকে তার ত্রি-দশা বিন্দু-চাপের কম চাপে উত্তপ্ত করা হয় তবে কঠিন সরাসরি উর্ধ্বপাতিত হয়। এটাই উর্ধ্বপাতন ক্রিয়ার নীতি।

7C.5.2. কার্বন ডাইঅক্সাইড সিস্টেমের দশা : (এক অবয়বী CO_2 সিস্টেমের ভৌত অবস্থার সাম্য জলের মতই। দশাচিত্র তাই H_2O এর দশাচিত্রের মত। এখানে উপাংশ সংখ্যা = এক ($C = 1$) তিনটি পৃথক দশা কঠিন, তরল, বাষ্প সম্ভব। এই সংগ্রহের ত্রি-দশা বিন্দু চাপ 5.11 বায়ুমণ্ডলীর চাপ হওয়ায়, স্বাভাবিক চাপে এর গ্যাসীয় দশা তাপমাত্রা হ্রাসে সরাসরি কঠিনে পরিণত হয়, এবং এই কঠিন তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে উর্ধ্বপাতিত হয়। এর ফলে কঠিনের সাথে কোন তরল থাকে না। কঠিন CO_2 কে শুষ্ক বরফ বলে। 31.2°C ও CO_2 সংকট তাপমাত্রা অতিক্রম করে বলে স্বাভাবিক তাপমাত্রায় CO_2 গ্যাসীয় এবং এর সাথে কোন তরল থাকে না।



7C.5.3 সালফার সিস্টেমের দশা চিত্র : উপাংশ সংখ্যা (c) এক। সম্ভাব্য দশা রম্বিক (কঠিন, S_R); (মনোক্লিনিক (কঠিন, S_M); তরল S_L); এবং বাষ্প (S_V) — মোট চারটি।

সম্ভাব্য এক দশা ($P = 1$) সাম্য (i) একাকী রখিক (ii) শুধু মনোক্রিনিক (iii) তরল দশা (iv) কেবল কঠিন। স্বাভাবিক মাত্রা $F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$, চাপ ও তাপমাত্রা স্বাধীন চল রাশি। প্রতিটি দশা সাম্য একটি করে ক্ষেত্রের সাহায্যে চিহ্নিত হবে।

দ্বি-দশা সাম্য ($P = 2$) : (i) $S_R - S_M$ (ii) $S_R - S_L$ (iii) $S_R - S_V$ (iv) $S_M - S_L$ (v) $S_M - S_V$ (vi) $S_L - S_V$

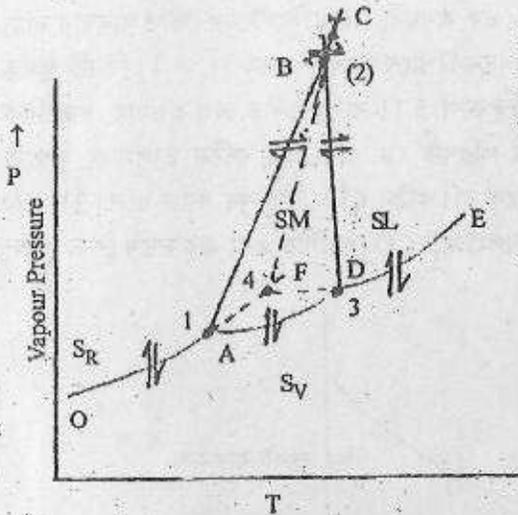
$F = 1 - 2 + 2 = 1$, এক করে রেখা দিয়ে এই ছটি সাম্য চিহ্নিত হবে।

ত্রি-দশা সাম্য ($P = 3$) (i) $S_R - S_M - S_L$ (ii) $S_R - S_M - S_V$ (iii) $S_R - S_L - S_V$ (iv) $S_M - S_L - S_V$ এক্ষেত্রে $F = 1 - 3 + 2 = 0$; কতগুলি স্থির বিন্দু দিয়ে ত্রি-দশা বিন্দুগুলি চিহ্নিত হবে।

চারদশা সাম্য ($P = 4$); $F = -1$, এটি অসম্ভব। তাই চারটি দশা কখনও একত্রে পাওয়া যাবে না।

দশা চিত্র : সালফারের দশাচিত্র চিত্র 3 এ দেখান হয়েছে।

নিম্ন তাপমাত্রায় রখিক S_R সবচেয়ে সুস্থিত অবস্থায়। দশা লেখ তাই $S_R - S_V$ রেখা দিয়ে শুরু।



| | |
|------------------------|--|
| OA : $S_R - S_V$ সাম্য | A বিন্দু $S_R - S_M - S_V$ ত্রি-বিন্দু |
| AB : $S_R - S_M$ সাম্য | B বিন্দু $S_R - S_M - S_L$ ত্রি-বিন্দু |
| BC : $S_R - S_L$ সাম্য | D বিন্দু $S_M - S_L - S_V$ ত্রি-বিন্দু |
| BD : $S_M - S_L$ সাম্য | F বিন্দু $S_R - S_V - S_L$ ত্রি-বিন্দু |
| AD : $S_M - S_V$ সাম্য | এই অসুস্থিত, সহজে পাওয়া যায়না |
| DE : $S_L - S_V$ সাম্য | |

চিত্র 3 (সালফারের দশাচিত্র)

7C.6 দুই অবয়বী সিস্টেম বা দুই উপাংশ বস্তু সংগ্রহের দশাচিত্র :

দুটি কঠিন উপাংশ A ও B যদি তরল অবস্থায় সম্পূর্ণ দ্রাব্য হয়, এদের শীতলীকরণে কি ঘটে তা A ও B-এর প্রকৃতির উপর নির্ভরশীল।

(ক) (1) A ও B র মিশ্র তরল অবস্থা হতে বিগলিত সংগ্রহকে শীতল করা হলে প্রথমে কঠিন A বা

কঠিন B পৃথকীভূত হয়। ক্রমশ শীতল হতে হতে এক সময় বেশ কিছু পরিমাণ A (বা B) অধঃক্ষিপ্ত হবার পর সমগ্র মিশ্রণটি একত্রে কঠিনে পরিণত হয়। এক্ষেত্রে ছির চাপে কঠিনিভবনের তাপমাত্রা নির্দিষ্ট থাকে শুধু তাহি নয় মিশ্র কঠিনে A ও B র শতকরা হার এক থাকে। কঠিনটি এমন আচরণ করে যেন এটি একটি বিশুদ্ধ একক পদার্থ। একে Eutectic mixture বলে। এই Eutectic mixture (গলন ক্রান্তিক মিশ্রণ যে তাপমাত্রায় কঠিনে পরিণত হয় তাকে Eutectic temperature গলন ক্রান্তিক উষ্ণতা বলে। Eutectic মিশ্রণটি একটি নিম্ন গলনাঙ্ক কঠিন পদার্থ।

(2) A ও B যদি ধাতু হয় তবে নিম্ন গলনাঙ্ক কঠিনটি একটি নরম ধাতুসংকর (Soft alloy) হবে। Pb-Sb, Bi-Cd মিশ্রণে এই রকম নিম্ন গলনাঙ্ক ধাতুসংকর পাওয়া যায়।

(3) A ও B-এর একটি জল, অপরটি যদি কোন লবণ যেমন KI, NaCl হয় তবে নিম্ন গলন মিশ্রণটিকে হিমমিশ্রণ (Freezing Mixture) বলে।

(4) বরফে লবণ (KI/NaCl) যোগ করা হলে বরফের গলনাঙ্ক কমে যায় তাই 0°C এর বরফ গলে যায়, ঐ বরফ গলা জলে লবণ দ্রবীভূত হয়। এই কারণে শীতের দেশে তুষারপাতে যখন রাস্তা ঘাট বন্ধ হয়ে যায় তখন NaCl ছিটিয়ে বরফ গলিয়ে রাস্তা পরিষ্কার করা হয়।

ঘাভাবিকভাবে, লবণ মিশ্রিত ঐ জল, আরও নিম্ন তাপমাত্রায় কঠিন হয়। নিম্ন তাপমাত্রায় পাওয়া ঐ কঠিনকে হিমমিশ্রণ বলে।

(খ) কিছুক্ষেত্রে উচ্চ গলনাঙ্কের কঠিন সংকর পাওয়া সম্ভব। A ও B র গলিত মিশ্রণ শীতল করলে কঠিন A (বা কঠিন B) পৃথক হয়। কিন্তু A ও B র একটি নির্দিষ্ট অনুপাতের গলিত মিশ্রণকে শীতল করলে A ও B উভয়ের গলনাঙ্ক অপেক্ষা বেশি তাপমাত্রায়, সুনির্দিষ্ট গলনাঙ্ক ও সংযোগ অনুপাত সম্পন্ন একটি কঠিন পৃথক হয়।

Mg ও Sn মিশ্রণ হতে Mg_2Sn জাতীয় একটি কঠিন পৃথক হয় যার গলনাঙ্ক Mg ও Sn উভয় অপেক্ষা বেশি। এটি একটি শক্ত ধাতু সংকর [Hard alloy]

7C.7 উদত্যাগ ও উদগ্রহণ (Efflorescence and Deliquescence) :

যদি কোন স্ফটিক জল যুক্ত কেলাসের সাম্যাবস্থার বাষ্প চাপ যদি বাতাসে জলীয় বাষ্পের পার্শ্বচাপ অপেক্ষা বেশি হয়, তবে কেলাস হতে কেলাস-জল বিয়োজিত হয়ে বাতাসে মিশে যায়, কেলাস তার আকৃতি হারায় অনেক ক্ষেত্রে অনিয়াতাকার গুঁড়োয় পরিণত হয়। লবণটি অনার্দ্র হয়ে পড়ে। এই প্রক্রিয়াকে উদত্যাগ বলে। $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ বাতাসে জল ছেড়ে Na_2CO_3 , H_2O তে পরিণত হয় এক কেলাস হতে অনিয়াতাকারে পরিণত হয়। $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ একটি উদত্যাগী কেলাস। স্পষ্টতই উদত্যাগ বাতাসে আর্দ্রতার মাত্রা নির্ভর। শুকনো বাতাসে উদত্যাগ দ্রুত হয়।

যদি কোন লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণের বাষ্পচাপ অপেক্ষা বাতাসে উপস্থিত জলীয় বাষ্পের আংশিক চাপ বেশি হয় তবে কঠিনটিকে বাতাসে রেখে দিলে তা বাতাস হতে জল সংগ্রহ করে দ্রবণে পরিণত হয়। এই ধরনের কঠিনকে উদগ্রাহী কঠিন বলে। এই ঘটনাটির নাম উদগ্রহণ। CaCl_2 , LiF লবণগুলি তীব্র উদগ্রাহী।

7C.8 কতকগুলো অসমসত্ত্ব সিস্টেমের ব্যবহারিক আলোচনা :

(১) বিশুদ্ধ লোহা (পেটা লোহা)-এর সাথে পরিমাপমত কার্বন ও কিছু ইম্পাতের মধ্যে ম্যাঙ্গানিজ মিশিয়ে (স্পাইজেল নামে ধাতু সংকরের সাহায্যে), লোহার স্থিতিস্থাপকতা ও শক্তির পার্থক্য ঘটিয়ে বিভিন্ন জাতের ইম্পাত তৈরি করা হয়। কার্বন-এর একটি অংশ লোহার সাথে আয়রন কার্বাইড Fe_3C তৈরি হয়। কিছু অংশ মুক্ত কার্বন হিসেবে থেকে যায়। Fe_3C ও মুক্ত কার্বনের অনুপাতের তারতম্য ইম্পাতের ধর্ম নির্ণয় করে।

(২) তাপ জারণ ও ভস্মীকরণে ধাতুর পরিভূত আকরিককে গলনাঙ্কের নীচে পোড়ানো হয়। কোন কারণে আকরিক গলে গেলে বা আকরিকের কোন অংশ গলে গেলে যে বিগলিত মিশ্রণ তৈরি হবে তা থেকে নিম্ন হিমাঙ্ক বা উচ্চ হিমাঙ্কের কঠিন সৃষ্টি হতে পারে। সেক্ষেত্রে ধাতু নিষ্কাশন দুঃসাধ্য হবে।

7C.9 নির্দিষ্ট স্ফুটনাঙ্ক মিশ্র তরল (Azeotrope)

দুই তরলের নির্দিষ্ট আনুপাতিক মিশ্রণ অনেকক্ষেত্রে স্থির চাপে নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ফোটে যাতে মিশ্রণটিকে একক তরল হিসেবে মনে হয়। একে স্থির স্ফুটনাঙ্ক মিশ্রণ (Azeotrope) বলে।

ব্যবহার : HCl + জল মিশ্রণ স্থির স্ফুটনাঙ্ক মিশ্রণ দিলে সেই মিশ্রণে HCl এর পরিমাণ নির্দিষ্ট হওয়ায় মিশ্রণটিতে HCl এর গাঢ়ত্ব নির্দিষ্ট হয় একে মুখ্য প্রমাণ দ্রবণ হিসেবে ব্যবহার করা চলে।

অসুবিধে : দুটি তরল যদি স্থির স্ফুটনাঙ্ক মিশ্রণ দেয় তবে পাতনের সাহায্যে এদের পৃথক করা চলে না।

অ্যাজিওট্রোপ কোন যৌগ নয়

স্থির স্ফুটনাঙ্ক মিশ্রণ কোন যৌগ নয়। যে চাপে মিশ্রণ পাওয়া গেছে সেই চাপ পরিবর্তিত করলে স্ফুটনাঙ্ক ও মিশ্রণের উপাংশদুটির অনুপাত দুই-ই পাল্টে যায়। চাপ পরিবর্তনের সাথে উপাংশের অনুপাত পরিবর্তন প্রমাণ করে স্থির স্ফুটনাঙ্ক মিশ্রণ যৌগ নয়।

অ্যালকোহলের জলীয় দ্রবণের পাতনে অ্যালকোহলে পাওয়া যায় না :

অ্যালকোহল জলের সাথে 95.5% অ্যালকোহল অবস্থায় স্থির স্ফুটনাঙ্ক তরল সৃষ্টি করে। এর ফলে অ্যালকোহলের পাতনে সর্বাধিক 95.5% কোহলীয় দ্রবণ পাই, শূন্য অ্যালকোহলে পাইনা।

7C.10 নার্নস্টের বণ্টন নীতি (Nernst Distribution Law)

যদি কোন দ্রাব দুটি নিজেদের মধ্যে অমিশ্রণযোগ্য অথচ একত্রে থাকা তরলে পৃথকভাবে দ্রবীভূত হয় তবে, এই তরল দুটির কোনটিতে দ্রাবটির কোন ধরনের বিয়োজন, আসঞ্জন বা বিক্রিয়া না হলে, তরল দুটিতে দ্রাবের গাঢ়ত্বের অনুপাত সর্বদা ধ্রুবক হবে।

মনে করি I_2 দ্রাবটি একটি পাত্রে একত্রে রাখা জল ও ক্লোরোফর্ম দ্রবীভূত অবস্থায় আছে। জল ও ক্লোরোফর্ম অমিশ্রণযোগ্য। এক্ষেত্রে জলে I_2 এর গাঢ়ত্ব C_{I_2} , জল ও ক্লোরোফর্মে I_2 এর গাঢ়ত্ব C'_{I_2} ক্লোরোফর্ম

এর অনুপাত $\frac{C_{I_2, \text{ জল}}}{C'_{I_2, \text{ ক্লোরোফর্ম}}}$ ধ্রুবক হবে। $K_D = \frac{C_{I_2, \text{ জল}}}{C'_{I_2, \text{ ক্লোরোফর্ম}}}$ স্থির তাপমাত্রায় ধ্রুবক। K_D কে বিভাজন বা বণ্টন ধ্রুবক বলে।

এই সূত্র ব্যবহার করে বিভিন্ন দ্রাব তাদের মিশ্রণ হতে পৃথক করা যায়।

7C.11 বাষ্প পাতন (Steam distillation)

জলে অমিশ্রণযোগ্য কোন তরলের মধ্যে ফুটন্ত জলীয় বাষ্প চালনা করলে তরলটি নিজের (এবং জলের) স্ফুটনাঙ্কের অনেক কম তাপমাত্রায় ফুটে থাকে। ফলে জলীয় বাষ্প চালনা করা হলে তরলটি জলীয় বাষ্পের সাথে একত্রে বাষ্পীভূত হয়ে পৃথক হয়ে যায়। ঐ বাষ্প মিশ্রণকে সংগ্রহ করে ঠান্ডা করলে তরল ও জল পাত্রে জমা হয়। যেহেতু তরলটি জলে অমিশ্রণীয়। এরা পৃথক দুটি স্তর তৈরি করে। খুব সহজেই বিভাজন ফানেল (Separating funnel) ব্যবহার করে তরলকে জল হতে পৃথক করা যায়।

এইভাবে জলে অমিশ্রণযোগ্য কোন তরলে ফুটন্ত জলীয় বাষ্প চালনা করে তরলকে পৃথক করা ও বিশুদ্ধ অবস্থায় পাবার প্রক্রিয়াকে বাষ্প পাতন বলে। বাষ্প পাতনে তরল স্ফুটনাঙ্কের নীচে পাতিত হয়ে বেরোয় বলে, যে সমস্ত তরল স্ফুটনাঙ্কের কাছে অসুস্থিত তাদের জন্য বাষ্প পাতন অত্যন্ত উপযোগী।

7C.12 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

- ১) দশা সাম্য সংক্রান্ত স্নাতন্ত্র মাত্রা ও উপাংশ সংখ্যার সংজ্ঞা দিন।
- ২) জলের দশা চিত্র আঁকুন ও এর ব্যাখ্যা দিন।
- ৩) (ক) নার্নস্ট এর বণ্টনসূত্র (খ) বাষ্প পাতন (গ) নিম্ন গলনাঙ্ক কঠিন (eutectic) এর টীকা লিখুন
- ৪) কার্বন ডাইঅক্সাইড-এর দশা চিত্র একে লেবেল করুন (ব্যাখ্যার প্রয়োজন নেই)। এই চিত্রের সাহায্যে ত্রি-দশা বিন্দু এবং সংকট তাপমাত্রা ব্যাখ্যা করুন।
- ৫) স্থির-স্ফুটনাঙ্ক তরল কোন যৌগ নয় — আলোচনা করুন।

৬) গিবসের দশা সূত্র লিখে পদগুলিকে ব্যাখ্যা করুন। $\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$ বিক্রিয়াটি সাম্যাবস্থায় আছে। এর উপাংশ সংখ্যা, দশা ও স্বাতন্ত্র্য ও মাত্রা আলোচনা করুন।

৭) শুষ্ক বরফ কী? একে কীভাবে পাই? এটি শুষ্ক কেন? তরল কার্বনডাই অক্সাইড কীভাবে পাওয়া যায়?

৮) অ্যালকোহল ও জলের মিশ্রণ পাতিত করে অনার্দ্র ইথানল প্রস্তুত সম্ভব নয় কেন?

৯) ত্রি-দশা বিন্দু কী? এর তাৎপর্য কী? একটি ব্যবহারিক প্রয়োগ লিখুন।

১০) সালফার সিস্টেমের চারটি দশা কখন ও একত্রে থাকে না কেন?

১১) উদত্যাগ ও উদগ্রহণ প্রক্রিয়া ব্যাখ্যা করুন।

১২) হিম মিশ্রণ কী? “বরফে নুন দিলে বরফ গলে যায়”— এই প্রক্রিয়ার ব্যবহার উদ্দেশ্যে করুন।

একক 7D □ কোলয়েড

গঠন

7D.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

7D.2 কোলয়েডের সংজ্ঞা

7D.3 কোলয়েডের শ্রেণীবিভাগ

7D.4 কোলয়েডের প্রস্তুতি

7D.5 কোলয়েডের স্থায়িত্ব

7D.6 কোলয়েডের আধানের উৎস

7D.7 তড়িৎ-দ্বিস্তর ও জেটা বিভব

7D.8 কোলয়েডের বিশুদ্ধীকরণ

7D.9 কোলয়েডের বিভিন্ন ধর্ম

7D.10 কোলয়েডের তঞ্চন সংক্রান্ত সুলজ্জ হার্ডি নিয়ম

7D.11 দৈনন্দিন জীবনে কোলয়েড এর ব্যবহার

7D.12 অনুশীলনী

7.D.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা :

প্রকৃত দ্রবণে দ্রাব দ্রাবকের মধ্যে একক কণা অণু বা আয়নরূপে অবস্থান করে। অদ্রাব্য বা অখণ্ডকিণ্ড পদার্থের কণারা সংঘবন্ধ অবস্থায় 'বড়' আকারে থাকে এবং খালি চোখে দেখা যায়। এর মাঝামাঝি পর্যায়ে কিছু কণা সমসত্ত্ব মাধ্যমে বিকীর্ণ অবস্থায় অবস্থান করে, যে কণাগুলি আকারে ওপারের দুটি ক্ষেত্রের কণাদের মাঝামাঝি— অণু অপেক্ষা যারা বড় কিন্তু সাধারণ অণুবীক্ষণে দেখার মত বড় নয় (ব্যাস 5×10^{-7} cm – 2×10^{-5} cm এর মধ্যে)। এদের বলা হয় 'কোলয়েড মিশ্রণ বা কোলয়েড বিক্ষেপণ' (Colloidal dispersions)। কোলয়েড কোন বিশেষ শ্রেণীর পদার্থ নয়, এটি পদার্থের একটি বিশেষ অবস্থা মাত্র। এদের বিশেষ কিছু ধর্ম, ব্যবহার ও প্রয়োগ এদেরকে পৃথকভাবে গণ্য করার মূল কারণ।

সোনা, রূপা, প্রভৃতি ধাতুরাজদের কোলয়েড আন্ত্রিক জাতীয় পেটের রোগের প্রতিষেধক। দুধ, দই,

জ্যাম, জেলি, চোরাবালির মত আমাদের বহুল-পরিচিত অনেকেই মূলত কোলয়েড। আকাশের নীলরঙ, সূর্যোদয় বা সূর্যাস্তের লাল রঙ, বিপদ সংকেতের লাল রঙ— এদের মূলে রয়েছে কোলয়েড-এর উপস্থিতি। ধোঁয়াশা, কুয়াশা, মেঘ, দাড়ি কাটার ফোম এরা সবাই ভিন্ন ভিন্ন ধরনের কোলয়েড।

উদ্দেশ্য :

এই অধ্যায়টি পড়ে আপনারা নিচের বিষয়সমূহ জানতে পারবেন—(১) কোলয়েডের সংজ্ঞা ও ধর্ম, (২) কোলয়েডের প্রকৃতি ও বিশুদ্ধিকরণ, (৩) কোলয়েডের স্থায়িত্ব ও সংরক্ষণ (৪) কোলয়েডের আধানের উৎস। (৫) দৈনন্দিন জীবনে কোলয়েডের ব্যবহার।

7.D.2 কোলয়েডের সংজ্ঞা

পদার্থের তিনটি মূল দশা (কঠিন, তরল ও কঠিন)-এর কোন একটি যদি অত্যন্ত সূক্ষ্ম কণিকার আকারে অপর দশার সমসত্ত্ব অংশে অবস্থান করে তবে এই মিশ্রণকে কোলয়েড সিস্টেম বলে।

দুটি দশার যেটি সূক্ষ্ম কণার আকারে থাকে তাকে বিস্তৃতদশা (Dispersed phase) এবং অপর দশা, যার সমসত্ত্ব আধারে কণাগুলি বিস্তৃত থাকে, তাকে বিস্তার বা বিক্ষেপণ মাধ্যম (Dispersion medium) বলে। উদাহরণস্বরূপ, কোলয়ডীয় গোল্ড (সোনা) বিস্তৃত দশা এবং জল বিস্তার মাধ্যম। কোলয়েড এর বিস্তৃত দশার কণাগুলির পৃষ্ঠ তলের ক্ষেত্রফল : আয়তনে-এর অনুপাত খুব বেশি হয়।

নিম্নে বিভিন্ন প্রকার কোলয়ডীয় সিস্টেমের একটি তালিকা দেওয়া হল।

| কোলয়েডের নাম | বিস্তৃত দশা | বিস্তার বা বিক্ষেপণ | উদাহরণ |
|---------------|-------------|---------------------|---|
| মল | কঠিন | তরল | টুথপেস্ট, স্টার্চ-প্রোটিন-এর জলীয় দ্রবণ। |
| ইমালসন | তরল | তরল | জলে তেল, দুধ, মাখন। |
| এরোসল | কঠিন | গ্যাস | ধোঁয়া, ধূলা বাড়। |
| এরোসল | তরল | গ্যাস | কুয়াশা, মেঘ। |
| ফোম | গ্যাস | তরল | ফোম, নদী |
| কঠিন ফোম | গ্যাস | কঠিন | পিউমিক পাথর |
| কঠিন অবদ্রবণ | সোনা (কঠিন) | কাঁচ (অতিশীতল তরল) | বুদ্ধিকাচ |
| জেল | তরল | কঠিন | জেলি, চিজ, দই |

মন্তব্য : গ্যাস - গ্যাসের মিশ্রণ সর্বদাই দ্রবণ।

7.D.3 কোলয়েড এর শ্রেণীবিভাগ

বিস্তার মাধ্যম ও বিস্তৃতদশার আসক্তি অনুযায়ী কোলয়েডকে দুটি মূল ভাগে বিভক্ত করা যায় :

(১) দ্রাবক - আতঙ্কী বা দ্রাবক বিদ্বেষী (Solvent - hating or lyophobic এবং (২) দ্রাবক - অনুরক্ত বা দ্রাবক - আসক্ত (Solvent loving lyophilic)। দ্রাবক জল হলে এদের বলা হয় যথাক্রমে হাইড্রোফোবিক ও হাইড্রোফিলিক সল। নাম হতেই সহজে অনুমান করা যায় যে দ্রাবক - অনুরক্ত দ্রাবগুলি তরলে (জলে) দ্রাব্য, সুস্থিত এবং এদের দ্রবণে প্রবেশ পরাবর্ত ফিয়া (Reversible)। এদের দ্রবণকে বাষ্পায়িত করে তরল অপসারণ করে যে দ্রাব পাওয়া যায়, তার সাথে তরল পুনরায় যোগ করে সহজেই আবার পুরানো দ্রবণ ফিরে পাওয়া সম্ভব। এর ফলে দ্রাবক - আসক্ত কোলয়েড প্রকৃত দ্রবণের মত আচরণ করে। প্রকৃতপক্ষে এই দ্রাব্য দ্রাবের কণাগুলি আকারে এত বড় যে একটি অণু-ই কোলয়েড আকার ($r = 10^{-7}$ cm হতে 10^{-5} cm) পায়। এরা প্রকৃত কোলয়েড নয়, অনেক ক্ষেত্রেই কোলয়েড ধর্ম এদের কাছে পাওয়া যায় না। দ্রাবক - আতঙ্কী কোলয়েডকে দ্রাবক পছন্দ করেনা। ফলে এরা তুলনায় অসুস্থিত। দ্রাবকে এসব দ্রাবের উপস্থিতি গৌণ কোন কারণে ঘটে।

● বিপুল পৃষ্ঠতল ক্ষেত্রফল। প্লবতার কারণে কণাগুলি দ্রাবকে ভাসমান অবস্থায় থাকে (প্লবতা বল > অভিকর্ষজ আকর্ষণ বল)

● জলে দ্রাব্য কিছু কণা (মূলত আয়ন) অনেক ক্ষেত্রে কোলয়েড কণাগুলিকে ধারণ করে, স্থিতি দেয়।

এ কারণে দ্রাবক-আতঙ্কী কোলয়েড অসুস্থিত ও অপরাবর্ত। কোনভাবে কণাগুলির পৃষ্ঠ তলের ক্ষেত্রফল কমিয়ে প্লবতা কমালে বা ধারক আয়নগুলি কোনভাবে সরিয়ে দিলে বিকীর্ণ দশার কণাগুলি অধঃক্ষিপ্ত হয়।

● কিছু বিশেষ পরিস্থিতিতে কোলয়েড এর বিকীর্ণ কণাগুলি 'গুচ্ছে' পরিণত হয় এবং একের ওপর অপরটি জমা হতে থাকে। এই গুচ্ছ ক্রমশঃ বড় হয়ে ঘন সংবন্ধ হলে পৃথকীকৃত বা অধঃক্ষিপ্ত হতে পারে। কোলয়েড এর বিকীর্ণ কণার এই অধঃক্ষিপ্তকে তঞ্চন (Coagulation) বলে।

7.D.4 কোলয়েডের প্রস্তুতি

১। দ্রাবক আসক্ত কোলয়েড দ্রবণ সহজেই দ্রাবক বা দ্রব-উষ্ণ দ্রাবকে দ্রাব মিশিয়ে পাওয়া সম্ভব। যেমন জলে স্টার্চ, প্রোটিনের সল এ জাতীয় কোলয়েড।

২। দ্রাবক - আতঙ্কী কোলয়েড প্রস্তুতির দুটি ধরনের প্রক্রিয়া আছে। (ক) বিভাজন পদ্ধতি (disintegration method) (খ) সংগুনন বা সংযুক্তি পদ্ধতি (condensation method)

(ক) বিভাজন পদ্ধতি : এই পদ্ধতিতে বড় বড় খণ্ডকে বিচূর্ণ করে কোলয়েডের আকারের কণিকায় পরিণত করা হয়। বড়, অদ্রাব্য বা অধঃক্ষিপ্ত কণাকে বিভাজন প্রক্রিয়ায় বিকীর্ণ করে কোলয়েড পাবার তিনটি মূল ব্যবস্থা হল :

(i) কোলয়েড মিল (Colloid Mill) এর ব্যবহার দুটি গম-পেষা যন্ত্রের মত ঘূর্ণায়মান চাকতির মাঝে যে অধঃক্ষেপকে কোলয়েড করা হবে তাকে নিয়ে কিছু কেলাসাকার জলে দ্রাব্য কঠিনকে ঘর্ষণ সৃষ্টির জন্য যোগ করে, মিল চলিয়ে দিলে, চাকতির প্রবল ঘূর্ণনে কোলয়েড আকারের কণা তৈরি হয়ে দ্রাবক মাধ্যমে বিক্ষিপিত হয়।

AgCl অধঃক্ষেপ এর সাথে NaCl কেলাস মিশিয়ে কোলয়েড মিলে AgCl এর কোলয়েড পাওয়া যায়।

ii) তড়িৎ বিক্ষিপণ : সোনা, রূপা বা প্ল্যাটিনামের দুটি দণ্ড জলে পরস্পরের খুব কাছাকাছি অবস্থায় রেখে, একে অপরকে স্পর্শ করছেন। এ অবস্থায় এদের দুটিকে উচ্চবিভব সম্পন্ন কোন উৎসের সাথে যুক্ত করা হলে, দণ্ড দুটির মধ্যে তড়িৎক্ষরণ হয়। এতে ক্ষুলিঙ্গ সৃষ্টি হয় তার উত্তাপে ধাতুদণ্ডের কিছু অংশ বাষ্পায়িত হয়ে ছোট ছোট বিকীর্ণ-কণায় জলে বিক্ষিপিত হয়ে এই ধাতুর কোলয়েড সৃষ্টি করে। জলকে হিমমিশ্রণে রেখে বাষ্পায়ন বন্ধ করা হয়। এই পদ্ধতিকে ব্রেডিগ (Bredig) প্রণালী বলে।

(iii) পেপটাইজেশান : সদ্য প্রস্তুত অধঃক্ষেপকে, এই অধঃক্ষেপের সঙ্গে একটি আয়ন এক, এধরনের কোন তড়িৎ বিশ্লেষ্যের সঙ্গে ঝাঁকালে, অধঃক্ষেপ এই 'সম' আয়নটির সংঙ্গে যুক্ত হয়ে বিকীর্ণ হয় এবং কোলয়েড সৃষ্টি করে।

সদ্যপ্রস্তুত AgCl অধঃক্ষেপকে KCl দ্রবণ মিশিয়ে ঝাঁকালে, এমনকি AgNO₃ এর সাথে KCl যোগ করে অধঃক্ষেপণ কালে অত্যন্ত দ্রুতহারে বেশ কিছু অতিরিক্ত KCl যোগ করা হলে AgCl এর কোলয়েড পাওয়া যায়।

(খ) সংগুণন বা সংযুক্তি পদ্ধতি : এই পদ্ধতিতে অনুসমূহ বা সূক্ষ্ম কণিকাসমূহ জেট বন্ধ হয় এবং কোলয়ডিয় আকারের কণা উৎপন্ন হয়। (i) রাসায়নিক বিক্রিয়ায় : (ক) সোডিয়াম থায়োসালফেটের দ্রবণে লঘু HCl মেশালে কোলয়ডিয় সালফার পাওয়া যায়। এই বিক্রিয়াটি অজৈব নমুনার গুণগত বিশ্লেষণ কালে যায় থায়োসালফেট থাকলে বিশ্লেষণে বাধা সৃষ্টি করে। ফিল্টার কাগজের ছোট কুঁচি সহযোগে দ্রবণটি গরম করে কোলয়েড সালফার দূর করে তবে বিশ্লেষণ এগোতে হয়। (খ) ফেরিক ক্লোরাইডের জলীয় দ্রবণ ঘোলা হয়। অর্ধবিশ্লেষণে FeCl₃ হতে যে Fe(OH)₃ তৈরি হয় তার কোলয়েড এর কারণ। সামান্য HCl যোগ করে এ ঘোলা-ভাব দূর করা সম্ভব।

(গ) গোল্ড ক্লোরাইডকে [AuCl₃ বা HAuCl₄] HCHO দিয়ে বিজারিত করে লালরঙের গোল্ডসল তৈরি করা হয়।

(ii) দ্রাবক পরিবর্তন করে : কোন দ্রাবকে দ্রাব্য পদার্থকে, দ্রাবক পাল্টে কোলয়েড করা সম্ভব যদি দ্বিতীয় দ্রাবকে দ্রাবটি অদ্রাব্য হয়। এই পদ্ধতিতে গন্ধক, ফসফরাস প্রভৃতি দলে অদ্রবণীয় পদার্থের অ্যালকোহলীয় দ্রবণ অধিক জলে ঢেলে সল তৈরি করা হয়।

7.D.5 কোলয়েডের স্থায়িত্ব

কোলয়েড কণার স্থায়িত্ব দুটি বিষয়ের ওপর নির্ভরশীল—

(ক) কোলয়েড কণার পৃষ্ঠতলের ক্ষেত্রফল, আয়তন অপেক্ষা বহুগুণ বেশি হতে হবে। এই কারণে কোলয়েড কণা সৃষ্টি হয়ে তরলে সুস্থিত ভাবে বিক্ষিপ্ত হবে। পরবর্তীতে এদের সুস্থিতি নির্ভর করবে :

(খ) কোলয়েড কণাগুলির মধ্যে ভ্যানডারওয়ালের আকর্ষণ বল এবং তড়িৎ দ্বিস্তর বিকর্ষণ বলের উপস্থিতির ওপর।

সৃষ্টি হবার পর তরলে কোলয়েড কণাগুলি প্রচণ্ডগতিতে সঞ্চারশীল। এই প্রক্রিয়ায় কণাগুলি আকর্ষিত হয়ে কাছে এলে জমাট বেঁধে গুচ্ছে পরিণত হবে এবং অভিকর্ষজ বলের প্রভাবাধীন হয়ে অধঃক্ষিপ্ত হবে। এই জমাট বাঁধা বন্ধ করতে পারে বিকর্ষণ বলের উপস্থিতি। কোলয়েড কণাগুলির গায়ে তড়িতাধানের উপস্থিতি এই বিকর্ষণের কারণ। বলা হয় যে এই বিকর্ষণের ফলে যে শক্তির বাধাস্তর সৃষ্ট হয় তা কোলয়েড কণাগুলিকে একত্রিত হতে দেয় না। কোন কারণে এই বাধা দূর হলে আকর্ষণ বল কণাগুলিকে একত্রিত করে, অপরাবর্ত প্রক্রিয়ায় তঞ্চকিত করে অধঃক্ষেপণ ঘটাবে।

7.D.6 কোলয়েডের আধানের উৎস

জলীয় দ্রবণে কোলয়েডের কণা বেশির ভাগ ক্ষেত্রে আধানবাহী হয়। এই আধানের ভিন্নতর উৎস হতে পারে। এর মধ্যে গুরুত্বপূর্ণ উৎস হল :

(ক) পৃষ্ঠতলে উপস্থিত মূলকের বিভাজন : কোন কণার উপরিতলে অ্যাসিডিক কোন মূলকের বিয়োজন কণাটিকে ঋণাত্মক আধানগ্রস্ত করবে। বিপরীত ক্রমে ক্ষারীয় মূলকের বিয়োজন কণাটিকে ধনাত্মক আধানগ্রস্ত করে। স্বভাবতইঃ এই আধানের মান দ্রবণের pH নির্ভর।

(i) জলীয় দ্রবণে সাবান, ডিটারজেন্ট জাতীয় তড়িৎবিশ্লেষ্য কণার বিয়োজনে যে কোলয়েডীয় দ্রবণ পাই তা দ্রাবের স্বতঃ বিয়োজনে আধানগ্রস্ত [ঋণাত্মক আধান]

(ii) প্রোটিন সমূহের দ্রবণে- NH_2 এবং $-\text{COOH}$ উভয় মূলক উপস্থিত। তাই pH এর ওপর নির্ভর করে NH_2 হতে NH_3^+ এবং $-\text{COOH}$ হতে $-\text{COO}^-$ আয়ন (Zwitterion) একত্রে তৈরি হয়ে আধানগ্রস্ত কণা দেয়।

(খ) কেলাস জ্বালক হতে আংশিকভাবে আয়ন বিয়োগ

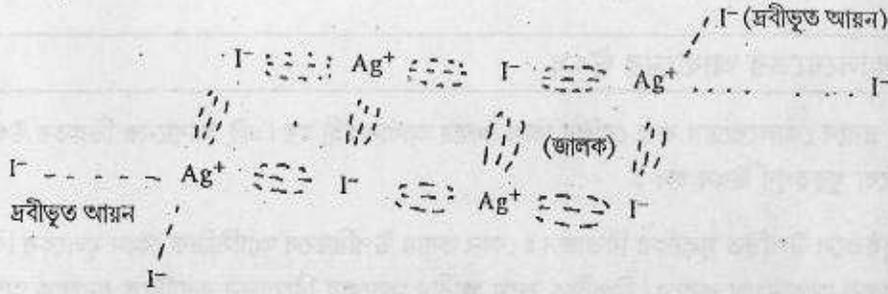
মনে করি সামান্য সিলভার আয়োডাইড জলে যোগ করা হল। সিলভার ও আয়োডাইড আয়ন দ্রবীভূত হবে। যদি সম পরিমাণ Ag^+ ও I^- দ্রবীভূত হয় তবে অবশিষ্ট কঠিন সিলভার আয়োডাইড নিষ্কড়িৎ হবে। প্রকৃতে, Ag^+ জলে বেশি পরিমাণে দ্রবীভূত হয়, ফলে অবশিষ্ট কঠিনের গায়ে ঋণাত্মক আধানের আন্তরণ সৃষ্টি

হয়। বাইরে থেকে Ag^+ যোগ করে ঐ আধানকে প্রশমিত করা সম্ভব। অতিরিক্ত Ag^+ যোগ করলে কঠিন পৃষ্ঠ ধনাত্মক আধানগ্রস্ত হবে।

(গ) আধানগ্রস্ত কণার অধিশোধন : কোলয়েড মিশ্রণে সামান্য তড়িৎ বিশ্লেষ্য প্রায়শই উপস্থিত থাকে। বারবার ডায়ালিসিস (dialysis) করে বা অন্য যে কোন প্রক্রিয়ায় এই তড়িৎবিশ্লেষ্যকে দূর করা হলে কোলয়েড অসুস্থিত হয়ে পড়ে, বড় কণায় পরিণত হয়ে অধঃক্ষিপ্ত হয়ে যায়। এ থেকে সিদ্ধান্ত করা চলে যে সামান্য আয়ন কোলয়েড এর আধান এর কারণ ও স্থায়িত্বের জন্য জরুরী। এর কারণ হিসেবে বলা হয় :

(i) অতিদ্রাব্য কিছু আয়ন কোলয়েডকে ভাসমান অবস্থায় ধরে রাখতে সাহায্য করে। NO_3^- আয়ন জলে অতিদ্রাব্য। নাইট্রেট আয়ন নিজে দ্রবীভূত থাকাকালীন অপর কণাকে 'ভাসমান' অবস্থায় থাকতে সাহায্য করে। এই প্রক্রিয়ায় কোলয়েড স্থায়ী হয় ও আধানগ্রস্ত হয়।

(ii) কোলয়েড কণার কেলাস জালকের ব্যাপ্তি : দ্রবণের আয়ন যদি কোলয়েড কণার কোন আয়নের সংগে একই হয়, তবে কোলয়েডের জালক, দ্রবীভূত ঐ আয়নের সাথে ক্রিয়ায় বর্ধিত জালক (extended lattice) সৃষ্টি করে কোলয়েডকে স্থায়িত্ব দিতে পারে।



(iii) সারফেকট্যান্ট (Surfactant) কোলয়েড কণার সংগে যুক্ত হয়ে কোলয়েড কণাকে আধানগ্রস্ত করে।

7.D.7 তড়িৎ দ্বি-স্তর ও জেটা বিভব [Electrical Double Layer and Zeta Potential]

দ্রাবকে বিক্ষিপ্ত কোলয়েড কণাগুলি তাদের আয়নীয় ধর্মের কারণে বা আরোপিত দ্বি-মেরুদ্বয়ের ফলে আধানগ্রস্ত হয়। কণাগুলির পৃষ্ঠতলে পাশ্চাত্য অঞ্চলের আয়ন বিন্যাসকে প্রভাবিত করে। এর ফলে কোলয়েড কণার সার্বিক আধানের বিপরীত আধান গ্রস্ত কণার গাঢ়ত্ব ঐ কোলয়েড কণার চারপাশে বৃদ্ধি পায়। দ্রাবকের উপস্থিতি, কোলয়েড ও আয়ন কণাগুলির সততঃ সম্পর্কগণিতার কারণে এরা স্পর্শ করেনা - কিছু নির্দিষ্ট দূরত্বে অবস্থান করে। এই অবস্থায় কোলয়েড কণার চারিদিকে একটি তড়িৎ-দ্বিস্তর সৃষ্টি হয়।

এ দ্বিস্তরের বিভব পার্থক্যকে জেটা বিভব (Zeta Potential) বলে।

জেটা বিভব : তরলের গভীরে অবস্থিত, কোলয়েড পৃষ্ঠতল হতে বহু দূরে, পৃষ্ঠতলে অবস্থিত তড়িৎ-

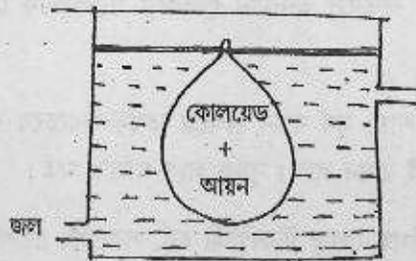
দ্বিস্তরের প্রভাবযুক্ত কোন বিন্দুর সাপেক্ষে কোলয়েড পৃষ্ঠতলের কাছে তড়িৎ-দ্বিস্তরের যে বিভব পার্থক্য তাকে জেটা বিভব বলে।

জেটা বিভব কোলয়েড কণার স্থায়িত্ব ব্যাখ্যা সাহায্য করে। শুধু তাই নয় জেটা বিভব সংক্রান্ত পাঠ আমাদের তড়িৎদ্বারের দ্বি-স্তর বিভব ও তার পরিবর্তন ও গতিতত্ত্ব পাঠে সাহায্য করে।

7.D.8 কোলয়েডের বিশুদ্ধীকরণ (Purification of Colloids)

অপোহন বা ঝিল্লীবিভ্রেষণ (Dialysis) : কোন অর্ধভেদ্যপর্দা (Semipermeable membrane) যেমন পার্চমেন্ট কাগজ ব্যবহার করে তড়িৎবিভ্রেষ্য মিশ্রিত কোলয়ডীয় মিশ্রণ হতে কোলয়েড কণা ও তড়িৎ বিভ্রেষ্যকে পৃথক করার প্রক্রিয়াকে অপোহন বা ঝিল্লীবিভ্রেষণ বলে।

আমরা জানি কোলয়েড কণার আকার বড় হওয়ায় পার্চমেন্ট পর্দা ভেদ করতে পারেনা যদিও আয়নেরা ঐ পর্দা ভেদ করতে সক্ষম। এই ধর্মকে ঝিল্লীবিভ্রেষণে ব্যবহার করা হয়। একটি পার্চমেন্ট থলিতে অবিশুদ্ধ কোলয়েড মিশ্রণকে নিয়ে (যার সঙ্গে তড়িৎ বিভ্রেষ্য মেশান থাকে), ঐ থলিটি ভর্তি একটি পাত্রে ঝুলিয়ে দেওয়া হয় (চিত্র 1) এই অবস্থায় কিছুক্ষণ রাখলে তড়িৎবিভ্রেষ্যের আয়নেরা থলি হতে পাত্রে জলে চলে আসে। মাঝে মাঝে জল পাস্টে দিলে অথবা পাত্রে জলকে সমানে পাস্টে দেবার ব্যবস্থা রাখলে অপোহন দ্রুত হয়।



চিত্র 1 অপোহন

মানবদেহে কিডনির কাজ এই ঝিল্লীবিভ্রেষণ নীতি সম্পর্কিত। আমাদের দেহের রক্ত মূলত কোলয়েড। মানবদেহে বিভিন্ন জৈবিক ক্রিয়ায় ইউরিক অ্যাসিড উৎপন্ন হয়, কিছু লবণ খাদ্য হতে রক্তে মিশে যায়। ইউরিক অ্যাসিড শরীরের পক্ষে ক্ষতিকারক রাসায়নিক। রক্ত হতে এর অপসারণ করে কিডনি অপোহন প্রক্রিয়ায়। এছাড়া এই প্রক্রিয়ায় কিডনি শরীরে বিভিন্ন লবণের মাত্রা বজায় রাখে।

মৃত্তিকার গঠন ও প্রকৃতি নিয়ে যারা কাজ করেন, তারা মৃত্তিকার সঙ্গে মিশ্রিত বিভিন্ন তড়িৎবিভ্রেষ্য অপসারণে ঝিল্লীবিভ্রেষণ প্রক্রিয়ার সাহায্য নিয়ে থাকেন।

7.D.9 কোলয়েডের বিভিন্ন ধর্ম

(ক) সাংখ্য ধর্ম (Colligative property)

আমরা জানি যে কোন দ্রবণের যে কোন সাংখ্য ধর্ম যেমন স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি বা গলনাঙ্ক হ্রাস দ্রবণে উপস্থিত দ্রাবের কণা সংখ্যা নির্ভর। যেহেতু কোলয়েড কণাগুলি সাধারণ দ্রবীভূত কণা অপেক্ষা অনেক বড়। তাই কোন দ্রাবের কোলয়েড দ্রবণে দ্রাবের কণা সংখ্যা, ঐ দ্রাবের সাধারণ দ্রবণে দ্রাবের কণা সংখ্যা অপেক্ষা অনেক কম হয়। এর ফলে কোলয়েড দ্রবণের সংখ্যা ধর্মের মান কম হবে। কোলয়েড এর আত্মবণ চাপ (osmotic pressure) কম হবে।

(খ) আলো সংক্রান্ত ধর্ম (Optical properties) : আলোকরশ্মি যখন কোন ভাসমান বা দোদুল্যমান কণার ওপর আপতিত হয়, তখন তার বিচ্ছুরণ ঘটে। এই বিচ্ছুরণ আলোকরশ্মির তরঙ্গ দৈর্ঘ্যের λ এর চতুর্থ ঘাতের ব্যস্তানুপাতিক $\left(\propto \frac{1}{\lambda^4}\right)$ ।

কোলয়েড কণা যেহেতু ভাসমান, তাই কোলয়েড কণার গায়ে আলো পড়ে তা বিচ্ছুরিত হয়। যেহেতু বর্ণালীর বেগুনি (V), নীল (indigo, I) ও আসমান (Blue, B)-এদের তরঙ্গ দৈর্ঘ্য কম, এরা সবচেয়ে বেশি বিচ্ছুরিত হয়। পাশাপাশি লাল (Red R) রশ্মির তরঙ্গ দৈর্ঘ্য সবচেয়ে বেশি হওয়ায়, এর বিচ্ছুরণ প্রায় হয় না।

পারিপার্শ্বিকে এর প্রভাব : বাতাসে ভাসমান ধূলিকণা প্রকৃতপক্ষে কোলয়েড কণা। এদের গায়ে সূর্যের সাদা আলো বিচ্ছুরিত হয়।

● উষা লগ্নে বা গোধূলি বেলায়, সূর্য যখন দিগন্তে তখন সবচেয়ে কম বিচ্ছুরিত আলো—লাল আমাদের চোখে পৌঁছায়। আকাশ তাই তখন লাল। সূর্যও লাল-খালার মত।

● বেলা বাড়ার সাথে সূর্য দিগন্ত ছেড়ে উর্ধ্বগামী হয়, সবচেয়ে বেশি বিচ্ছুরিত আলো বে-নী-আ (VIB) বিচ্ছুরিত হয়ে আমাদের চোখে আসে। আকাশ তাই নীল।

● বিপদ সংকেত সর্বদা লাল : বাতাসে ধূলি কণার কারণে বা শীতের দিনে কুয়াশা বা ধোঁয়াশার মধ্য দিয়ে যাবার সময় গাড়ির চালক যাতে বিপদ বা থামা-সংকেত বুঝতে ভুল না করে, তার জন্য সবচেয়ে কম বিচ্ছুরণ মাত্রার লাল আলো বিপদ সংকেত হিসেবে ব্যবহার হয়।

টিনড্যাল ক্রিয়া (Tyndal Effect) : অতি অণুবীক্ষণ যন্ত্র (Ultra microscope) : কোলয়েড কণার গায়ে আলোর বিচ্ছুরণকে টিনড্যাল ক্রিয়া বলে। এই প্রভাবকে ব্যবহার করে জিগমন্ডি (Zsigmondy) অতি অণুবীক্ষণ যন্ত্র স্থাপন করেন। কোলয়েড দ্রবণকে একটি কাচ পাত্রে নিয়ে একটি তীব্র আলো তার ওপর ফেলা হয়। আলোর গতিপথে উল্লম্বদিকে একটি অণুবীক্ষণ যন্ত্রকে ফোকাসে রাখা হয়। কোলয়েড এর ভাসমান

কণাগুলি আলোকিত বিন্দু হিসেবে অণুবীক্ষণে ধরা পড়ে। এবং এই কণার চারপাশে আলোক বর্তিকা দৃশ্যমান হয়। এই যন্ত্রের সাহায্যে কোলয়েড কণাকে অনুভব করা, তার গতি প্রকৃতির পাঠ নেওয়া সম্ভব হয়।

(গ) গভীয় ধর্মীয় (Kinetic property) :

ব্রাউনীয় গতি : কোলয়েড কণাগুলি অতি-অণুবীক্ষণে আলোক বর্তিকা হিসেবে দেখা যাওয়ায় কণাগুলির গতিপ্রকৃতি অনুধাবন সম্ভব হয়। অতি-অণুবীক্ষণে আলোক বর্তিকাগুলিকে সতত সঞ্চারণশীল হিসাবে দেখা যায়। বিজ্ঞাপন মাধ্যমে বিকীর্ণদশার কণাগুলির এইগতি বা সতত সঞ্চারণশীলতাকে ব্রাউনীয় গতি (Brownian movement)।

● ব্রাউনীয় গতির কারণে কোলয়েড কণাগুলি কখনও একত্রিত হবার সুযোগ পায় না। কোলয়েড কণার স্থায়িত্বের একটি আবশ্যিক কারণ এই গতি।

● ব্রাউনীয় গতির প্রমাণ, গ্যাসের গভীয় তত্ত্বের গ্যাসীয় কণাগুলির সতত সঞ্চারণশীলতা ও পারস্পরিক সংঘাতের সরাসরি প্রমাণ।

● পরোক্ষভাবে এটি অণুর অস্তিত্বের প্রমাণ।

● আইনস্টাইন গ্যাসের গভীয় তত্ত্বের সাহায্যে কোলয়েড কণার ব্রাউনীয় গতিকে ব্যাখ্যা করেন। এই ধরনের গতির উপর ভিত্তি করে অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা নির্ণয় করা সম্ভব।

(ঘ) তড়িৎগভীয় ধর্ম (Electrokinetic phenomena)

তড়িৎ আত্মবণ (Electroosmosis) : তড়িৎক্ষেত্রের প্রভাবে কোলয়েড দ্রবণের স্থির আধানগ্রস্ত বিকীর্ণদশার কোলয়েডগুলির পৃষ্ঠতলের সাপেক্ষে বিক্ষেপণ মাধ্যমে তথা তরলের চলনকে তড়িৎ আত্মবণ বলে।

● তড়িৎচলন (Electrophoresis) :

তড়িৎক্ষেত্রের প্রভাবে, স্থির বিক্ষেপণ মাধ্যমের সাপেক্ষ আধানগ্রস্ত বিকীর্ণ দশার কোলয়েড কণার চলনকে তড়িৎচলন বলে।

7.D.10 কোলয়েড এর তঞ্চন (Coagulation) সংক্রান্ত সুলজ্-হার্ডি (Schulze-Hardy) নিয়ম

কিছু বিশেষ ক্ষেত্রে বিক্ষেপণ মাধ্যমে বিস্তৃত দশার কোলয়েড কণাগুলি একে অপরের সঙ্গে যুক্ত হয়ে বড় বড় কণায় পরিণত হয় এবং নিজের ভারে বিক্ষেপণ মাধ্যমের তথা তরলের তলায় থিতুয়ে পড়ে। প্রারম্ভিক ভাবে কণাগুলির 'দল' (Floc) তৈরি হয় তারা সর্বদা থিতুয়ে নাও পড়তে পারে। এই থিতুয়ে পড়ার শর্ত সুলজ্-হার্ডি নিয়ম হতে পাওয়া যায়। আমরা জানি যে, সামান্য পরিমাণ তড়িৎবিশ্লেষ্য বা দ্রাবকায়িত

আয়নের উপস্থিতি কোলয়েড এর স্থায়িত্ব বৃদ্ধি করে। পক্ষান্তরে অতিরিক্ত আয়নের উপস্থিতিতে কোলয়েডের বিস্তৃত দশা অধঃক্ষিপ্ত হয়।

সুলভ-হার্ডি নিয়মানুযায়ী (i) কোলয়েড কণায় উপস্থিত আধানের বিপরীত আধানগ্রস্ত আয়ন কোলয়েড এর তঞ্চন ঘটাতে সাহায্য করে। (ii) আয়নের আধান সংখ্যা বা যোজ্যতা বৃদ্ধির সাথে আয়নের তঞ্চন ক্ষমতা বা অধঃক্ষেপণ ক্ষমতা বৃদ্ধি পায়।

● দেখা যায় যে $K_3Fe(CN)_6$ বা $AlCl_3$ এর মত তড়িৎ বিশ্লেষ্যের উপস্থিতিতে সর্বাধিক মাত্রায় তঞ্চন ও অধঃক্ষেপ দেখা যায়।

● $NaCl$ বা KCl জাতীয় 1 : 1 তড়িৎবিশ্লেষ্যের তঞ্চনক্ষমতা $K_4[Fe(CO)_6]$ বা $AlCl_3$ অপেক্ষা 500 হতে 1000 গুণ কম।

● জলাসক্ত বা দ্রাবকাসক্ত দ্রাব, পক্ষান্তরে কোলয়েডের স্থায়িত্ব বৃদ্ধি করে।

● দ্রাবকাসক্ত কোলয়েডকে তাই সংরক্ষক কোলয়েড (Protective colloid) বলে।

● বিভিন্ন দ্রাবকাসক্ত কোলয়েড এর এই সংরক্ষণ ক্ষমতা বিভিন্ন। একে স্বর্ণ সংখ্যা (Gold number) দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

স্বর্ণ-সংখ্যা (Gold number) :

কোন স্বর্ণ কোলয়েড মিশ্রণের প্রমাণ (0.0053 to 0.0058%) দ্রবণের 10cc পরিমাণে সর্বনিম্ন যে পরিমাণ (মি. গ্রাম) দ্রাবক-আসক্ত কোলয়েড যোগ করা হলে, 1cc 10% সোডিয়াম ফ্লোরাইড দ্রবণ যোগ করে স্বর্ণ কোলয়েড এর অধঃক্ষেপণ বন্ধ করা যায়, তাকে ঐ দ্রাবক আসক্ত কোলয়েড এর স্বর্ণ সংখ্যা বলে।

কতকগুলো দ্রাবকাসক্ত কোলয়েডের স্বর্ণসংখ্যা

| সল | স্বর্ণসংখ্যা |
|--------------|--------------|
| জিলেটিন | 0.005–0.01 |
| হিমোগ্লোবিন | 0.03 – 0.07 |
| গাম অ্যারবিক | 0.15 – 0.25 |
| স্টার্চ | 10 – 15 |

7.D.11 দৈনন্দিন জীবনে কোলয়েড এর ব্যবহার

- টুথপেস্ট একটি জেল। চা বা কফি ও কোলয়েড। দুধ কোলয়েড যার তৎকনে ছানা তৈরি হয়।
- দই, জেলি, চোরাবালি কোলয়েডের উদাহরণ। মাখন, প্রোটিন-এরাও কোলয়েড।
- বহু ইমালসন এবং ধাতুসল ঔষধরূপে ব্যবহৃত হয়।
- ফটকিরি [K_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $24H_2O$] ব্যবহারে জলের বিশোধন Al^{3+} ও SO_4^{2-} আয়নের তৎকন ধর্মের ব্যবহার। এরা জলে ভাসমান ধুলো জাতীয় কোলয়েড কণা অধঃক্ষিপ্ত করে জল পরিষ্কার করে।

● ছোটখাটো কাটা-ছড়ায় ফটকিরির ব্যবহার :

$Al_2(SO_4)_3$ জলে আর্দ্র বিস্ফিট হয়ে $Al(OH)_3$ ও H_2SO_4 দেয় $Al(OH)_3$ তৎকন ক্ষমতার সাহায্যে রক্তকে (কোলয়েড) জমাট বাধিয়ে, রক্তক্ষরণ বন্ধ করে। H_2SO_4 এর জীবাণুনাশক ক্ষমতা কাটা স্থানকে সুরক্ষা দান করে।

● কুয়াশার সময় গাড়িতে হলুদ আলো ব্যবহার : কোলয়েড কণায় আলোর বিচ্ছুরণ ঘটে। কুয়াশায় অন্য সব আলো দূরে সরে যায়। হলুদ আলো বিচ্ছুরণ কম বলে কুয়াশা ভেদ করে অগ্রসর হয় [লাল আলো বিপদ সংকেত বলে, ঐ আলো এক্ষেত্রে ব্যবহার করেনা]।

● মানবদেহের কিডনি খারাপ হয়ে গেলে বিভিন্ন বিশ্লেষণের সাহায্যে বাইরে থেকে কিডনিতে সংঘটিত প্রক্রিয়া চালিয়ে মানুষের জীবন রক্ষা করা হয়।

● কোন গ্যাস মিশ্রণে কোলয়েড কণা আছে কিনা টিনড্যাল প্রভাবের সাহায্যে [আলো ফেলে] জানা যায়।

7.D.12 অনুশীলনী

- ১। (ক) টিনড্যাল প্রভাব (খ) স্বর্ণ সংখ্যার ওপর সংক্ষিপ্ত টীকা দিন।
- ২। (ক) সুলজ হার্ডি নিয়ম কী? (খ) স্টার্চ দ্রবণের স্বর্ণসংখ্যা 10-15 ব্যাখ্যা করুন।
- ৩। তৎকন কী? তৎকন সংক্রান্ত সুলজ হার্ডি নিয়মটি ব্যাখ্যা করুন।
- ৪। $K_4Fe(CN)_6$, $AlCl_3$, K_2SO_4 , $NaCl$ কে তৎকন ক্ষমতার ক্রম অনুসারে সাজান।
- ৫। কোলয়েড এর স্থায়িত্ব ব্যাখ্যা করুন। কোলয়েড-এ আধান এর উৎপত্তি ব্যাখ্যা করুন।
- ৬। কোলয়েড কণার ব্রাউনীয় গতির ব্যাখ্যা কী? ব্রাউনীয় গতির সাহায্যে কী কী ঘটনা ব্যাখ্যা করা যায়?

- ৭। আমাদের নিত্য ব্যবহার্য দুটি জেল এর উদাহরণ দিন।
- ৮। সোনা বা রূপার পাত্রে খাবার খাওয়া স্বাস্থ্যসম্মত — ব্যাখ্যা করুন।
- ৯। বিদ্যুতবিদ্যুৎের নীতি ও ব্যবহারিক প্রয়োগ উল্লেখ করুন।
- ১০। বিপদ সংকেত সর্বদা লাল কেন? কোন স্থানের বায়ুমণ্ডল ধূলি কণা ও অন্যসব ভাসমান কণা মুক্ত হলে পারিপার্শ্বিকের ওপর কী প্রভাব পড়বে?
- ১১। 'জেটা বিভব' কি? কোলয়েড প্রকৃতির যে কোন একটি পদার্থ লিখুন।

একক ৪ □ অ্যাসিড, ক্ষার এবং দ্রাবক

গঠন

- 8.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 8.2 অ্যাসিড-ক্ষারের সংজ্ঞা ও তত্ত্ব
 - 8.2.1 আরহেনিয়াসের তত্ত্ব
 - 8.2.2 দ্রাবক-তন্ত্র তত্ত্ব
 - 8.2.3 ব্রনস্টেড-লাউরি তত্ত্ব
 - 8.2.4 লুইসের ইলেকট্রনীয় তত্ত্ব
- 8.3 অ্যাসিড-ক্ষারের শক্তিমাত্রা
 - 8.3.1 হাইড্রোঅ্যাসিডের শক্তিমাত্রা
 - 8.3.2 অক্সিজেন অক্সিঅ্যাসিডের শক্তিমাত্রা
- 8.4 জলীয় দ্রবণে মৃদু অম্ল বা অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের বিয়োজন
 - 8.4.1 অম্লোৎপাদকের লঘুকরণ সূত্রের প্রয়োগ
 - 8.4.2 জলের আয়নীয় গুণফল
 - 8.4.3 pH স্কেল
- 8.5 লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ
 - 8.5.1 মৃদু অ্যাসিড এবং তীব্র ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ
 - 8.5.2 তীব্র অ্যাসিড এবং মৃদু ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ
 - 8.5.3 মৃদু অ্যাসিড এবং মৃদু ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ
 - 8.5.4 আর্দ্র বিশ্লেষণের পরিমাণগত গাণিতিক রূপ
- 8.6 দ্রাবকের সাধারণ ধর্ম
 - 8.6.1 হিমাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক

- 8.6.2 ঘনত্ব ও সাদ্রতা
- 8.6.3 দ্বিমেরু লামক
- 8.6.4 ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক
- 8.6.5 অ্যাসিডিক ও ক্ষারকীয় ধর্ম
- 8.7 তরল অ্যামোনিয়া
- 8.7.1 সাধারণ ধর্ম
- 8.7.2 দ্রাব্যতা
- 8.7.3 তরল অ্যামোনিয়াতে অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়া
- 8.7.4 জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া
- 8.8 তরল সালফার ডাই-অক্সাইড
- 8.8.1 সাধারণ ধর্ম
- 8.8.2 তরল সালফার ডাইঅক্সাইডে অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়া
- 8.8.3 জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া
- 8.9 সারাংশ
- 8.10 সর্বশেষ প্রস্তাবলি
- 8.11 উত্তরমালা

8.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য

অ্যাসিড, ক্ষার এবং ক্ষারক : এই শব্দগুলির সঙ্গে আপনারা রসায়ন পাঠের শুরুর থেকেই বিশেষভাবে পরিচিত। জৈব, অজৈব এবং ভৌত রসায়ন সকল বিভাগেই এই বিষয়ের গুরুত্ব অপরিসীম। এ কারণেই একটি পৃথক অধ্যায়ে এই বিষয়ের সম্যক আলোচনা প্রয়োজন। এই অধ্যায়ে আমরা অ্যাসিড ও ক্ষার সম্পর্কিত বিভিন্ন সংজ্ঞা বা তত্ত্ব এবং সেই সঙ্গে উপদ্রাবকের প্রভাব অর্থাৎ দ্রাবকের পরিবর্তনের সঙ্গে এদের ধর্মের কিরূপ পরিবর্তন হয় সে সম্পর্কে আলোচনা করবো। এখানে বলা প্রয়োজন যে, যদিও জলে দ্রাব্য ক্ষারককেই ক্ষার বলা হয় তথাপি আমরা ক্ষার ও ক্ষারক সমার্থেই ব্যবহার করবো।

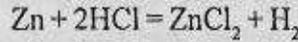
উদ্দেশ্য :

এই এককের পাঠশেযে যে বিষয়গুলি আপনারা জানতে পারবেন

- অ্যাসিড ও ক্ষারের বিভিন্ন তত্ত্ব ও সংজ্ঞা।
- বিভিন্ন তত্ত্বের প্রয়োগ, সাফল্য ও সীমাবদ্ধতা।
- অ্যাসিড ও ক্ষারের শক্তিমাত্রা সম্পর্কিত বিষয়।
- মৃদু ও তীব্র অ্যাসিড ও ক্ষারের জলীয় দ্রবণে বিয়োজন ও অস্ওয়াল্ড (Ostwald's) লঘুতা সূত্রের প্রয়োগ।
- জলের আয়নীয় ধ্রুবক, pH মাত্রা, বাফার দ্রবণ।
- লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ।

8.2 অ্যাসিড - ক্ষারের সংজ্ঞা ও তত্ত্ব

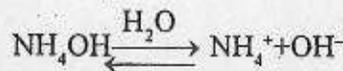
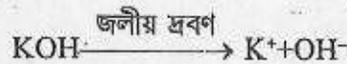
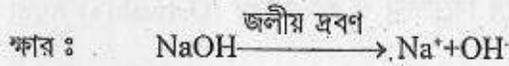
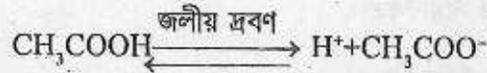
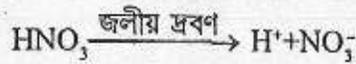
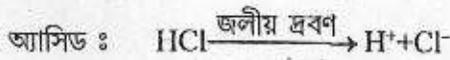
আমরা দৈনন্দিন জীবনে অ্যাসিড ও ক্ষার এই শব্দ দুটিকে অত্যন্ত সাধারণ ভাবে ব্যবহার করে থাকি। ল্যাটিন শব্দ 'অ্যাসিটাস' থেকে এর উৎপত্তি, যার অর্থ অম্ল বা টক জাতীয় ভিনিগার, যা সক্রিয় ধাতু যথা জিঙ্কের সাথে বিক্রিয়া করে হাইড্রোজেন উৎপন্ন করে, যেমন-



এবং ক্ষার জাতীয় পদার্থের ধর্মকে প্রশমিত করে। আবার, উদ্ভিদ বায়ুতে পোড়ালে যে অবশিষ্ট থাকে তা অ্যাসিডের ধর্মকে বিনষ্ট করে প্রশমিত করে। আরবের অ্যালকেমিস্টরা এর নাম দেন Ali-quile যা থেকে ইংরাজীতে alkali হয়েছে যাকে বাংলায় আমরা ক্ষার বলি। এরপর সভ্যতার অগ্রগতির সঙ্গে নূতন নূতন অ্যাসিড ও ক্ষার আবিষ্কৃত হয়েছে— ফলে প্রয়োজন হয়েছে সঠিক সংজ্ঞার।

8.2.1 আরহেনিয়াসের তত্ত্ব :

আরহেনিয়াসের তত্ত্বের আগে পর্যন্ত অ্যাসিড ও ক্ষারকে তাদের ধর্মের ভিত্তিতে সংজ্ঞায়িত করা হত। তিনিই প্রথম অ্যাসিড - ক্ষারের একটি সুনির্দিষ্ট সংজ্ঞা দেন। এবং 1980-90 এর মধ্যে সংজ্ঞাটি প্রকাশ করেন। যে সকল হাইড্রোজেন যুক্ত যৌগ জলীয় দ্রবণে তড়িৎ বিয়োজনের মাধ্যমে হাইড্রোজেন আয়ন (H^+) দেয় তারা অ্যাসিড এবং হাইড্রক্সিল মূলক (OH) যুক্ত যে সকল যৌগ জলীয় দ্রবণে তড়িৎ বিয়োজনের মাধ্যমে হাইড্রক্সিল আয়ন দেয় তারা ক্ষার। প্রশমন বিক্রিয়ায় অ্যাসিড থেকে উৎপন্ন H^+ আয়ন এবং ক্ষার থেকে উৎপন্ন OH^- আয়ন বিক্রিয়া করে জল উৎপন্ন করে।

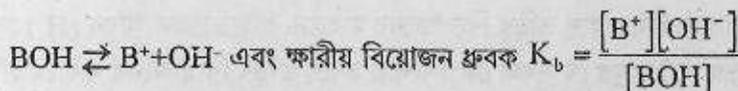


গুরুত্ব : 1. আরহেনিয়াস তাঁর অয়ন বিয়োজন তত্ত্বের সাহায্যে তীব্র ও মৃদু অ্যাসিড / ক্ষার চিহ্নিত করেন। তীব্র অ্যাসিড বা ক্ষার লঘু জলীয় দ্রবণে সম্পূর্ণ বিয়োজিত হয়। যেমন HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ইত্যাদি। কিন্তু মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষার জলীয় দ্রবণে ক্ষুদ্র মোল ভগ্নাংশ পরিমাণে বিয়োজিত হয়। মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষারের শক্তি তাদের বিয়োজন ধ্রুবকের দ্বারা প্রকাশ করা হয়। CH_3COOH , HCOOH , HF , H_2CO_3 , ইত্যাদি মৃদু অ্যাসিড এবং NH_4OH একটি মৃদু ক্ষার। মৃদু অ্যাসিড (HA) র

বিয়োজন সাম্যটি $\text{HA} \rightleftharpoons (\text{H}^+ + \text{A}^-)$ এবং অ্যাসিড বিয়োজন ধ্রুবক, $K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$ এক্ষেত্রে, a = সক্রিয়মাত্রা (activity)। লঘু দ্রবণে, সক্রিয়মাত্রা ও মোলার মাত্রা প্রায় (molar concentration) এক হয়। অতএব

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{HA}]}$$

অনুরূপে, মৃদু ক্ষার ক্ষার BOH এর ক্ষেত্রে



HF এর বিয়োজন ধ্রুবক $K_a = 6.9 \times 10^{-4}$ এবং

CH_3COOH এর $K_a = 1.82 \times 10^{-5}$

অতএব, CH_3COOH এর তুলনায় HF সামান্য বেশি তীব্র অ্যাসিড।

2. আরহেনিয়াস তত্ত্ব অনুসারে অ্যাসিড ও ক্ষারের প্রশমন মূলতঃ H^+ এবং OH^- এর বিক্রিয়া এবং যেহেতু তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষার লঘু জলীয় দ্রবণে সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হয় অতএব এরূপ বিক্রিয়ার বিক্রিয়া তাপ (Heat of reaction) সর্বক্ষেত্রেই নির্দিষ্ট হওয়া উচিত। প্রশমন তাপ (Heat of neutralisation) নির্ণয় করে দেখা যায়, লঘু দ্রবণে তীব্র অ্যাসিড ও ক্ষারের প্রশমনের ক্ষেত্রে এর মান মোটামুটি নির্দিষ্ট ($= -13.7 \text{ KCal / KCal / mole}$)। পরোক্ষভাবে এই তথ্য আরহেনিয়াস তত্ত্বকে সমর্থন করে।

3. এই তত্ত্ব অনুসারে অ্যাসিডের অনুঘটন ক্ষমতা তার বিয়োজনে উৎপন্ন H^+ আয়নের উপর নির্ভরশীল হয়। অর্থাৎ K_a এর মান দ্বারা নির্ণিত হয়। দেখা যায় যে অ্যাসিডের K_a এর মান যত বেশি, তার অনুঘটন ক্ষমতাও তত বেশি।

সীমাবদ্ধতা :

(1) আরহেনিয়াস তত্ত্ব কেবলমাত্র জলীয় দ্রবণেই প্রযোজ্য। জল ব্যতীত অন্য কোন দ্রাবকে বা গ্যাসীয় অবস্থায় সংগঠিত অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়ার ব্যাখ্যা দেওয়া যায় না।

(2) জলে অদ্রবণীয় ধাতব অক্সাইড বা হাইড্রক্সাইড যেমন Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CuO বা Zn(OH)_2 ইত্যাদির ক্ষার ধর্মের ব্যাখ্যা দেওয়া যায় না। অনুরূপে ধাতব কার্বোনেটগুলির ক্ষার ধর্ম ব্যাখ্যা করা যায় না।

(3) জৈব ক্ষারগুলির ক্ষার ধর্ম ব্যাখ্যা করা যায় না।

(4) উন্মুক্ত হাইড্রোজেন প্রোটনের সমতুল্য, অতএব জলীয় দ্রবণে তার অস্তিত্ব অসম্ভব।

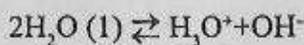
অনুশীলনী - 1

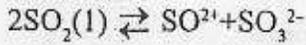
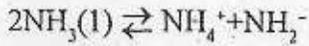
1. জৈব অ্যামিনগুলির ক্ষারক ধর্ম আরহেনিয়াস তত্ত্ব দ্বারা ব্যাখ্যা করা যায় কি? উপযুক্ত কারণ দিন।

2. HCl একটি তীব্র অ্যাসিড, অপর পক্ষে CH_3COOH একটি মৃদু অ্যাসিড - আরহেনিয়াসের আয়ন বিয়োজন তত্ত্ব দ্বারা কিভাবে ব্যাখ্যা করা যায়?

8.2.2 দ্রাবক - তন্ত্র তত্ত্ব (Theory of Solvent System)

1905 খ্রীঃ ফ্রাঙ্কলিন (E.C. Franklin) দ্রাবক ভিত্তিক একটি তত্ত্ব দেন যা দ্রাবক - সিস্টেম নামে পরিচিত। তাঁর মতে স্বল্পমাত্রায় হলেও দ্রাবকগুলির স্বতঃ আয়ন বিয়োজন ঘটে, এবং দ্রবণে সমান সংখ্যক দ্রাবকীয় ক্যাটায়ন (Solvent characteristic cation) এবং দ্রাবকীয় অ্যানায়ন (Solvent characteristic anion) উৎপন্ন হয়। যেমন





এরূপ কোন দ্রাবকে যে দ্রাব আয়ন বিয়োজন বা দ্রাবকের সঙ্গে বিক্রিয়ায় দ্রাবকীয় ক্যাটায়ন দেয় তা ঐ দ্রাবকে অ্যাসিডের মত আচরণ করে। অনুরূপে যে দ্রাব দ্রাবকীয় অ্যানায়ন দেয় তা ঐ দ্রাবকে ক্ষারের মত আচরণ করে। অ্যাসিড দ্রাবকে দ্রাবকীয় ক্যাটায়নের গাঢ়ত্ব এবং ক্ষার দ্রাবকীয় অ্যানায়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করে। প্রশমন বিক্রিয়ায় দ্রাবকীয় ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের পারস্পরিক বিক্রিয়ায় দ্রাবক উৎপন্ন হয়। জল ও তরল অ্যামোনিয়া দ্রাবকে অ্যাসিড, ক্ষার ও প্রশমন বিক্রিয়ার কিছু নমুনা দেওয়া হল।

| দ্রাবক | যৌগ | বিয়োজন বিক্রিয়া | সিদ্ধান্ত |
|-----------------|---------------------------|---|-----------|
| | HCl | : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ | অ্যাসিড |
| জল | NH_4Cl | : $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 + \text{Cl}^-$ | অ্যাসিড |
| | | $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ | অ্যাসিড |
| | Na_2O | : $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^-$ | ক্ষার |
| | NaOC_2H_5 | : $\text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH}^-$ | ক্ষার |
| | | $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | প্রশমন |
| তরল অ্যামোনিয়া | NH_4Cl | : $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ | অ্যাসিড |
| | NaNH_2 | : $\text{NaNH}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NH}_2^-$ | ক্ষার |
| | Li_3N | : $\text{Li}_3\text{N} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{Li}^+ + 3\text{NH}_2^-$ | ক্ষার |
| | | $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \rightarrow 2\text{NH}_3$ | প্রশমন |

সীমাবদ্ধতা : অ্যাসিড ও ক্ষারের ধর্ম দ্রাবক নির্ভরশীল। জল ব্যতীত অন্য দ্রাবকেও অ্যাসিড ও ক্ষারের বিক্রিয়ার ব্যাখ্যা করা গেলেও এই তত্ত্বের সীমাবদ্ধতা প্রায় আরহেনিয়াস তত্ত্বের মতই। তাছাড়া কোনো কোনো দ্রাবকের ক্ষেত্রে যেমন তরল SO_2 , POCl_3 এর, স্বতন্ত্র আয়ন বিয়োজনের সম্ভাবনা অপ্রমাণিত।

অনুশীলনী - 2

a) KNH_2 এর তরল অ্যামোনিয়া দ্রবণে ফেনলপথ্যালিন সূচক দিলে দ্রবণের বর্ণ গোলাপী হয়।

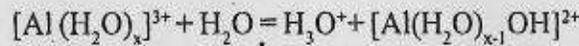
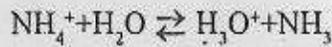
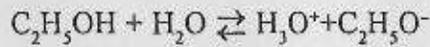
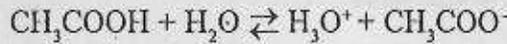
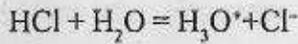
NH_4Cl যোগ করলে এই দ্রবণ বর্ণহীন হয়। ব্যাখ্যা দিন।

b) NH_4Cl এর তরল অ্যামোনিয়া দ্রবণে Mg ধাতু দিলে হাইড্রোজেন গ্যাস উৎপন্ন হয় কেন?

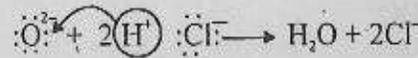
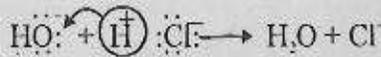
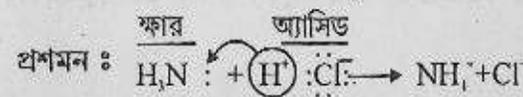
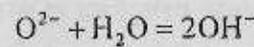
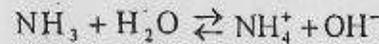
8.2.3 ব্রনস্টেড লাউরী (Bronsted Lowry) তত্ত্ব

ডেনমার্কের ব্রনস্টেড এবং ইংল্যান্ডের লাউরী একই সময়ে আলাদা আলাদা ভাবে 1923 খ্রীষ্টাব্দে এই তত্ত্বটি দেন। একে প্রোটিনীয় তত্ত্বও বলা হয়। তাঁদের মতে যে সকল অণু বা আয়নের প্রোটিন দানের ক্ষমতা বর্তমান তাদের অ্যাসিড এবং যারা প্রোটিন গ্রহণ করতে সক্ষম তারা ক্ষার। অর্থাৎ অ্যাসিডগুলি প্রোটিন দাতা এবং ক্ষারগুলি প্রোটিন গ্রহীতা হিসাবে অ্যাসিড ক্ষার বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে। প্রশমন বিক্রিয়ায় অ্যাসিড ক্ষারের মধ্যে এরূপ প্রোটিন আদান প্রদান ঘটে।

উদাহরণ $-\text{HCl}$, CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NH_4^+ ; $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ প্রভৃতি সকলেই প্রোটিন দাতা হিসাবে ক্রিয়া করতে পারে। জলীয় দ্রবণে জলের অণু ক্ষারের মত আচরণ করে অর্থাৎ প্রোটিন গ্রহীতা হয়। ওইগুলি ব্রনস্টেড অ্যাসিড।

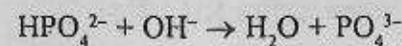


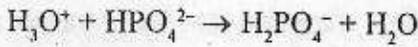
অনুরূপভাবে NH_3 , OH^- , O^{2-} জলে ব্রনস্টেড ক্ষারের মত আচরণ করে



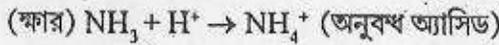
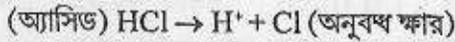
আম্লিক লবণের অ্যানায়নগুলি প্রোটিন দাতা ও গ্রহীতা উভয় রূপেই বিক্রিয়া করতে পারে-

অ্যাসিড ক্ষার

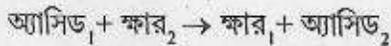




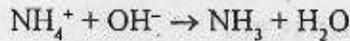
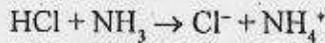
অনুবন্ধ অ্যাসিড - ক্ষার জোড় (Conjugate acids and bases) : ব্রনস্টেড তত্ত্ব অনুসারে একটি প্রোটিনিক অ্যাসিড শুধুমাত্র একটি প্রোটিন গ্রহীতার (ক্ষার, B) উপস্থিতিতেই তার আম্লিক ধর্ম প্রকাশ করতে পারে, অনুরূপে প্রোটিনদায়ী অ্যাসিডের (HA) উপস্থিতিতেই একটি ক্ষারের ক্ষার ধর্ম প্রকাশ পায়। অপরদিকে, অ্যাসিডের প্রোটিন ত্যাগের পর অবশিষ্ট অংশটি বা Species-টির কমবেশি প্রোটিন গ্রহণের ক্ষমতার সৃষ্টি হয় অর্থাৎ অবশিষ্ট অংশটি একটি ব্রনস্টেড ক্ষার। অতএব, যে কোনও ব্রনস্টেড অ্যাসিডের প্রোটিন বিযুক্ত অংশটি হল অ্যাসিডটির অনুবন্ধ ক্ষার (Conjugate base)। অনুরূপ কোন ব্রনস্টেড ক্ষারের প্রোটিন যুক্ত অংশটি বা (Species) টি ঐ ক্ষারের অনুবন্ধ অ্যাসিড (Conjugate acid)



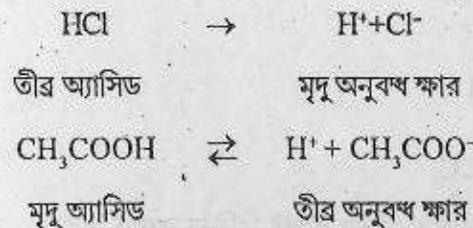
অ্যাসিড-ক্ষারের প্রশমন বিক্রিয়া আসলে দুইজোড়া অনুবন্ধ অ্যাসিড-ক্ষারের মধ্যে প্রোটিন-আদান প্রদানের প্রতিযোগিতা মূলক বিক্রিয়া। সাধারণ ভাবে আমরা লিখতে পারি।



উদাহরণ :

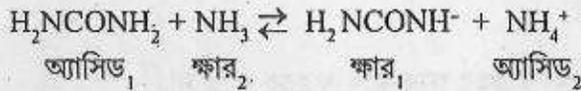
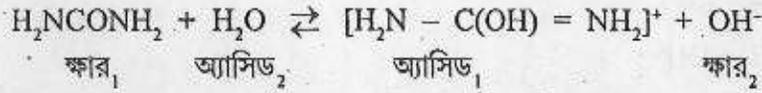


এখন অনুবন্ধ ক্ষার বা অ্যাসিডের শক্তিমাত্রা (strength) নির্ভর করে সেগুলি যে অ্যাসিড বা ক্ষার থেকে উৎপন্ন হয়েছে তাদের শক্তির মাত্রার উপর। অ্যাসিড যত তীব্র হয় তার অনুবন্ধ ক্ষারটি তত মৃদু হয়। বিপরীতে, মৃদু ব্রনস্টেড অ্যাসিডের অনুবন্ধ ক্ষার তীব্র। যেমন-



অনুরূপে তীব্র ক্ষারের অনুবন্ধ অ্যাসিড মৃদু এবং মৃদু ক্ষারের অনুবন্ধ অ্যাসিড তীব্র। যেমন তীব্র ক্ষার OH⁻ এর অনুবন্ধ অ্যাসিড H₂O মৃদু এবং মৃদু ক্ষার NH₃ এর অনুবন্ধ অ্যাসিড NH₄⁺ তীব্র।

দ্রাবকের প্রভাব : ব্রনস্টেড তত্ত্ব দ্রাবক নিরপেক্ষ। তবে দ্রাবক অনেক ক্ষেত্রে নিজে অ্যাসিড বা ক্ষারের মত আচরণ করে। সেক্ষেত্রে দ্রাবের অ্যাসিড-ক্ষার ধর্ম দ্রাবকের উপর নির্ভরশীল হয়। যেমন অ্যাসিটিক অ্যাসিড জলীয় দ্রবণে মৃদু অ্যাসিড কিন্তু তরল অ্যামোনিয়াতে সেটি তীব্র অ্যাসিডের মত আচরণ করে। এখানে অ্যামোনিয়া দ্রাবকের বেশি ক্ষার ধর্ম থাকায়, সেটি অ্যাসিটিক অ্যাসিডকে পরিপূর্ণ বিয়োজনে সাহায্য করে। অনুরূপে Urea $[CO(NH_2)_2]$ জলীয় দ্রবণে এক আম্লিক ক্ষার কিন্তু তরল অ্যামোনিয়াতে সেটি মৃদু অ্যাসিডের মত ব্যবহার করে।

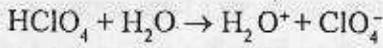


ব্রনস্টেড তত্ত্বের ভিত্তিতে দ্রাবকের নিম্নলিখিত শ্রেণীবিভাগ করা যেতে পারে।

| দ্রাবক | প্রকৃতি | উদাহরণ |
|---|--|--|
| অ্যামফিপ্রোটিক (Amphiprotic) বা উভধর্মী | ব্রনস্টেড অ্যাসিড ও ক্ষার উভয়ই | H_2O, NH_3 (তরল) C_2H_5OH (ইত্যাদি) |
| প্রোটোজেনিক (Protogenic) প্রোটিনত্যাগী | ব্রনস্টেড অ্যাসিড | CH_3COOH, HF (তরল) |
| প্রোটোফিলিক (Protophilic) প্রোটিনগ্রাহী | ব্রনস্টেড ক্ষার | $(C_2H_5)_2O, C_5H_5N$ |
| অ্যাপ্রোটিক (Aprotic) বা প্রোটিন নিরপেক্ষ | অ্যাসিড বা ক্ষার উভয় ধর্মই অনুপস্থিত | C_6H_6, CCl_4 |

জল :

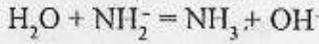
জল উভধর্মী দ্রাবক। জল অপেক্ষা তীব্র অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে জল প্রোটিন গ্রহণ করে এবং হাইড্রোনিয়াম আয়ন উৎপন্ন করে।



অ্যাসিড_১, ক্ষার_১ অ্যাসিড_২, ক্ষার_২

জলের ক্ষার ধর্মের জন্য হাইড্রোনিয়াম আয়ন (H₃O⁺) অপেক্ষা কোনও তীব্র অ্যাসিড জলে থাকতে পারে না। অপরদিকে জল অপেক্ষা তীব্র ক্ষার জলীয় দ্রবণে জল থেকে প্রোটিন সংগ্রহ করে, সেক্ষেত্রে জলের অনুপ্রোটিন দাতা হিসাবে কাজ করে।

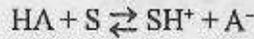
অ্যাসিড_১, ক্ষার_২ অ্যাসিড_২, ক্ষার_১



জলের অ্যাসিড ধর্মের জন্য OH⁻ অপেক্ষা তীব্রতর ক্ষার জলে থাকতে পারে না।

সমোচ্চশীলিকরণ প্রক্রিয়া (Levelling effect):

কোন অ্যাসিড কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত করলে তার বিয়োজন মাত্রা দ্রাবকের ক্ষার ধর্মের উপর নির্ভর করে।

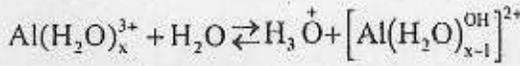
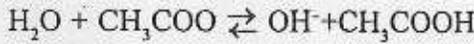
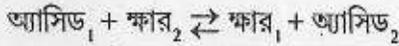


দ্রাবক যত ক্ষার ধর্মী হয় দ্রবীভূত অ্যাসিডের বিয়োজন মাত্রা তত বৃদ্ধি পায়। তীব্র অ্যাসিডগুলি যেমন— HClO₄, HCl, HBr, H₂SO₄ জলীয় দ্রবণে পরিপূর্ণরূপে (100%) বিয়োজিত হয়। এখানে জল তাদের বিয়োজনে সাহায্য করে তাদের শক্তিমাত্রায় সমতা আনে। এবং সকলেই সমান তীব্র রূপে প্রতীয়মান হয়। একেই Levelling effect বলে। অনর্দ্র HF বা CH₃COOH (glacial) দ্রাবক জলের তুলনায় অনেক কম প্রোটিনগ্রাহী। উক্ত দ্রাবকে খনিজ অ্যাসিডগুলির বিয়োজন তাদের নিজ নিজ শক্তি অনুসারে হয় এবং উক্ত দ্রাবকে এতে পরিবাহিতা নির্ণয়ের মাধ্যমে শক্তির ক্রম হিসাবে সাজান যায়। অনুরূপে তীব্র ক্ষারগুলি যেমন ক্ষার ধাতুর হাইড্রক্সাইডগুলি জলে প্রোটিন ত্যাগের প্রবণতার জন্য levelling effect এর ফলে সমশক্তিসম্পন্নরূপে প্রতীয়মান হয়।

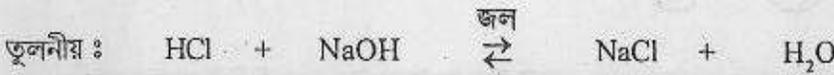
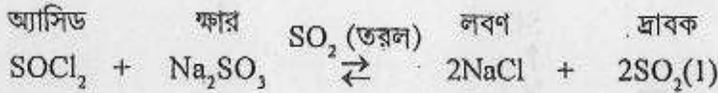
ব্রনস্টেড তত্ত্বের সাফল্য—

1. ওই সংজ্ঞা দ্রাবক নিরপেক্ষ।
2. দ্রবণে মুক্ত প্রোটনের অস্তিত্বের বদলে প্রোটিন যুক্ত দ্রাবকের অস্তিত্বের কল্পনা করে।
3. সবরকম রকম ধাতব অক্সাইড, অ্যামোনিয়া ও অ্যামিন যোগের ক্ষার ধর্ম ব্যাখ্যা সম্ভব।
4. জলীয় দ্রবণে লবণের অ্যাসিড-ক্ষার ধর্ম ব্যাখ্যার জন্য আর্দ্র বিশ্লেষণ প্রক্রিয়ার সাহায্য নেওয়ার প্রয়োজন নেই। আর্দ্রবিশ্লেষণ, ব্রনস্টেড তত্ত্বের দ্বারা ব্যাখ্যা করা সম্ভব।

যেমন :



সীমাবদ্ধতা - বেশির ভাগ অ্যাসিড-ক্ষারের বিক্রিয়া ব্রনস্টেড তত্ত্ব দ্বারা ব্যাখ্যা করা গেলেও অ্যাম্ফোটিক যৌগের ক্ষেত্রে তা প্রযোজ্য নয়। যেমন—



অনুশীলনী - 3

1. নীচের শূন্যস্থানগুলি পূরণ করুন

a) অ্যাসেটিক অ্যাসিডের অনুবন্ধ ক্ষার

b) $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ আয়নটির অনুবন্ধ ক্ষারটি -

2. NH_4Cl এর জলীয় দ্রবণ অ্যাসিডিক। ব্রনস্টেড তত্ত্বের মাধ্যমে ব্যাখ্যা দিন।

3. HClO_4 , HBr , H_2SO_4 , HCl এবং HNO_3 অ্যাসিডগুলির জলীয় দ্রবণ সমশক্তিসম্পন্ন ব্যাখ্যা দিন।

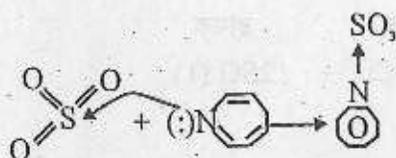
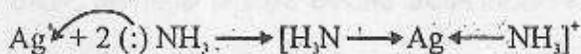
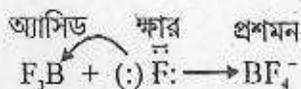
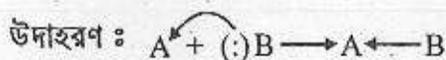
4. H_2PO_4^- অ্যানায়নটির অ্যাসিড ক্ষার জোড় লিখুন।

8.2.4 লুইসের ইলেকট্রনীয় তত্ত্ব (Lewis Electronic Theory)

1923 সালে জি. এন. লুইস (G. N. Lewis) ইলেকট্রন নির্ভর অ্যাসিড ও ক্ষারের সংজ্ঞা দেন। তত্ত্বটি নিম্নরূপ-

যে সকল অণু বা আয়ন ইলেকট্রন জোড় প্রদান করতে পারে তাদের ক্ষার এবং যারা ইলেকট্রন জোড় গ্রহণ করতে পারে তাদের অ্যাসিড বলা হয়। এই তত্ত্ব অনুযায়ী ক্ষারগুলি ইলেকট্রন জোড় দাতা এবং অ্যাসিডগুলি ইলেকট্রন জোড় গ্রহীতা হিসাবে অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে। প্রশমন বিক্রিয়ায়

ক্ষারের দাতা পরমাণুটি একটি ইলেকট্রন জোড় দান করে অ্যাসিডের গ্রহীতা পরমাণুর সঙ্গে একটি অসমযোজী (Co-ordinate) বন্ধন গঠন করে।



লুইস তত্ত্ব অনুসারে ক্ষারের দাতা পরমাণুতে একটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়বিশিষ্ট কক্ষক থাকবে এবং অ্যাসিডের গ্রাহক পরমাণুতে ইলেকট্রন জোড় গ্রহণ করার মত উপযুক্ত ফাঁকা গ্রাহক কক্ষক থাকবে।

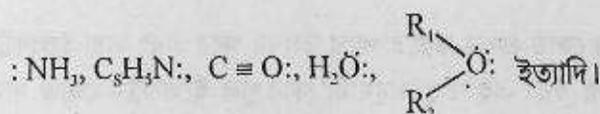
লুইস অ্যাসিড ও ক্ষার যৌগের গঠন বৈশিষ্ট্য ও উদাহরণ।

লুইস অ্যাসিড

1. ধাতব আয়ন, বিশেষত যাদের জটিল যৌগ গঠনের প্রবণতা তীব্র। উদাহরণ d ব্লক ক্যাটায়ন, Be^{2+} , Al^{3+} ইত্যাদি।
2. ইলেকট্রন ঘাটতি বিশিষ্ট (electron deficient) অণু অর্থাৎ যাদের কেন্দ্রীয় পরমাণুর অষ্টকপূর্তি অসম্পূর্ণ।
উদাহরণ - BF_3 , $AlCl_3$, $BeCl_2$ ইত্যাদি।

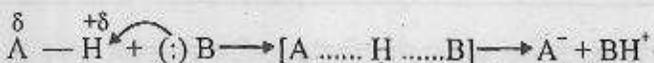
লুইস ক্ষার

1. সবরকম আনায়ন। উদাহরণ - হ্যালাইড : CN^- , OH^- , $S_2O_3^{2-}$
2. সকল অণু যাদের কেন্দ্রীয় পরমাণুতে প্রদেয় নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় বর্তমান, উদাহরণ -

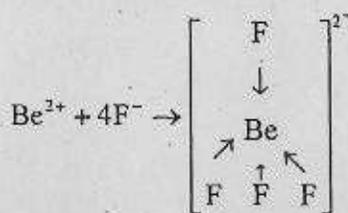


লুইস তত্ত্বের সাফল্য ও সীমাবদ্ধতা

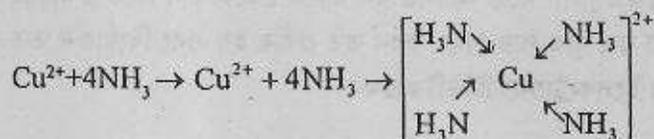
1. এই তত্ত্বটি দ্রাবক নিরপেক্ষ এবং প্রোটিক ও অ্যাপ্রোটিক সকল যৌগের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য অর্থাৎ অন্য সকল তত্ত্বের তুলনায় এটি সর্বাপেক্ষা সর্বজনীন (Generalised)।
2. এই তত্ত্বের বিশেষ সাফল্য হল অণু বা আয়নের ইলেকট্রন আকৃতির সাহায্যে বলা যায় আয়ন বা অণুটি ক্ষার অথবা অ্যাসিড কিরূপে ক্রিয়া করবে।
3. উপরিউক্ত সাফল্য সত্ত্বেও প্রোটনিক অ্যাসিডের অ্যাসিড ধর্ম লুইস তত্ত্ব সরাসরি ব্যাখ্যা দিতে পারেনা। কারণ প্রোটনিক অ্যাসিডের হাইড্রোজেন পরমাণুটি সমযোজী বন্ধনে যুক্ত থাকে। ফাঁকা গ্রাহক কক্ষ না থাকায় এটি ইলেকট্রন জোড় গ্রহণে সক্ষম হয়না। এই ত্রুটি মুক্ত করতে একটি অন্তর্বর্তী অবস্থা (intermediate state) কল্পনা করা হয়েছে, যেখানে প্রোটন প্রথম আংশিক এবং পরবর্তী ধাপের পূর্ণ বন্ধন দ্বারা লুইস ক্ষারের সঙ্গে যুক্ত হয়।



4. অ্যাসিড-ক্ষারের প্রশমন বিক্রিয়া সর্বসময় অত্যন্ত দ্রুততার সঙ্গে হয়। কিন্তু কোঅর্ডিনেশন জটিল যৌগ গঠন অনেক ক্ষেত্রে স্লথ হয়। এই কারণে লুইস তত্ত্বের ভিত্তিতে অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমন বিক্রিয়া এবং কোঅর্ডিনেশন জটিল যৌগ গঠন বিক্রিয়ার মধ্যে সুস্পষ্ট তফাত করা অসম্ভব।
5. অ্যাসিড-ক্ষারের প্রশমন বিক্রিয়ায় সৃষ্ট অসমযোজী বন্ধনীটির শক্তি অ্যাসিড ও ক্ষার উভয়ের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে। সেই কারণে এই তত্ত্ব অনুযায়ী অ্যাসিড বা ক্ষারগুলিকে তাদের শক্তিমাত্রা অনুসারে সাজান সম্ভব হয়না। যেমন Be^{2+} আয়নের সাপেক্ষে NH_3 অপেক্ষা F^- আয়ন তীব্র ক্ষার, কারণ F^- আয়ন Be^{2+} আয়নের সহিত অধিক সুস্থিত $[BeF_4]^{2-}$ গঠন করে।

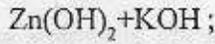
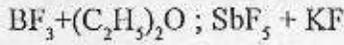
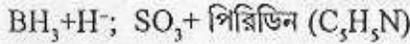


কিন্তু Cu^{2+} আয়নের সাপেক্ষে NH_3 তীব্রতর ক্ষার



অনুশীলনী - 4

1. নিম্নলিখিত অ্যাসিড-ক্ষার জোড়গুলির লুইস প্রশমন বিক্রিয়া দেখান।

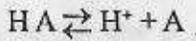


2. AlCl_3 একটি লুইস অ্যাসিড। ব্যাখ্যা দিন।

3. SnCl_2 লুইস অ্যাসিড ও ক্ষার উভয় রূপেই ক্রিয়া করে।

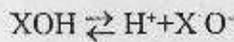
8.3 অ্যাসিড ক্ষারের শক্তি মাত্রা

ব্রনস্টেড তত্ত্ব অনুযায়ী একটি প্রোটোনিক অ্যাসিডের শক্তিমাত্রা সেটির বিয়োজন ধ্রুবক K_a বা $\text{p}K_a$ ($-\log K_a$) এর মান দ্বারা প্রকাশ করা হয়। সহজ ভাবে অ্যাসিড HA এর হাইড্রোজেন পরমাণুটি যত শিথিল ভাবে তড়িৎ ঋণাত্মক পরমাণু A এর সাথে যুক্ত থাকে তত বিয়োজন ধ্রুবকের মান বেশি হয় এবং অ্যাসিডটি তত তীব্র হয়।



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

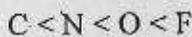
অনুরূপে অক্সোঅ্যাসিডের ক্ষেত্রে লেখা যায় :



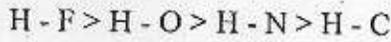
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{XO}^-]}{[\text{XOH}]}$$

8.3.1 হাইড্রো-অ্যাসিডের শক্তিমাত্রা

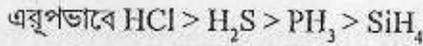
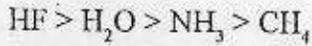
(ক) একই পর্যায়ভুক্ত হাইড্রাইডগুলির মধ্যে অ্যাসিড ধর্ম বাঁদিক থেকে ডান দিকে ক্রমান্বয়ে বৃদ্ধি পায়। অধাতব মৌলের তড়িৎ ঋণাত্মকতা যত বৃদ্ধি পায় H-A বন্ধন তত দৃবীয় হয় এবং বিয়োজন তত বৃদ্ধি পায়। যেমন দ্বিতীয় পর্যায়ের মৌলগুলির ইলেকট্রোনেগেটিভিটির ক্রম-



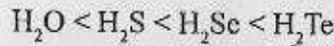
এদের হাইড্রাইডগুলির হাইড্রোজেন - অধাতু সমযোজী বন্ধন ধ্রুৱীয়তার ক্রম -



সে জনাই K_a এর মানের ক্রম নিম্নরূপ হবে।



একই শ্রেণির অধাতব হাইড্রাইডের শক্তিমাত্রা নীচের দিকে ক্রমাগত বৃদ্ধি পায়, $HF < HCl < HBr < HI$ এই ক্রমটি হাইড্রোজেন হ্যালোজেন বন্ধন ধ্রুৱীয়তার ক্রমের বিপরীত। এর কারণ হ্যালোজেনের আকার যত বৃদ্ধি পায় হাইড্রোজেন - হ্যালোজেন বন্ধন তত দুর্বল হয়। হাইড্রো অ্যাসিডের বিয়োজন তত বৃদ্ধি পায়। ফ্লুরিনের আকার সর্বাপেক্ষা ছোট, H-F বন্ধন সর্বাপেক্ষা দৃঢ় এবং বিয়োজন সর্বাপেক্ষা কম। অপর দিকে আয়োডিনের আকার সর্বাপেক্ষা বড়, H-I বন্ধন অত্যন্ত দুর্বল, হাইড্রোজেন পরমাণুটি শিথিলভাবে আয়োডিনের সঙ্গে যুক্ত। সেই কারণে HI এর বিয়োজন সর্বাপেক্ষা বেশি এবং এটি একটি তীব্র অ্যাসিড। একইভাবে VIA শ্রেণির হাইড্রাইডগুলির শক্তিমাত্রার ক্রম-



8.3.2 অজৈব অক্সি-অ্যাসিডের তাপমাত্রা

অজৈব অক্সিঅ্যাসিডগুলির গঠন সংকেতে দুই ধরনের অক্সিজেন লক্ষ্য করা যায় - হাইড্রক্সিল অক্সিজেন (-OH) এবং প্রোটন মুক্ত অক্সিজেন বা অক্সোমূলক (O)। এদের সাধারণ সংকেত - (O)_pE(OH)_q যেখানে p এর মান 0, 1, 2, 3 এবং q এর মান 1, 2, 3 ইত্যাদি। এদের দুভাগে ভাগ করা যায়। প্রথম বিভাগের অ্যাসিডগুলিতে শুধুই হাইড্রক্সিল মূলক আছে অর্থাৎ p এর মান শূন্য। [E(OH)_q] এরা অত্যন্ত মৃদু অ্যাসিড।

| অ্যাসিড | pK _a |
|---|-----------------|
| H ₃ BO ₃ ≡ B(OH) ₃ | 9.14 |
| H ₃ AsO ₃ ≡ As(OH) ₃ | 9.2 |
| HClO ≡ Cl(OH) | 7.2 |
| HBrO ≡ Br(OH) | 8.7 |
| HIO ≡ I(OH) | 11.0 |

দ্বিতীয় বিভাগের অ্যাসিডগুলিতে হাইড্রক্সিল অক্সিজেন (-OH) ব্যতীত এক বা একাধিক অক্সোমূলক (O) থাকে। গুণগতভাবে অক্সিঅ্যাসিডগুলির শক্তিমাত্রা নিম্নলিখিত কারকের উপর নির্ভর করে।

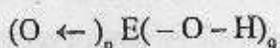
1. কেন্দ্রীয় পরমাণুর জারণ সংখ্যা যত বেশি হয় এবং কেন্দ্রীয় পরমাণুর তড়িৎ ঋণাত্মকতা যত বৃদ্ধি পায় অক্সিজেনের শক্তিমাত্রা তত বৃদ্ধি পায়।

উদাহরণ -

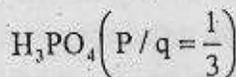
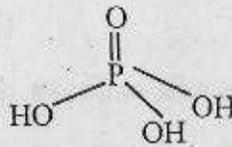
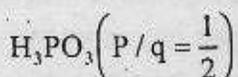
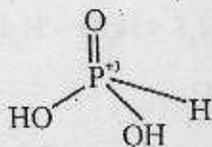
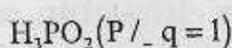
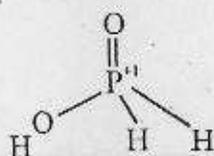
1. $\text{ClOH} > \text{BrOH} > \text{IOH}$ কারণ ইলেকট্রোনেগেটিভ $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$
 $\text{HClO}_4 > \text{HBrO}_4 > \text{HIO}_4$

2. কেন্দ্রীয় পরমাণুতে যুক্ত অক্সো মূলকটির ঋণাত্মক আবেশ ক্রিয়ার (negative inductive effect) ফলে \rightarrow $-\text{OH}$ মূলকের বিয়োজন বৃদ্ধি পায়।

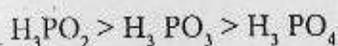
সমসংখ্যক $-\text{OH}$ মূলক যুক্ত অক্সিজেন গুলিতে অক্সো মূলকের সংখ্যা বৃদ্ধি হলে অধিক ঋণাত্মক আবেশ ক্রিয়ার জন্য শক্তিমাত্রা বৃদ্ধি পায়। উদাহরণ -



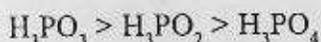
কিন্তু অক্সো মূলকের সংখ্যা অপরিবর্তিত রেখে হাইড্রজিন মূলকের সংখ্যা বৃদ্ধি করলে $-\text{OH}$ মূলকের উপর ঋণাত্মক আবেশ ক্রিয়া গড়ে কমে যায়, ফলে শক্তিমাত্রা কমে যায়। উদাহরণ—



অতএব অনুমিত শক্তিমাত্রা -

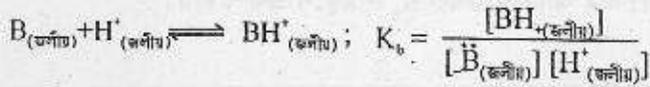


যদিও পরীক্ষালব্ধ শক্তিমাত্রা-



এক্ষেত্রে মনে রাখা দরকার ফসফরাসের জারণ সংখ্যা বৃদ্ধির সঙ্গে তার তড়িৎ ঋণাত্মকতাও বৃদ্ধি পায় এবং পরীক্ষালব্ধ শক্তিমাত্রা সকল কারকের সমষ্টির ফল।

লুইসতত্ত্ব অনুযায়ী ইলেকট্রন যুগলদানের প্রবণতা বা সহজলভ্যতার উপর ক্ষারের শক্তিমাত্রা নির্ভরশীল হয় যা আবার গ্রহীতা বা লুইসঅ্যাসিডের প্রকৃতির উপর অনেকাংশে নির্ভর করে। সাধারণভাবে জলীয় দ্রবণে নিম্নের সাম্য ধ্রুবককে ক্ষারের শক্তিমাত্রা হিসাবে প্রকাশ করা হয়।



ক্ষারের ইলেকট্রন যুগলের দানের প্রবণতা নিম্নলিখিত বিষয়ের উপর নির্ভর করে-

- 1) অধিক p ধর্মী বা কম s - ধর্মী হাইব্রিড অরবিটালের নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন যুগল বেশি সুলভ
 - 2) ধনাত্মক আবেশ ক্রিয়ার ফলে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন বেশি সুলভ হয়।
 - 3) অনুনাদের ফলে ইলেকট্রন যুগল অণু মধ্যে বিস্তারিত হলে ক্ষার ধর্ম কমে যায়।
- a) $:NH_3 > :PH_3 > :AsH_3$ (sp^3-N), (প্রায় sp^3-P) (s - As)
 - b) $:NH_3 > CH_3NH_2 > C_2H_5N$ (sp^3-N), (+ ve আবেশ ক্রিয়া) এবং sp^3-N , sp^2-N

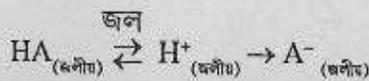
অনুশীলনী - 5

নিম্নলিখিত বক্তব্যগুলির ব্যাখ্যা দিন

- a) অ্যানিলিন অ্যামোনিয়ার তুলনায় মৃদু ক্ষার
- b) মিথাইল অ্যামিন অ্যামোনিয়ার তুলনায় তীব্র ক্ষার
- c) NF_3 এর ক্ষার ধর্ম অ্যামোনিয়া অপেক্ষা কম।

8.4 জলীয় দ্রবণে মৃদু অম্ল ও মৃদু ক্ষারের বিয়োজন (Ionisation of weak acids and bases in aqueous solution)।

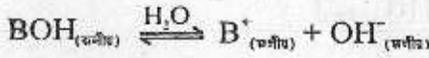
মৃদু অম্ল ও মৃদু ক্ষার জলীয় দ্রবণে মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্যের মত ক্রিয়া করে এবং অসম্পূর্ণভাবে বিয়োজিত হয়। জলীয় দ্রবণে অবিয়োজিত অণু এবং বিয়োজিত আয়নের মধ্যে একটি সাম্যের সৃষ্টি হয়। একটি এক ক্ষারিক অম্লের বিয়োজন নিম্নরূপে প্রকাশ করা যায় :



$$\text{ভরক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করলে : } K_a = \frac{[H^+_{(জলীয়)}][A^-_{(জলীয়)}]}{[HA_{(জলীয়)}]}$$

অ্যাসিড বিয়োজন ধ্রুবক বা অ্যাসিড আয়নীয় ধ্রুবক K_a এর মান যত বেশি হয় অ্যাসিডটি তত তীব্র হয়। জলীয় দ্রবণে মৃদু অ্যাসিডের শক্তিমাত্রা K_a বা pK_a এর মান নির্ণয় করে পরিমাপ করা যায়।

অনুবৃত্তে একআম্লিক ক্ষার BOH এর আয়নীয় ধ্রুবক K_b নিম্নরূপে প্রকাশ যায়।



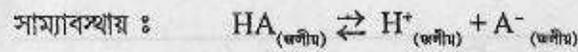
$$K_b = \frac{[\text{B}^*_{(জলীয়)}][\text{OH}^-_{(জলীয়)}]}{[\text{BOH}_{(জলীয়)}]}$$

K_a বা K_b এর মান নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নির্দিষ্ট। এটি শুধুমাত্র মৃদু অ্যাসিড বা মৃদু ক্ষারের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। তীব্র অ্যাসিড বা তীব্র ক্ষারগুলি জলীয় দ্রবণে সম্পূর্ণভাবে বিয়োজিত হয় ফলে সেগুলি সমান তীব্র হয়। জলীয় দ্রবণে বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় করে তাদের তুলনামূলক শক্তির ক্রম নির্ণয় করা যায় না।

8.4.1 অসওয়াল্ডের লঘুকরণ সূত্রের প্রয়োগ (Application of Ostwald's dilution law)

অসওয়াল্ডের লঘুকরণ সূত্রের মতে স্থির উষ্ণতায় কোন মৃদু তড়িৎবিপ্লবের জলীয় দ্রবণ যত লঘু হবে, বিয়োজন বা আয়নীভবনের মাত্রা তত বেড়ে যাবে। মৃদু অ্যাসিড বা মৃদু ক্ষার জলীয় দ্রবণে মৃদু তড়িৎবিপ্লবের মত আচরণ করে। সুতরাং জলীয় দ্রবণ যত লঘু হবে অ্যাসিড বা ক্ষারের বিয়োজনের পরিমাণ দ্রুত বৃদ্ধি পাবে।

মনে কবন মৃদু অ্যাসিড HA এর একমোল V লিটার জলীয় দ্রবণে দ্রবীভূত আছে। দ্রবণটির মোলার গাঢ়ত্ব 1 মোল লি⁻¹ = C মোলার এবং বিয়োজন মাত্রা = α



(1 - α) মোল α মোল α মোল

সাম্যাবস্থায় গাঢ়ত্ব : $\frac{1-\alpha}{V}$ মোল লি⁻¹ $\frac{\alpha}{V}$ মোল লি⁻¹ $\frac{\alpha}{V}$ মোল লি⁻¹

ভরক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করলে- $K_a = \frac{[\text{H}^+_{(জলীয়)}][\text{A}^-_{(জলীয়)}]}{[\text{HA}_{(জলীয়)}]} \dots\dots\dots(1)$

$$= \frac{\frac{\alpha}{V} \times \frac{\alpha}{V}}{(1-\alpha)/V} \dots\dots\dots (2)$$

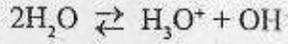
$$K_a = \frac{\alpha^2}{V} \text{ বা } \alpha = K_a \frac{1}{2} V^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3)$$

এখানে মৃদু অ্যাসিডের ক্ষেত্রে 1 এর তুলনায় α এর মান নগণ্য ধরলে $1 - \alpha \cong 1$

সমীকরণ (3) থেকে প্রকাশ পায় দ্রবণের লঘুকরণের সঙ্গে সঙ্গে মৃদু অ্যাসিডের বিয়োজন বৃদ্ধি পাবে এবং অসীম লঘুতায় সেটি পরিপূর্ণরূপে বিয়োজিত হবে।

8.4.2 জলের আয়নীয় গুণফল (Ionic product of water)

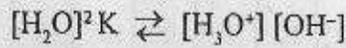
বিশুদ্ধ জল অত্যন্ত মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য। এর বিয়োজন নিম্নরূপে প্রকাশ করা যায়-



ভরক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করে -

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

এখানে K কে জলের বিয়োজন ধ্রুবক বা আয়নীয় ধ্রুবক বলা হয়।



এখন একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় $[\text{H}_2\text{O}] = \text{ধ্রুবক}$ এবং $K = \text{ধ্রুবক}$ । অতএব তাদের গুণফল একটি ধ্রুবক।

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

K_w কে জলের আয়নীয় গুণফল বলে। 298 K তাপমাত্রায় $K_w = 1 \times 10^{-14}$ । তাপমাত্রা বাড়ার সঙ্গে এর মান বাড়ে। সাধারণত জলীয় দ্রবণে H_3O^+ আয়নের পরিবর্তে সুবিধার্থে H^+ আয়ন লেখা হয়ে থাকে।

$$\text{সেক্ষেত্রে } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

8.4.3 pH স্কেল

অ্যাসিডের লঘু জলীয় দ্রবণের হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্বকে নর্মাল মাত্রার হিসাবে প্রকাশ করলে নর্মাল মাত্রার মান হয় দশের ঋণাত্মক ঘাতের উন্নীত সংখ্যা। যেমন 0.00001 N HCl দ্রবণে $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ N}$; লঘু দ্রবণে H^+ আয়নের গাঢ়ত্বকে আরও সহজ উপায়ে প্রকাশ করার জন্য সোয়েরেনসেন (Sørensen) একটি উপায় উদ্ভাবন করেন। তাঁর মতে

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{সহজভাবে } \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

0.00001 N HCl দ্রবণের $[\text{H}^+]$ এর মান pH এর আকারে প্রকাশ করলে হবে

$$\text{pH} = -\log_{10} 10^{-5} \text{ N} = 5$$

কোন দ্রবণে হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্বের ঋণাত্মক লগারিদমের মানকে ঐ দ্রবণের pH বলে।

$$\text{অনুরূপে } \text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

প্রশম দ্রবণে $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, সুতরাং প্রশম দ্রবণের $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

জলীয় দ্রবণে হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব 1 M হলে দ্রবণের pH এর মান শূন্য হবে।

আম্লিক দ্রবণের pH এর মান 7.0 এর কম হয় এবং ক্ষারীয় দ্রবণের pH এর মান 7.0 এর বেশি হবে।

pH স্কেলটি নিম্নরূপে প্রকাশ করা হয়।

| $[\text{H}^+] \rightarrow$ | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| মোলার এককে | 10^0 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-8} | 10^{-9} | 10^{-10} | 10^{-11} | 10^{-12} | 10^{-13} | 10^{-14} |
| pH | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |

হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব 10 গুণ কমলে pH এর মান এক একক বাড়বে।

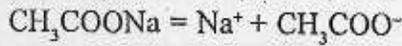
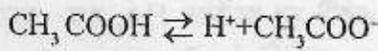
অনুশীলনী - 6

1. 10^{-3} M HCl দ্রবণের pH গণনা করুন।
2. 10^{-3} M NaOH দ্রবণের pH কত?
3. একটি দ্রবণের pH এর মান 5.90। ঐ দ্রবণের হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্ব গণনা করুন।
4. 0.1N CH_3COOH দ্রবণ ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) এর pH কত হবে গণনা করুন।

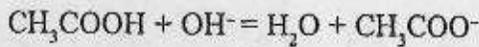
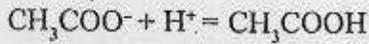
8.4.4 বাফার দ্রবণ (Buffer Solution)

সামান্য পরিমাণ অ্যাসিড বা ক্ষার যোগ করলে অথবা লঘু করলে যে দ্রবণের pH মানের উল্লেখযোগ্য কোনো পরিবর্তন হয় না তাকে বাফার দ্রবণ বলে। যে পদ্ধতিতে দ্রবণে যুক্ত H^+ আয়ন, OH^- আয়ন প্রশমিত হয় তাকে বাফার ক্রিয়া বলে।

(a) অ্যাসিডিক বাফার দ্রবণ : মৃদু অ্যাসিড এবং উক্ত অ্যাসিডের লবণের মিশ্রিত দ্রবণ। যেমন, অ্যাসিটিক অ্যাসিড (CH_3COOH) এবং সোডিয়াম অ্যাসিটেটের (CH_3COONa) দ্রবণ। দ্রবণে উপস্থিত অণু এবং আয়ন ও তাদের সাম্যগুলি নিম্নরূপে প্রকাশ করা যায়।

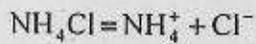
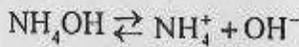


দ্রবণে অল্প পরিমাণে তীব্র অ্যাসিডের দ্রবণ দিলে, উৎপন্ন H^+ আয়ন উপস্থিত অনুবন্ধ ক্ষার অ্যাসিটেটের সঙ্গে যুক্ত হয়ে অবিয়োজিত মৃদু অ্যাসিড, অ্যাসিটিক অ্যাসিড উৎপন্ন হয় এবং দ্রবণের pH এর মানের কোনো উল্লেখযোগ্য পরিবর্তন হয়না। অনুরূপে দ্রবণে অল্প পরিমাণে সোডিয়াম হাইড্রোক্সাইডের দ্রবণ দিলে উৎপন্ন হাইড্রোক্সিল আয়ন দ্রবণে উপস্থিত অবিয়োজিত অ্যাসিটিক অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়ায় প্রশমিত হয় এবং দ্রবণের pH এর মান অপরিবর্তিত থাকে।

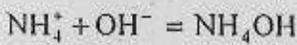


(b) ক্ষারকীয় বাফার দ্রবণ : মৃদু ক্ষার এবং তার লবণের মিশ্রিত দ্রবণ। অ্যামোনিয়াম হাইড্রোক্সাইড এবং NH_4Cl এর মিশ্রণের দ্রবণ এই শ্রেণির বাফার।

ওদের বিয়োজনগুলি নিম্নরূপে প্রকাশ করা যায়,

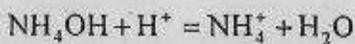


NH_4^+ আয়ন মৃদু ক্ষার NH_4OH এর অনুবন্ধ অল্প এবং অপেক্ষাকৃত তীব্র অ্যাসিড। দ্রবণে অল্প পরিমাণ ক্ষারের দ্রবণ যেমন NaOH এর দ্রবণ দিলে উৎপন্ন OH^- আয়ন NH_4^+ দ্বারা প্রশমিত হয়।



NH_4OH মৃদু ক্ষার হওয়ায় তার বিয়োজন নগণ্য হয়।

অনুরূপে অল্প পরিমাণে তীব্র অ্যাসিড HCl এর জলীয় দ্রবণ দিলে উৎপন্ন H^+ আয়ন NH_4OH সঙ্গে বিক্রিয়ায় প্রশমিত হয়।

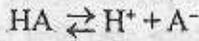


(c) (i) মৃদু অ্যাসিড এবং মৃদু ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণের জলীয় দ্রবণ যেমন- অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেট, $(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$, অ্যামোনিয়াম সায়ানাইড NH_4CN ।

(ii) দ্বিক্ষারীয় বা ত্রিক্ষারীয় অ্যাসিডের প্রশম লবণ এবং অ্যাসিড লবণের মিশ্রিত দ্রবণ। যেমন- Na_3PO_4 এবং Na_2HPO_4 এর মিশ্রণের দ্রবণ।

হেভোরসন সমীকরণ : মনে করুন একটি বাফার দ্রবণে একটি মৃদু অ্যাসিড HA, যথা- অ্যাসেটিক অ্যাসিড (CH₃COOH) এবং ঐ অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষার BOH এর বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণ BA, যথা- সোডিয়াম অ্যাসিটেট (CH₃COONa) দ্রবীভূত আছে।

দ্রবণে মৃদু অ্যাসিড এর বিয়োজনটি নিম্নরূপে প্রকাশ করা যায়-



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad [K_a = \text{অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক}]$$

$$\text{বা, } [H^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]}$$

উভয় পাশে $-\log$ নিলে

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

যেহেতু অ্যাসিডটি মৃদু অতএব BA এর উপস্থিতিতে অ্যাসিডের বিয়োজন কমে যায় তাই $[A^-] = [BA]$ অর্থাৎ $pH = pK_a + \log \frac{[\text{লবণ}]}{[\text{অ্যাসিড}]}$

সমীকরণটিকে হেন্ডার - হেসেলবাকের সমীকরণ বলে। এই সমীকরণের সাহায্যে বাফার দ্রবণের pH নির্ণয় করা যায়। অনুরূপে, মৃদু ক্ষার এবং ক্ষারটির দ্বারা উৎপন্ন লবণের মিশ্রিত বাফার দ্রবণের ক্ষেত্রে লেখা যায় $p^{OH} = pK_b + \log \frac{[\text{লবণ}]}{[\text{ক্ষার}]}$

$$\text{যেখানে } pK_b = -\log K_b$$

এবং $K_b =$ ক্ষারের বিয়োজন ধ্রুবক।

অনুশীলনী - 7

a) 0.01 অ্যাসেটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণের pH গণনা করুন $K_a = 1.80 \times 10^{-5}$

b) 100 মিঃ লিঃ 0.01M অ্যাসেটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণের সহিত 100 মিঃ লিঃ 0.01 M সোডিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণ মেশালে দ্রবণের pH এর মাত্রা কত হবে?

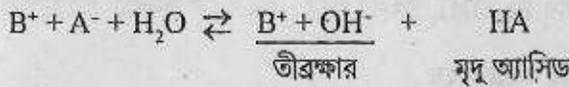
8.5 লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ

তীব্র অ্যাসিড এবং তীব্র ক্ষারের প্রশমন বিক্রিয়ায় উৎপন্ন প্রশম লবণের জলীয় দ্রবণ প্রশম হয়। কিন্তু অ্যাসিড বা ক্ষারের (বা উভয়ই) কোনো একটি মৃদু হলে প্রশম লবণটির জলীয় দ্রবণ ক্ষারীয় অথবা অম্লিক হয়।

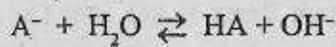
তার কারণ এই জাতীয় লবণগুলি জলীয় দ্রবণে জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় পুনরায় অ্যাসিড এবং ক্ষার উৎপন্ন করে। উৎপন্ন অ্যাসিড ও ক্ষারের তীব্রতা অনুসারে দ্রবণটি অ্যাসিডিক অথবা ক্ষারীয় হয়। জলীয় দ্রবণে জলের সঙ্গে লবণের এরূপ বিক্রিয়ায় অ্যাসিড ও ক্ষারের পুনরায় উৎপাদনকে লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ বলে। সাম্যাবস্থায় কোনো লবণের যত মোল ভগ্নাংশ আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়, সেই ভগ্নাংশকে লবণটির আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা বলে।

8.5.1 মৃদু অ্যাসিড এবং তীব্র ক্ষারের বিক্রিয়া উৎপন্ন লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ (Hydrolysis of salts of weak acid and strong base)

সোডিয়াম অ্যাসিটেট (CH_3COONa), সোডিয়াম কার্বনেট (Na_2CO_3), সোডিয়াম ফরমেট (HCOONa), সোডিয়াম ফসফেট (Na_3PO_4) ইত্যাদি লবণগুলি এই শ্রেণির অন্তর্ভুক্ত। এই জাতীয় লবণগুলির আর্দ্র বিশ্লেষণ নিম্নের সাধারণ সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়।

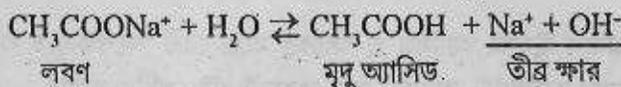


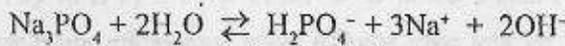
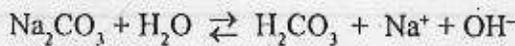
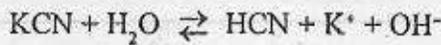
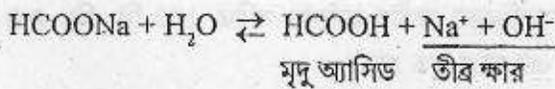
ব্রনস্টেড লাউরী তত্ত্ব অনুযায়ী :



মৃদু অ্যাসিড HA এর অনুবন্ধ ক্ষার A^- তীব্র। এবং তীব্র ক্ষার BOH এর অনুবন্ধ অম্ল B^+ অত্যন্ত মৃদু।

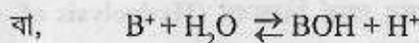
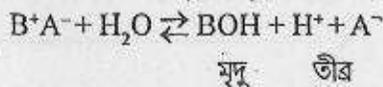
এই কারণে জলীয় দ্রবণে A^- জলের সঙ্গে বিক্রিয়ায় বা আর্দ্রবিশ্লেষিত হয়ে জলীয় দ্রবণের হাইড্রক্সিল আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি করে এবং জলীয় দ্রবণটি ক্ষারীয় হয়। যেমন



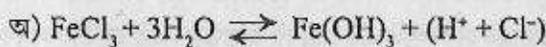


8.5.2 তীব্র অ্যাসিড এবং মৃদু ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণের আর্দ্রবিপ্লোষণ (Hydrolysis of salts of strong acid and weak base)

ফেরিক ক্লোরাইড (FeCl_3) অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড (NH_4Cl) কপার সালফেট ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) প্রভৃতি এই শ্রেণির লবণ। এদের জলীয় দ্রবণ আর্দ্র বিপ্লোষণে আম্লিক হয়। আর্দ্রবিপ্লোষণ বিক্রিয়াটি নিম্নরূপে প্রকাশ করা যায়।

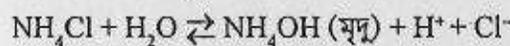


এই শ্রেণিভুক্ত কয়েকটি লবণের আর্দ্রবিপ্লোষণ :

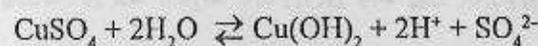


ফেরিক ক্লোরাইড তীব্র অ্যাসিড HCl এবং মৃদুক্ষার $\text{Fe}(\text{OH})_3$ এর প্রশম লবণ। জলীয় দ্রবণে আর্দ্র-বিপ্লোষিত হয়ে তীব্র অ্যাসিড HCl এবং মৃদু ক্ষার $\text{Fe}(\text{OH})_3$ উৎপন্ন করে। এর ফলে দ্রবণটি অ্যাসিডিক হয়।

অনুরূপভাবে NH_4Cl এর জলীয় দ্রবণটি আম্লিক হয়।



আ) কপার সালফেটের জলীয় দ্রবণ আম্লিক কারণ আর্দ্রবিপ্লোষণে উৎপন্ন H_2SO_4 এবং $\text{Cu}(\text{OH})_2$ মৃদু।



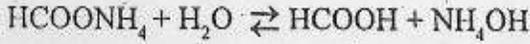
8.5.3 মৃদু অ্যাসিড এবং মৃদু ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণ (Hydrolysis of salts of weak acid and weak base)

এই শ্রেণির লবণগুলির আর্দ্রবিপ্লোষণে উৎপন্ন অ্যাসিড ও ক্ষারের মধ্যে যেটি অপেক্ষাকৃত কম মৃদু দ্রবণে তার ধর্মই প্রকাশ পায়। অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেট, অ্যামোনিয়াম ফরমেট এই শ্রেণির লবণ।

অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেট আদ্রবিশ্লেষণে প্রায় সমশক্তিসম্পন্ন মৃদু অ্যাসিড CH_3COOH এবং মৃদু ক্ষার NH_4OH উৎপন্ন করে, ফলে জলীয় দ্রবণটি প্রশম হয়।



কিন্তু অ্যামোনিয়াম ফরমেটের দ্রবণটি সামান্য অ্যাসিডিক। কারণ উৎপন্ন HCOOH , NH_4OH এর তুলনায় কম মৃদু।

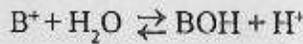


8.5.4 লবণের আদ্রবিশ্লেষণের পরিমাণগত গাণিতিক রূপ (Quantitative evaluation of salt hydrolysis)

(a) তীব্র অ্যাসিড এবং মৃদু ক্ষারের প্রশমন বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণ)

এর আগে আপনারা জেনেছেন যে তীব্র অ্যাসিড (HA) এবং মৃদু ক্ষার (BOH) এর বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণের (BA) জলীয় দ্রবণ আদ্রবিশ্লেষণে আম্লিক বা অ্যাসিডিক হয়।

আদ্রবিশ্লেষণের সমীকরণটি :



ভরক্রিয়া সূত্র প্রয়োগ করে

$$K_h = \frac{[\text{BOH}][\text{H}^+]}{[\text{B}^+]} \dots\dots (1)$$

$[\text{H}_2\text{O}] =$ স্থির $K_h =$ আদ্রবিশ্লেষণ ধ্রুবক।

আদ্রবিশ্লেষণ মাত্রা h এবং গাঢ়ত্ব C মোলার হলে জলীয় দ্রবণে উপস্থিত আয়ন বা অণুগুলির গাঢ়ত্ব :

$$[\text{B}^+] = C(1 - h); [\text{BOH}] = Ch; [\text{H}^+] = Ch$$

এখন উপরের সমীকরণে গাঢ়ত্বের মান বসিয়ে পাওয়া যাবে—

$$K_h = \frac{Ch \times Ch}{C(1 - h)} = \frac{Ch^2}{1 - h} \dots\dots(2)$$

যেহেতু $h \ll 1$ তাই $1 - h \approx 1$

$$\text{অতএব } Ch^2 = K_h \text{ বা } h = \sqrt{K_h/C}$$

এখন সমীকরণ (1) টির লব এবং হর উভয়কেই $[OH^-]$ দ্বারা গুণ করলে হয়—

$$K_h = \frac{[H^+][OH^-][BOH]}{[B^+][OH^-]}$$

$$= K_w \times \frac{1}{K_b}$$

[K_b = ক্ষারের বিয়োজন ধ্রুবক]

$$= \frac{K_w}{K_b}$$

$$\text{এখন } h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \times C}}$$

$$\text{আর্দ্রবিশ্লেষণে উৎপন্ন } [H^+] = Ch = \sqrt{C} \times \sqrt{\frac{K_w}{K_b \times C}}$$

$$\text{বা, } [H^+] = \frac{\sqrt{K_w} \sqrt{C}}{\sqrt{K_b}} \dots\dots (3)$$

উভয় দিকে $-\log$ নিলে হয়

$$-\log[H^+] = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} \log K_b$$

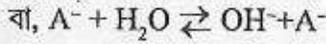
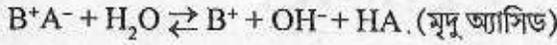
$$\text{বা, } pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C$$

$$\text{বা, } pH = 7 - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C \dots\dots (4)$$

সমীকরণটি থেকে প্রমাণ হয় যে তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণের জলীয় দ্রবণ আর্দ্র বিশ্লেষণের ফলে আম্লিক বা অ্যাসিডিক হবে অর্থাৎ দ্রবণের pH এর মান 7 এর কম হবে।

(b) (মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন প্রশম লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ)

আর্দ্রবিশ্লেষণের সমীকরণটি :



$$\text{ভর ক্রিয়া প্রয়োগ করে } K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \dots\dots (5)$$

দ্রবণে উপস্থিত উপাদানগুলির গাঢ়ত্ব :

$$[A^-] = C(1-h); [HA] = Ch; [OH^-] = Ch$$

এখানে h = আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা, C = লবণের মোলার গাঢ়ত্ব।

$$\text{সমীকরণ (5) এ মানগুলি বসালে } K_h = \frac{Ch \times ch}{C(1-h)} = \frac{Ch^2}{1-h}$$

যেহেতু h এর মান 1 এর তুলনায় খুবই কম অতএব $1-h \approx 1$

$$\text{অর্থাৎ } K_h = Ch^2 \text{ বা } h = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

এখন 5 নং সমীকরণটির লব এবং হর উভয়কেই $[H^+]$ দ্বারা গুণ করলে হয়

$$K_h = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_a} \dots\dots (5)$$

$$\text{এখানে } K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ [} K_a \text{ = অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক]}$$

আর্দ্রবিশ্লেষণ থেকে পাওয়া যায় $[OH^-] = Ch$

$$\text{অতএব } [OH^-] = \cancel{C} \times \sqrt{\frac{K_w}{K_a \times C}} = \frac{\sqrt{C} \times \sqrt{K_w}}{\sqrt{K_a}}$$

$$\text{বা, } [OH^-] = K_w^{\frac{1}{2}} \times C^{\frac{1}{2}} \times K_a^{-\frac{1}{2}}$$

আপনারা জানেন $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_w^{\frac{1}{2}} \times C^{\frac{1}{2}} \times K_a^{\frac{1}{2}}}$

বা, $[H^+] = K_w^{\frac{1}{2}} \times K_a^{\frac{1}{2}} \times C^{-\frac{1}{2}}$

উভয় দিকে $-\log$ নিলে

$$-\log[H^+] = \text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C$$

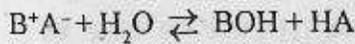
বা, $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_w + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log C \dots (7)$$

$\text{p}K_a$ একটি ধনাত্মক রাশি। সুতরাং এক্ষেত্রে pH এর মান সবসময় 7 এর বেশি হবে এবং দ্রবণটি ক্ষারীয় হবে।

(গ) (মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারের বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ)

এক্ষেত্রে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়ন উভয়ই জলের সঙ্গে বিক্রিয়া করে।



সাম্যাবস্থায় : $[B^+] = C(1-h)$; $[A^-] = C(1-h)$ $[BOH] = Ch$

$[HA] = Ch$ যেখানে $h =$ আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা এবং C লবণের মোলার গাঢ়তা।

এখন $K_h = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]} \dots (8)$

লব এবং হর উভয়কেই $[H^+][OH^-]$ দ্বারা গুণ করলে ৪নং সমীকরণটি হয়

$$\text{আর্দ্রবিশ্লেষণ ধ্রুবক } K_h = \frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]} \times \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} \times [H^+][OH^-]$$

বা, $K_h = \frac{K_w}{K_b \times K_a} \dots (9)$

এখন ৪নং সমীকরণটিতে উপাদানগুলির গাঢ়ত্বের মান বসালে

$$K_h = \frac{Ch \times Ch}{C(1-h) \times C(1-h)} = \frac{h^2}{(1-h)^2}$$

বা, $\sqrt{K_h} = \frac{h}{1-h}$ যেহেতু $h \ll 1$; অতএব

$$1-h \approx 1 \text{ অর্থাৎ } h = \sqrt{K_h}$$

$$K_h \text{ এর মান বসিয়ে পাওয়া যাবে } h = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \times K_a}} \dots\dots 10$$

অর্থাৎ আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা গাঢ়ত্ব নিরপেক্ষ

$$\text{আবার } K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$\text{বা, } [H^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]} \dots\dots (11)$$

এখন আর্দ্র বিশ্লেষণ থেকে পাওয়া যায়

$$[HA] = Ch \text{ এবং } [A^-] = C(1-h)$$

সুতরাং মানগুলি 11 নং সমীকরণে বসালে হয়

$$[H^+] = \frac{K_a Ch}{C(1-h)} = \frac{K_a h}{1-h}$$

যেহেতু $1-h \approx 1$ অতএব $[H^+] = K_a \times h$

$$\text{বা, } [H^+] = K_a \times \frac{\sqrt{K_h}}{\sqrt{K_a K_b}} = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{K_b}} \dots\dots (12)$$

উভয়দিকে $-\log$ নিলে 12 নং সমীকরণটি হয়

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log K_b$$

$$pH = -\frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}pK_b$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_w - \frac{1}{2}pK_b \dots\dots (13)$$

এক্ষেত্রে দেখা যায় দ্রবণের pH এর মান লবণের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভর করে না, নির্ভর করে অ্যাসিড ও ক্ষারের তুলনামূলক শক্তির উপর।

(a) যদি উভয়ের শক্তিমাত্রা সমান হয়, অর্থাৎ $pK_a = pK_b$ হয় তাহলে দ্রবণের $pH = 7$ হয়। দ্রবণটি প্রশম হয়।

উদাহরণ : অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেটের জলীয় দ্রবণ প্রশম কারণ মৃদু অ্যাসিড CH_3COOH এবং মৃদু ক্ষার NH_4OH উভয়েরই বিয়োজন ধ্রুবক মোটামুটি সমান।

$$K_a = 1.80 \times 10^{-5}; K_b = 1.82 \times 10^{-5}$$

(b) যদি $K_a > K_b$ অর্থাৎ $pK_a < pK_b$ অর্থাৎ অ্যাসিডটি ক্ষার অপেক্ষা কম মৃদু হয়, তাহলে দ্রবণের pH এর মান 7 এর থেকে সামান্য কম হয় এবং দ্রবণটি সামান্য অ্যাসিডিক হয়।

উদাহরণ : অ্যামোনিয়াম ফরমেটের জলীয় দ্রবণ সামান্য অ্যাসিডিক করে ফরমিক অ্যাসিডের বিয়োজন ধ্রুবক $K_a = 1.78 \times 10^{-4}$, NH_4OH এর বিয়োজন ধ্রুবক অপেক্ষা সামান্য বেশি।

(c) যদি $K_a < K_b$ অর্থাৎ $pK_a > pK_b$ হয় তাহলে দ্রবণটির pH এর মান 7 এর বেশি হবে এবং দ্রবণটি সামান্য ক্ষারীয় হবে।

উদাহরণ : অ্যামোনিয়াম কার্বনেটের জলীয় দ্রবণ সামান্য ক্ষারীয় হয়। এর কারণ কার্বনিক অ্যাসিডের K_a , NH_4OH এর K_b এর থেকে কম। অর্থাৎ $K_a < K_b$, অর্থাৎ $pK_a > pK_b$ । pH এর মান হবে 7 এর বেশি।

8.6 দ্রাবক

জল একটি সর্বজনীন দ্রাবক, অ্যাসিড ও ক্ষারের বিভিন্ন তত্ত্বের আলোচনার সময় জল ব্যতীত অন্যান্য দ্রাবকের ব্যবহারের কথা বলা হয়েছে। দ্রাবকের অ্যাসিড-ক্ষার ধর্মের প্রভাবে দ্রাবের অ্যাসিড ও ক্ষারের ধর্ম যে প্রভাবিত হয় তা ব্রনস্টেড তত্ত্বে বিশদ ভাবে আলোচিত হয়েছে এবং আপনারা সে ব্যাপারে অবহিত আছেন। দ্রাবকের এবূপ ধর্মের ভিত্তিতে তাদের যে শ্রেণিবিভাগ করা হয় তা দেখানো আছে। এই অংশে আমরা দ্রাবকের বিশেষ কিছু ধর্ম এবং জল ব্যতীত অন্যান্য দু একটি দ্রাবকের ব্যবহার আলোচনা করব।

8.6.1 হিমাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক

কোন দ্রাবকের ব্যবহারের কথা ভাবলেই আমরা প্রথমেই দ্রাবকটি সাধারণ উষ্ণতায় তরল না গ্যাসীয় সে কথাই ভাবব। কারণ তরল নিয়ে কাজ করার সুবিধা অনেক বেশি। সেই সঙ্গে দেখতে হবে, দ্রাবকটির বাষ্পায়নের হার যেন কম হয়, তা না হলে বিক্রিয়ার সময়ে দ্রাবকের বাষ্পায়নের ফলে দ্রবণের গাঢ়ত্ব খুব তাড়াতাড়ি বেড়ে যাবে। এই কারণে যে কোনো দ্রাবকের একটি প্রাথমিক গুরুত্বপূর্ণ ধর্ম হল তার হিমাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক। এর থেকে কোন দ্রাবকের ব্যবহারের উষ্ণতার পাল্লা (range) সন্বশে ধারণা করা যায়।

8.6.2 ঘনত্ব ও সান্দ্রতা

দ্রাবকের ঘনত্ব ও সান্দ্রতা যত কম হয় দ্রবণে উপস্থিত দ্রাব কণার চলাচল তত স্বচ্ছন্দ হয়। আয়নীয় যৌগের দ্রবণের ক্ষেত্রে আয়নের চলাচলের বেগ বৃদ্ধি পায়।

8.6.3 দ্বিমেরু ভ্রামক

দ্রাবক হিসাবে আচরণ করার সময় দ্রাবক অণুর দ্বিমেরু বা ধ্রুবীয় ধর্মের (polar) বিশেষ ভূমিকা আছে। আয়নীয় এবং পোলার দ্রাবের উপাদান কণাগুলিকে দ্রাবক অণু তার বিপরীত মেরুর সাহায্যে আকর্ষণ করে দ্রবীভূত হতে সাহায্য করে এবং নিজের দ্বিমেরু দিয়ে ঘিরে রাখে। এটিকে দ্রাবকায়ন বলে।

যে দ্রাবক যত বেশি পোলার বা ধ্রুবীয় হয় এই আকর্ষণ বল তত বেশি হয় এবং আয়নীয় যৌগের দ্রাব্যতা সেই দ্রাবকে তত বেড়ে যায়। সমযোজী যৌগের ক্ষেত্রে এর বিপরীত ঘটনা ঘটে কারণ দ্রাবক অণুগুলির নিজেদের মধ্যে আকর্ষণ বল দ্রাব অণু ও দ্রাবক অণুর মধ্যে সৃষ্ট ভাঙারওয়াল বলের তুলনায় বেশি হয়।

8.6.4 ডাইইলেকট্রিক ধ্রুবক (Dielectric constant)

দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক একটি অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ ধর্ম। যে দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবকের মান যত বেশি হয় সেই দ্রাবকে আয়নীয় যৌগের দ্রাব্যতা তত বেশি হয়। কুলম্বের সূত্র অনুসারে

$$F = \frac{1}{\epsilon} \times \frac{q_1 \times q_2}{r^2}$$

যেখানে F = দ্রাবের ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের মধ্যে আকর্ষণ বল।

r = আয়নদ্বয়ের মধ্যে দূরত্ব

q_1 ও q_2 = ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের আধান

ϵ = দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক।

এই সূত্র থেকে দেখা যায় যে ϵ এর মান যত বেশি হয় আয়ন দুটির মধ্যে আকর্ষণ বল তত কম হয়। ফলে আয়নদুটি সহজে পরস্পর থেকে বিচ্ছিন্ন হয়ে দ্রাবকের অণুর সঙ্গে মিশে গিয়ে সমসত্ত্ব মিশ্রণ সৃষ্টির সম্ভাবনা বাড়ায়।

কয়েকটি দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবকের মান নিচে দেওয়া হল

| দ্রাবক | দ্বিমেরু ভ্রামক (Debye এককে) | ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক |
|-----------------------|---------------------------------|-------------------------|
| H ₂ O | 1.84 | 81.5 |
| NH ₃ (তরল) | 1.46 | 22 |
| HF (তরল) | 1.9 | 84 |
| SO ₂ (তরল) | 1.61 | 17.4 |

সারণি থেকে দেখা যাচ্ছে তরল HF এর ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবকের মান জল থেকে বেশি। এটি আয়নীয় যৌগের জন্য ভাল দ্রাবক হবে বলে মনে করা হয়।

8.6.5 অ্যাসিডিক ও ক্ষারকীয় ধর্ম

লিউইস তত্ত্ব অনুযায়ী বেশির ভাগ দ্রাবকই অ্যাসিড ও ক্ষার পর্যায়ে পড়ে অর্থাৎ তারা ইলেকট্রন জোড় দাতা বা গ্রহীতা হয়। ব্রনস্টেড তত্ত্বে আপনারা দেখেছেন যে দ্রাবকের ক্ষার বা অ্যাসিড ধর্ম দ্রাবকের অ্যাসিড বা ক্ষার ধর্মকে প্রভাবিত করে। ব্রনস্টেড তত্ত্বের ভিত্তিতে দ্রাবকের শ্রেণিবিভাগ দ্রাবকের প্রভাব পর্যায়ে আলোচনা করা হয়েছে। এখন জল ব্যতীত অন্য কয়েকটি দ্রাবকের ধর্ম আলোচনা করা হল।

8.7 তরল অ্যামোনিয়া

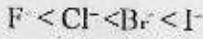
8.7.1 সাধারণ ধর্ম তরল অ্যামোনিয়া জল সদৃশ দ্রাবক।

এটি জলের মত অ্যাম্ফিপ্রোটিক বা উভধর্মী ধ্রুবীয়। কিন্তু এর দ্বিমেরু ভ্রামক বা ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক জলের তুলনায় কম হওয়ায় আয়নীয় যৌগের জন্য এটি জলের মত ততটা ভাল দ্রাবক নয়। অপরদিকে তরল অ্যামোনিয়ার ঘনত্ব ও সান্দ্রতা জলের থেকে কম হওয়ায় আয়নগুলির গতিশীলতা বেশি হয়। আবার জলে হাইড্রোজেনের থেকে বেশি বিজারক যেমন ক্ষার ধাতুগুলি অবিকৃত ভাবে থাকতে পারেনা যা তরল অ্যামোনিয়াতে সম্ভব। কম ধ্রুবীয় হওয়ায় বিভিন্ন জৈব যৌগ, বিশেষতঃ অসম্পৃক্ত ও নাইট্রোজেন ঘটিত যৌগের জন্য তরল অ্যামোনিয়া অনেক ভাল দ্রাবক। প্রাকৃতিক উৎস থেকে শর্করা ও উপক্ষার (alkaloid) নিষ্কাশনে, আলকাতরা থেকে ফেনল অপসারণে, পেট্রোলিয়াম যৌগ থেকে সালফার ঘটিত যৌগ দূরীকরণে তরল অ্যামোনিয়া ব্যবহার করা হয়ে থাকে।

এতদসত্ত্বেও তরল অ্যামোনিয়া দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করার ক্ষেত্রে বিশেষ অসুবিধা আছে। এর স্ফুটনাঙ্ক -33.4°C এবং হিমাঙ্ক -77°C তাই একে ব্যবহার করতে গেলে বেশি চাপে এবং অথবা আবদ্ধ কক্ষে হিমায়িত মাধ্যমে ব্যবহার করতে হবে।

8.7.2 তরল অ্যামোনিয়াতে বিভিন্ন পদার্থের দ্রাব্যতা :

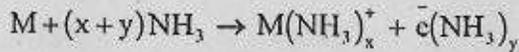
অ্যামোনিয়ার পরাবৈদ্যুতিক ধ্রুবক বা ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক জলের তুলনায় অনেক কম। তাই তরল অ্যামোনিয়াতে আয়নীয় লবণের দ্রাব্যতাও কম। যেমন ধাতুর অক্সাইড, হাইড্রক্সাইড, সালফাইড, ফ্লুরাইড, অক্সি-অ্যাসিডের লবণগুলি যথা ফসফেট, আর্সেনেট, সালফেট ইত্যাদি সাধারণত তরল অ্যামোনিয়াতে দ্রব দ্রাব্য। যে সমস্ত লবণের অ্যানায়নগুলি আকারে বড় আর সহজেই মেরুকরণ যোগ্য (polarisable) তারা অ্যামোনিয়াতে বেশি দ্রাব্য এই কারণে হ্যালাইডগুলির দ্রাব্যতা নিম্নরূপ :



এরূপভাবে সমযোজ্যতা হ্রাসের জন্য লিথিয়াম থেকে সিজিয়াম পর্যন্ত হ্যালাইড লবণগুলির অ্যামোনিয়াতে দ্রাব্যতা ক্রমশ হ্রাস পায়। আবার জৈব যৌগগুলি সাধারণত সমযোজী চিত্রের হওয়ায় তরল অ্যামোনিয়াতে বেশি দ্রাব্য। যথেষ্ট তড়িৎ ধনাত্মক যেমন ফার ধাতু ও মৃৎিকা ধাতুগুলি যথা Na, K, Ca ইত্যাদি তরল অ্যামোনিয়াতে দ্রাব্য এবং অ্যামোনিয়া বাষ্পীভূত করে ধাতুগুলিকে অবিকৃতভাবে ফেরত পাওয়া যায়। এই দ্রবণগুলির কিছু বৈশিষ্ট্য নিচে দেওয়া হল।

- ধাতুগুলির লঘু দ্রবণ উজ্জ্বল নীলবর্ণের হয় এবং দ্রবণ যত গাঢ় হয়, দ্রবণের রং তত তামাটে হয়।
- নীল দ্রবণগুলি তীব্র তড়িৎবাহী এবং গাঢ়ত্ব বাড়ার সঙ্গে সঙ্গে কোন ধাতুর পরিবাহিতা কমতে থাকে এবং 0.05 মোলার গাঢ়ত্বের কাছাকাছি এটি সর্বনিম্ন হয়। পরে এটি আবার গাঢ়ত্বের সঙ্গে বাড়তে থাকে।
- অনেকক্ষেপে রেখে দিলে নীল দ্রবণগুলি থেকে ধীরে ধীরে হাইড্রোজেন মুক্ত হয়।
- নীল দ্রবণগুলির প্যারাচুম্বকীয় (paramagnetic) ধর্ম দেখা যায়।

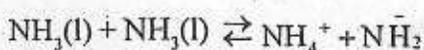
সামগ্রিকভাবে তাই মনে করা হয় যে ধাতু দ্রবীভূত হয়ে অ্যামোনিয়া অণুবেষ্টিত ধাতব ক্যাটায়ন ও ইলেকট্রন উৎপন্ন করে-



একটা নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের পর গাঢ়ত্ব বৃদ্ধির সঙ্গে এরা পরস্পরের সঙ্গে নানা রকম জোড় বাঁধে ফলে বিজোড় ইলেকট্রনের সংখ্যা কমে যায় এবং দ্রবণের পরিবাহিতা ও প্যারাচুম্বকীয় ধর্ম ক্রমশ কমতে থাকে।

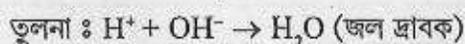
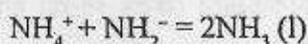
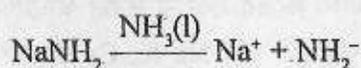
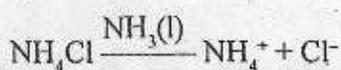
8.7.3 তরল অ্যামোনিয়াতে অ্যাসিড ক্ষার বিক্রিয়া

ধ্রাবক তন্ত্র তত্ত্ব (8.2.2 বিভাগ) আলোচনায় আপনারা জেনেছেন তরল অ্যামোনিয়াতে জলের অনুরূপ অ্যাসিড-ক্ষারের বিক্রিয়া হয়। এর দ্রবণে আয়ননটি নিম্নরূপ—



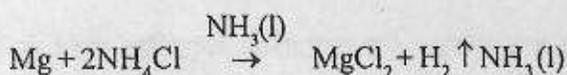
$$K_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] 10^{-30}$$

-50°C উষ্ণতায়। অতএব তরল অ্যামোনিয়াতে অ্যামোনিয়াম লবণগুলি অ্যাসিড এবং অ্যামাইড, ইমাইড এবং নাইট্রাইড লবণগুলি ক্ষারের মত আচরণ করবে। প্রশমন বিক্রিয়ায় অ্যাসিডের NH_4^+ আয়ন এবং ক্ষারের NH_2^- আয়ন পরস্পর বিক্রিয়ায় অবিয়োজিত NH_3 (তরল) উৎপন্ন করে।

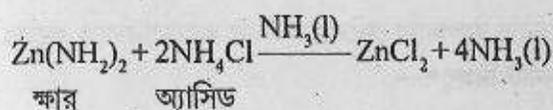
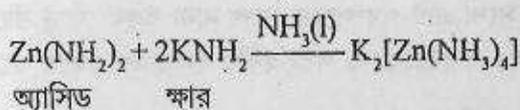


যেমন, KNH_2 এর তরল অ্যামোনিয়া দ্রবণে ফেনলপ্‌থ্যালিন সূচকের দ্রবণের কয়েক ফোঁটা দিলে দ্রবণটি গোলাপী হয়। ঐ গোলাপী দ্রবণে NH_4Cl যোগ করলে দ্রবণটির ক্ষার ধর্ম প্রশমিত হয় এবং দ্রবণটি বর্ণহীন হয়।

তরল অ্যামোনিয়াতে অ্যামোনিয়াম লবণগুলি অ্যাসিডের মত আচরণ করে। সেজন্য Na , Mg প্রভৃতি পরাতড়িৎধর্মী ধাতু দিলে হাইড্রোজেন গ্যাস উৎপন্ন হয়।

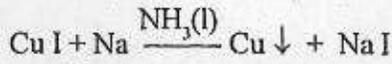


জিঙ্ক হাইড্রাইড যে রকম জলীয় মাধ্যমে উভধর্মিতা দেখায় জিঙ্ক অ্যামাইড তরল অ্যামোনিয়া দ্রবণে সেরকম উভয় ধর্মী আচরণ করে।



8.7.4 জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া

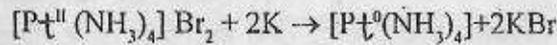
তরল অ্যামোনিয়াতে ক্ষার ধাতুর দ্রবণ তীব্র বিজারক। এরা ধাতব লবণকে ধাতুতে বিজারিত করে।



বিভিন্ন বিজারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে তরল অ্যামোনিয়া একটি উৎকৃষ্ট মাধ্যম কারণ অ্যামোনিয়ার আর বিজারিত হবার সম্ভাবনা থাকে না।

যে সব পদার্থ জলে তীব্র জারকের ন্যায় আচরণ করে তরল অ্যামোনিয়া মাধ্যমে তাদের জারণ ক্ষমতা কমে যায়।

সমীকরণের মাধ্যমে জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার দুটি উদাহরণ দেওয়া হল।



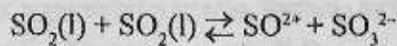
8.8 তরল সালফার ডাইসালফাইড

8.8.1 সাধারণ ধর্ম

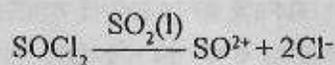
এটি একটি অ্যামোনিয়াম দ্রাবক। এর ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক জলের তুলনায় অনেক কম। ফলে এর অনেক আচরণ জলের মত হলেও দ্রাবকটি আয়নীয় যৌগের তুলনায় সমযোজী যৌগের পক্ষে ভাল দ্রাবক। এর তরলতার সীমা -76°C থেকে -10°C ।

8.8.2 তরল সালফার ডাই-অক্সাইডে অ্যাসিড-ক্ষার বিক্রিয়া

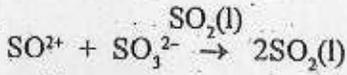
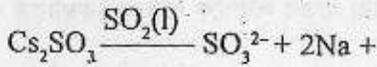
তরল সালফার ডাই-অক্সাইডে স্বতঃ আয়নন সাম্যাতি নিম্নরূপে করা যায়।



যেসব পদার্থ তরল সালফার ডাই-অক্সাইডে থায়োনিল ক্যাটায়ন (SO^{2+}) দেয় তারা ঐ দ্রাবকে অ্যাসিড এবং যারা সালফাইট আয়ন দেয় তারা ক্ষারের মত আচরণ করে। থায়োনিল ক্লোরাইড ও সিজিয়াম সালফাইটের তরল সালফার ডাই-অক্সাইড দ্রবণে প্রশম বিক্রিয়াটি নিম্নরূপে ঘটে।

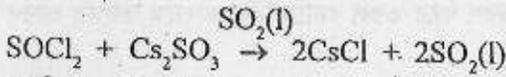


অনেকের মতে SOCl_2 বিয়োজিত হয় নিম্নরূপে $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SOCl}^+ + \text{Cl}^-$



অ্যাসিড ক্ষার

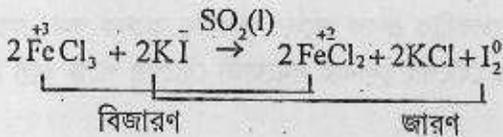
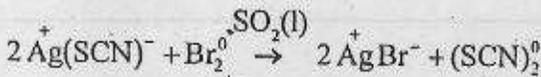
সম্পূর্ণ বিক্রিয়াটি



অ্যাসিড ক্ষার লবণ দ্রাবক

8.8.3 জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া

জলীয় দ্রবণে SO_2 নিজে বিজারক রূপে বিক্রিয়া করে। কিন্তু তরল সালফার ডাইঅক্সাইড এর এই ধরনের প্রবণতা দেখা যায় না। স্বাভাবিক জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া ঘটতে দেখা যায়। নিচে এরূপ দুটি জারণ-বিজারণ বিক্রিয়া সমীকরণ আকারে দেওয়া হল।



8.9 সারাংশ

অ্যাসিড, ক্ষার এবং দ্রাবক - রসায়নের অতি গুরুত্বপূর্ণ বিষয়। অ্যাসিড ও ক্ষারের বিবিধ ধর্মের ব্যাখ্যার বিভিন্ন সময়ে যে সকল তত্ত্ব দেওয়া হয়েছে তাদের মধ্যে অত্যন্ত কয়েকটি উল্লেখযোগ্য তত্ত্ব এখানে আলোচনা করা হয়েছে। তাদের প্রয়োগ, সাফল্য ও সীমাবদ্ধতা উদাহরণ সহযোগে বিস্তারিতভাবে লেখা হয়েছে। উল্লেখযোগ্য তত্ত্বগুলি হল : (১) আরহেনিয়াসের তত্ত্ব (২) দ্রাবকতন্ত্র তত্ত্ব (৩) প্রোটোনীয় বা ব্রনস্টেড তত্ত্ব (৪) লুইসের ইলেকট্রনীয় তত্ত্ব।

জলে একটি সর্বজনীন দ্রাবক। অ্যাসিড ও ক্ষারের বেশির ভাগ বিক্রিয়াই জলীয় দ্রবণেই সংঘটিত হয়। তাই আরহেনিয়াস ও ব্রনস্টেড তত্ত্বের মাধ্যমে জলীয় দ্রবণে প্রযোজ্য অ্যাসিড ও ক্ষারের শক্তিমাত্রার গুণগত ও

মাত্রিক ব্যাখ্যা দেওয়া হয়েছে। বিয়োজন ধ্রুবকের মাধ্যমে তাদের শক্তিমাত্রার তুলনা করা হয়েছে। অ্যাসিড ও ক্ষারের শক্তিমাত্রার দ্রাবক নির্ভরশীলতা এবং levelling effect এর ব্যাপারে আলোচনা করা হয়েছে। আরহেনিয়াস তত্ত্বের পর দ্রাবকতন্ত্র তত্ত্ব যে বিশেষভাবে সমাদৃত হয়েছিল তাও আলোচিত হয়েছে। অ্যাসিড-ক্ষার ধর্মের ভিত্তিতে দ্রাবকের শ্রেণিবিভাগ উদাহরণ সহ সারণির আকারে দেওয়া হয়েছে। লুইস তত্ত্ব অনেক বেশি সর্বজনীন। এতে পদার্থের অ্যাসিড-ক্ষার ধর্মকে ইলেকট্রনের মাধ্যমে ব্যাখ্যা করা হয়। তা সত্ত্বেও এটি ক্রটিমুক্ত নয়। ভবিষ্যতে এ ব্যাপারে বিস্তারিত জানবেন।

অ্যাসিডের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে হাইড্রোজেন আয়নের গাঢ়ত্বকে pH এর মাধ্যমে প্রকাশ করার রীতির বিষয়ে আলোচনা করা হয়েছে। দ্রবণের লঘুতার সঙ্গে মৃদু অ্যাসিডের বিয়োজন বৃদ্ধি সম্পর্কিত অস্যাণ্ডের লঙ্ঘন সূত্রের প্রয়োগ দেখান হয়েছে। বাফার দ্রবণ এবং বাফার ক্রিয়ার উল্লেখ করা হয়েছে।

অ্যাসিড - ক্ষার বিক্রিয়ায় উৎপন্ন লবণ যে জলীয় দ্রবণে পুনরায় আংশিকভাবে জলের সঙ্গে বিক্রিয়ার মাধ্যমে আর্দ্রবিশ্লেষিত হতে পারে এবং আর্দ্রবিশ্লেষণে দ্রবণের অ্যাসিড-ক্ষার চরিত্র কীভাবে পরিবর্তিত হতে পারে তার গুণগত ও মাত্রিক ব্যাখ্যা করা হয়েছে।

জল একটি সর্বজনীন দ্রাবক হলেও জল ব্যতীত অন্যান্য অনেক দ্রাবক বিক্রিয়ার মাধ্যম হিসাবে ব্যবহৃত হয়ে থাকে। দ্রাবকের বৈশিষ্ট্যসূচক কিছু ধর্ম যেমন, হিমাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক, দ্বিমেরু ভ্রামক, ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক, অ্যাসিডিক ও ক্ষারকীয় ধর্ম প্রভৃতি আলোচনা করা হয়েছে। এছাড়াও জলের সঙ্গে সাদৃশ্য আছে এমন দ্রাবক যথা তরল অ্যামোনিয়ার বিভিন্ন ধর্ম উদাহরণসহ ব্যাখ্যা করা হয়েছে। অ্যাপ্রোটিক দ্রাবক তরল সালফার ডাইঅক্সাইডের কিছু ধর্ম জলের মত। এটির কয়েকটি ধর্ম আলোচনা করা হয়েছে।

8.10 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

রচনামূলক প্রশ্ন :

- (1) আরহেনিয়াসের অ্যাসিড-ক্ষার তত্ত্ব উদাহরণসহ আলোচনা করুন।
- (2) ব্রনস্টেডের প্রোটোনিক তত্ত্বের মূল স্বীকার্যগুলি লিখুন। অনুবন্ধ অ্যাসিড-ক্ষার বলতে কি বোঝা যায়?
- (3) উদাহরণসহ লুইসের অ্যাসিড-ক্ষার তত্ত্বটির বিশদ আলোচনা
- (4) দ্রাবক সিস্টেম তত্ত্বটি উদাহরণ সহযোগে বিবৃত করুন।
- (5) অজৈব অক্সিঅ্যাসিডের শক্তিমাত্রা যৌগের যে যে গঠনগত বৈশিষ্ট্যের উপর নির্ভর করে তা আলোচনা করুন।

ব্যাখ্যামূলক ছোট প্রশ্ন :

(6) নিম্নলিখিত ক্ষেত্রে দ্রবণের অ্যাসিডের শক্তিমাত্রার (হাস / বৃদ্ধি / অপরিবর্তিত) কিরূপ পরিবর্তন হবে ব্যাখ্যাসহ লিখুন।

(a) বোরিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে গ্লিসারল যোগ করা হল।

(b) অ্যাসিটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে সোডিয়াম অ্যাসিটেটের জলীয় দ্রবণ দেওয়া হল।

(8) নিম্নলিখিত যৌগ বা আয়নগুলি ইলেকট্রন গ্রাহক / প্রদায়ক চিহ্নিত করে লুইস অ্যাসিড / ক্ষার নির্ধারণ করুন $SbCl_5$, $(CH_3)_3N$, Ph_3P , $AlCl_3$

(9) ব্যাখ্যা করুন :

(a) $BeSO_4$ এর জলীয় দ্রবণ আম্লিক

(b) $Zn(NH_3)_2$ যৌগটি তরল অ্যামোনিয়াতে উভয় ধর্মী (amphoteric)

(c) $10^{-8}M$ HCl দ্রবণের pH এর মান 8 নয়।

(10) গণনামূলক প্রশ্ন :

(a) 8.0 ml 0.1M অ্যাসেটিক অ্যাসিডের সঙ্গে 4.0 ml 0.1 M NaOH দ্রবণ মিশিয়ে একটি বাফার দ্রবণ প্রস্তুত করা হল। দ্রবণের pH কত হবে? [$pK_a = 4.75$]

(b) নিম্নের দ্রবণগুলির pH এর মান গণনা করুন।

(i) $10^{-3}M$ NaOH (ii) $10^{-3}M$ HCl (iii) $10^{-2}M$ অ্যাসেটিক অ্যাসিড

(11) নিম্নলিখিত অ্যাসিডগুলিকে তাদের শক্তিমাত্রার অধঃক্রমে সাজান।

(i) $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$

(ii) HF , HCl , HBr , HI

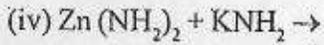
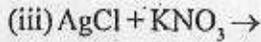
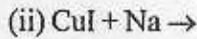
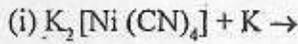
(iii) H_3AsO_4 , H_2SO_4 , $HClO_4$

(12) জল এবং তরল অ্যামোনিয়ার মধ্যে কোনটি আয়নীয় যৌগের জন্য ভাল হবে? কারণ দিন।

(13) HgI_2 জলে স্বল্প দ্রব্য কিন্তু তরল অ্যামোনিয়াতে সহজেই দ্রব্য। ব্যাখ্যা করুন।

(14) -50° উষ্ণতায় তরল অ্যামোনিয়ার আয়নীয় গুণফল 10^{-30} জলের মত 'pH স্কেল' প্রবর্তন করলে প্রথম বিন্দু কোথায় হবে?

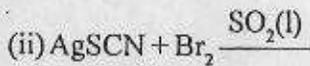
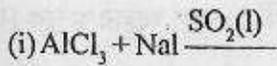
(15) তরল অ্যামোনিয়া মাধ্যমে নিচের বিক্রিয়াগুলি সম্পূর্ণ করুন।



(16) তরল অ্যামোনিয়াতে একটি অ্যাসিড-ক্ষারের প্রশমন বিক্রিয়ার উদাহরণ দিন।

(17) তরল সালফার ডাইঅক্সাইড মাধ্যমে একটি অ্যাসিড-ক্ষারের প্রশমন বিক্রিয়ার উদাহরণ দিন।

(18) তরল সালফার ডাইঅক্সাইড দ্রাবকে নিচের বিক্রিয়াগুলি সম্পূর্ণ করুন।



8.11 উত্তরমালা

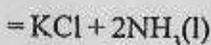
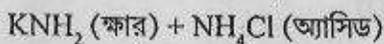
অনুশীলনী - 1

(1) না। অ্যামিনগুলিতে $(R-NH_2) - OH$ মূলক নেই। তড়িৎ বিয়োজনে OH^- আয়ন দেয়না।

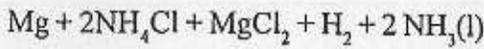
(2) বিয়োজন মাত্রা দ্বারা। জলীয় দ্রবণে HCl এর 100% বিয়োজন হয় কিন্তু CH_3COOH এর বিয়োজন অসম্পূর্ণ এবং কেবলমাত্র 2.3% 0.002N দ্রবণে।

অনুশীলন - 2

(a) তরল অ্যামোনিয়াতে KNH_2 ক্ষারের মত আচরণ করে ফলে ফেনলপ্‌থ্যালিনের বর্ণ গোলাপি হয়। NH_4Cl তরল অ্যামোনিয়াতে অ্যাসিডের মত আচরণ করে KNH_2 এর সঙ্গে বিক্রিয়ায় একে প্রশমিত করে। ফেনলপ্‌থ্যালিন সূচক বর্ণহীন হয়।



(b) NH_4Cl তরল অ্যামোনিয়াতে তীব্র অ্যাসিডের মত ক্রিয়া করে। Mg দিলে সেটি অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়ায় হাইড্রোজেন গ্যাস উৎপন্ন করে।

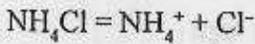


অনুশীলনী - 3

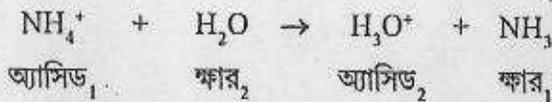
(a) CH_3COO^- (অ্যাসিটেট আয়ন)

(b) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$

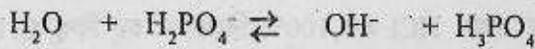
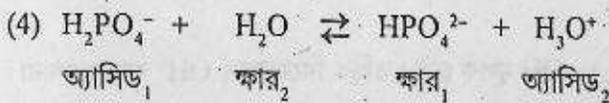
2 NH_4Cl জলে বিয়োজিত হয়ে NH_4^+ আয়ন উৎপন্ন করে।



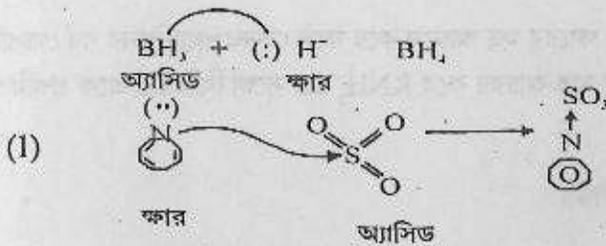
NH_4^+ আয়নটি মৃদু ক্ষার, NH_3 এর অনুবন্ধ অম্ল এবং অপেক্ষাকৃত তীব্র। ফলে জলের অণুকে H^+ আয়ন দানের মাধ্যমে H_3O^+ আয়ন তৈরি করে এবং দ্রবণটি অ্যাসিডিক হয়।

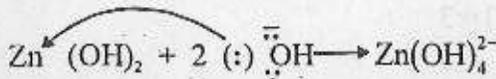
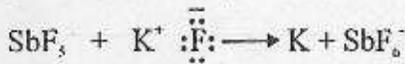
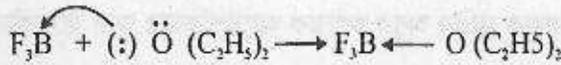


(3) জলের কিছু ক্ষারীয় ধর্মের জন্য তীব্র অ্যাসিডগুলি জলীয় দ্রবণে পরিপূর্ণভাবে বিয়োজিত হয় এবং সমান শক্তিসম্পন্নরূপে প্রতীয়মান হয়। এখানে জল levelling দ্রাবক হিসাবে ক্রিয়া করে।

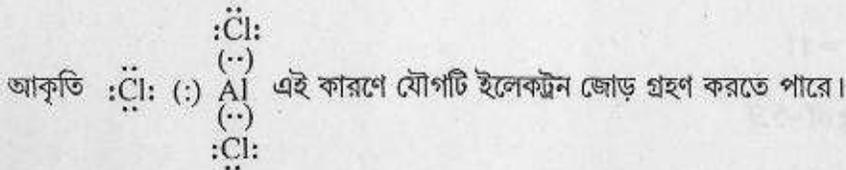


অনুশীলনী - 4

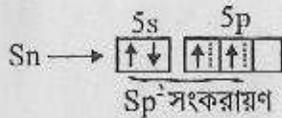




(2) $AlCl_3$ একটি ইলেকট্রন ঘাটতি যুক্ত যৌগ। এখানে Al এর অষ্টক পূর্তি হয়নি। এর ইলেকট্রন ডট



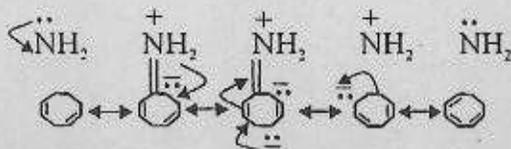
(3) $SnCl_2$ যৌগে Sn এর যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস নিম্নরূপ



$SnCl_2$ অণুতে একটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় থাকায় এটি ইলেকট্রন জোড় দাতা হিসাবে ক্রিয়া করতে পারে। আবার যেহেতু যোজ্যতা কক্ষে শূন্য p কক্ষক আছে অতএব এটি ইলেকট্রন জোড় গ্রহণ করতে পারে অর্থাৎ এর লুইস অ্যাসিড - ক্ষার দুই ধর্মই বর্তমান।

অনুশীলনী - 5

অনুনাদের ফলে ইলেকট্রন যুগল অ্যানিলিনে অণুমধ্যে বিস্তৃত হয় (delocalised) এবং প্রোটন গ্রহণে কম সুলভ হয়।



এবং অ্যামোনিয়ার তুলনায় কম ক্ষারীয় হয়।

(খ) মিথাইল মূলক ইলেকট্রন বিকর্ষী। এর ধনাত্মক আবেশক্রিম্যার জন্য $(-\ddot{N}H_2)$ মূলকের ইলেকট্রন যুগল $:NH_3$ তে উপস্থিত যুগলের তুলনায় প্রোটন গ্রহণে বেশি সুলভ হয়।

(গ) NF_3 তে তীব্র তড়িৎ ঋণাত্মক ফ্লুরিন অণুর ঋণাত্মক আবেশক্রিয়ার জন্য ইলেকট্রন যুগলের প্রোটন গ্রহণে কম সুলভ হয়।

অনুশীলনী : 6

$$1. [\text{H}^+] = 10^{-3}, \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3$$

$$2. [\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-11} = 11$$

$$3. [\text{H}^+] = \text{Antilog of } -5.9$$

$$= \text{Anti log of } -6 + 0.1$$

$$= 1.26 \times 10^{-6} \text{ N}$$

$$4. [\text{H}^+] = K_a \frac{1}{2} C^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C$$

$$= 2.37 - \frac{1}{2} \log 10^{-1}$$

$$= 2.87$$

অনুশীলনী : 7

(a) নিজে করুন

$$(b) \text{pH} = 4.74 + \log \frac{100 \times 0.01\text{M}}{200}$$

$$\therefore \text{pH} = 4.74 + \log 1$$

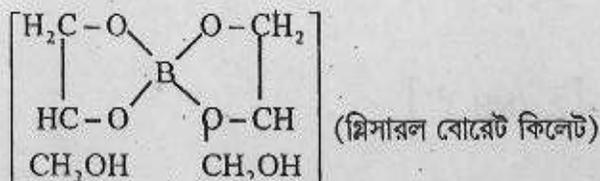
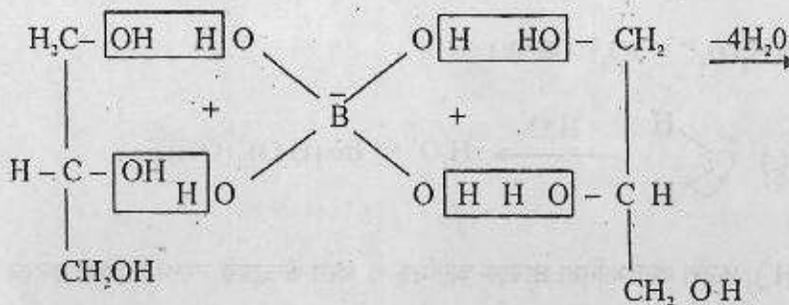
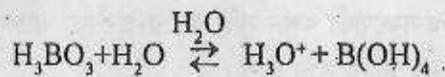
$$\text{pH} = 4.74$$

সর্বশেষ প্রশ্নাবলী : (রচনামূলক প্রশ্ন)

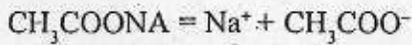
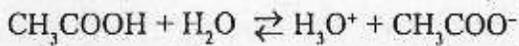
1. অনুচ্ছেদ 8.2.1 দেখুন
2. অনুচ্ছেদ 8.2.3 দ্রষ্টব্য
3. অনুচ্ছেদ 8.2.2.4 দ্রষ্টব্য
4. অনুচ্ছেদ 8.2.2
5. অনুচ্ছেদ 8.3.2 দেখুন

ব্যাখ্যামূলক প্রশ্ন :

7 (a) গ্লিসারল জলীয় দ্রবণে বোরিক অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়ায় সুস্থিত গ্লিসারল বোরের্ট কিলেট উৎপন্ন করে। সেই কারণে নিম্নের সাম্যটি দক্ষিণাবর্তী হয় এবং বোরিক অ্যাসিড তীব্র অ্যাসিডের মত আচরণ করে। এবং অ্যাসিডের শক্তিমাত্রা বৃদ্ধি পাবে।



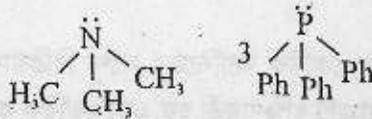
(b) অ্যাসিটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে সোডিয়াম অ্যাসিটেট দিলে দ্রবণের অ্যাসিড শক্তিমাত্রা হ্রাস পাবে। এর কারণ সোডিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণে মৃদু অ্যাসিড অ্যাসিটিক অ্যাসিডের কনজুগেট (অনুবন্ধ) স্ফার অ্যাসিটেট আয়নের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি পাবে এবং অ্যাসিটিক অ্যাসিডের বিয়োজন কমিয়ে দেবে।



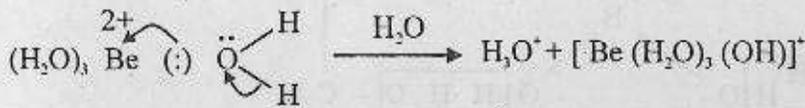
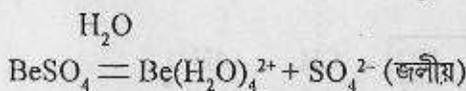
(8) SbCl_5 এবং AlCl_3 লুইস অম্ল। SbCl_5 অণুতে কেন্দ্রীয় পরমাণু, Sb তে শূন্য 5d- কক্ষক বর্তমান এবং এটি ইলেকট্রন গ্রাহক হয়।

AlCl_3 যৌগে কেন্দ্রীয় পরমাণু Al এ শূন্য 3p কক্ষক থাকায় এটি ইলেকট্রন জোড় গ্রাহক হয়।

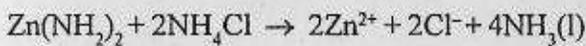
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ এবং PPh_3 লুইস ক্ষার। কারণ দুটি অণুর কেন্দ্রীয় পরমাণু দুটিতে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় বর্তমান।



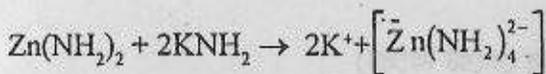
9. (a) BeSO_4 জলীয় দ্রবণে বিয়োজিত হয়ে যে Be^{2+} আয়ন দেয় তার পরাআধান বেশি এবং আয়নীয় ব্যাসার্ধ কম হওয়ায় জলের অণুর অক্সিজেন পরমাণুর সঙ্গে সমযোজী বন্ধন সৃষ্টি করার প্রবণতা থাকে। ফলে Be^{2+} আয়নটি জলের সঙ্গে ক্রিয়া করে জলে H_3O^+ আয়নের গাঢ়তা বৃদ্ধি করে।



9. (b) $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ তরল অ্যামোনিয়া দ্রাবকে অ্যাসিড ও ক্ষার উভয়ের সঙ্গে বিক্রিয়া করতে পারে।



ক্ষার



অ্যাসিড

(c) অ্যাসিড যুক্ত জলীয় দ্রবণের pH সর্বদা 7.0 এর কম হবে। 10^{-8}HCl থেকে উৎপন্ন $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{N}$ কিন্তু জলের ও সামান্য বিয়োজনে যে H^+ উৎপন্ন হয় তা 10^{-7} এবং 10^{-8}N এর তুলনায় নগণ্য নয়। ফলে

$$[H^+] = 10^{-7} + 10^{-8} \approx 1.1 \times 10^{-7} \text{ N প্রায়}$$

$$\therefore \text{pH} = 7.0 - \log 1.1 = 6.9586 = 6.96$$

10. গণনামূলক প্রশ্ন :

(a) 4.0 মিঃ লি 0.1M NaOH \equiv 4.0 মিঃ লিঃ 0.1M CH_3COONa

অপ্রশমিত $\text{CH}_3\text{COOH} = 4.0$ মিঃ লিঃ 0.1M CH_3COOH

$$\text{pH} = 4.75 + \log \frac{4 \times 0.1 \text{M}}{\frac{12}{4 \times 0.1 \text{M}}} = 4.75 + \log 1 = 4.75$$

b) (ii) 10^{-5}N HCl -এ $[H^+] = 10^{-5}$, $\text{pH} = -\log 10^{-5} = 5$

(iii) নিজে করুন (অনুশীলনী 6 দেখুন)

11. (i) $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$

(ii) $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$

(iii) $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4$

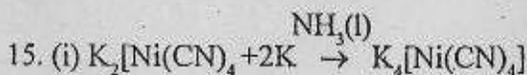
12. দ্রাবকের ডাই-ইলেকট্রিক ধ্রুবক যে অংশে আলোচনা করা হয়েছে সেই অংশটি দেখুন।

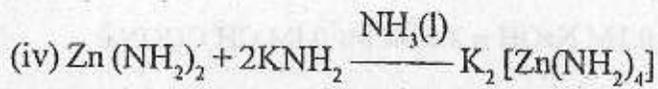
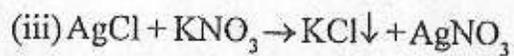
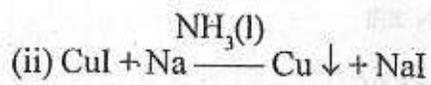
13. HgI_2 এ ক্যাটায়ন এর মেরুকরণ ধর্ম বেশি। আয়োডাইড আয়ন আকারে বড়, এবং সহজেই মেরুকরণ যোগ্য। ফলে HgI_2 এর সমযোজী চরিত্র বেশি হওয়ায় জল অপেক্ষা কম ধ্রুবীয় তরল অ্যামোনিয়াতে সহজেই দ্রাব্য হয়।

$$14. \text{p}^{\text{NH}_4^+} + \text{p}^{\text{NH}_2^-} = -\log 10^{-30} = 30$$

প্রশম বিন্দুতে $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_2^-]$ ।

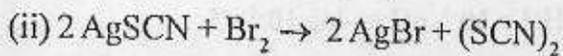
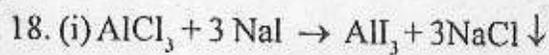
$$\text{অতএব } \text{p}^{\text{NH}_4^+} = \text{p}^{\text{NH}_2^-} = 15$$





16. তরল অ্যামোনিয়ার অ্যাসিড-স্ফার বিভাগ দেখুন।

17. তরল সালফার ডাই-অক্সাইডের অ্যাসিড স্ফার বিভাগ দেখুন।



9A □ দ্রবণ — সাধারণ আলোচনা

গঠন

9A.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

9A.2 দ্রবণের প্রকারভেদ

9A.3 দ্রবণের গাঢ়ত্ব প্রকাশের বিভিন্ন একক

9A.4 তরলে গ্যাসের দ্রবণ

9A.4.1 হেনরীর সূত্রের সীমাবদ্ধতা

9A.5 নার্নস্টের বন্টন সূত্র

9A.5.1 বন্টন সূত্রের সীমাবদ্ধতা

9A.5.2 নার্নস্ট বন্টন সূত্রের প্রয়োগ

9A.6 তরলের মধ্যে তরলের দ্রবণ

9A.7 সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়

9A.8 আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়

9A.9 সম্পূর্ণ অদ্রব্য তরল মিশ্রণ জোড় : বাষ্পপাতন

9A.10 অনুশীলনী

দ্রবণ : সাধারণ আলোচনা

9A.1 প্রস্তাবনা

দুই বা ততোধিক উপাদানের সমসত্ত্ব মিশ্রণকে দ্রবণ বলে। মিশ্রণে অধিক পরিমাণে উপস্থিত উপাদানকে সাধারণভাবে দ্রাবক এবং তুলনামূলক ভাবে কম পরিমাণে উপস্থিত উপাদান বা উপাদান সমূহকে 'দ্রাব' বলে। সাধারণত, 'দ্রাব' 'দ্রাবকে' আশ্রয় পায় বলে ধরে নেওয়া হয়। এই দ্রাবকায়ণ (Solvation) দুই প্রকারের, দ্রাবকাসক্ত (Solvophilic) বা দ্রাবকবিদ্বেষী (Solvo-phobic)। প্রথমক্ষেত্রে দ্রাব-দ্রাবক এর মধ্যে বিভিন্ন প্রকার আকর্ষণ বল ক্রিয়া করে, দ্বিতীয় ক্ষেত্রে দ্রাবক এর সামগ্রিক গঠন-এর শূন্যস্থানে 'দ্রাব' স্থান লাভ করে।

দ্রাব ও দ্রাবকের কঠিন, তরল ও গ্যাসীয় অবস্থাভেদে বিভিন্ন প্রকারের দ্রবণের অস্তিত্ব সম্ভব। এই এককে প্রধান কয়েক রকম দ্রবণের বিষয়ে সাধারণ আলোচনা করা হবে।

উদ্দেশ্য :

এই এককটি পাঠ করলে আপনি —

- দ্রবণের সংজ্ঞা দিতে ও দ্রবণের প্রকারভেদ জানতে পারবেন।
- দ্রবণের গাঢ়ত্ব প্রকাশ করার বিভিন্ন পদ্ধতি জানতে পারবেন।
- হেনরী সূত্র ও রাউল্ট সূত্র ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- নার্নস্টের বন্টনসূত্র ও বন্টনসূত্রের প্রয়োগ বুঝতে পারবেন।
- আদর্শ ও অনাদর্শ দ্রবণকে চিহ্নিত করতে পারবেন।
- তরল মিশ্রণের আংশিক পাতনের ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- অ্যাজিওট্রোনিক মিশ্রণের (azeotropic mixture) সংজ্ঞা দিতে পারবেন।

9A.2 দ্রবণের প্রকারভেদ

দ্রাব ও দ্রাবক এর প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে বিভিন্ন ধরনের দ্রবণ পাওয়া সম্ভব। নীচের সারণীতে এদের

সারণী — 9A.1

| দ্রাব | দ্রাবক | উদাহরণ | মন্তব্য |
|---------|--------|--------|---|
| ● গ্যাস | গ্যাস | বাতাস | দুই বা ততোধিক গ্যাস যে কোন অনুপাতে সমসত্ত্ব ভাবে মিশ্রিত হয়। |

| দ্রাব | দ্রাবক | উদাহরণ | মন্তব্য |
|---------|--------|--|---|
| ● গ্যাস | তরল | সোডা ওয়াটার, জলে অক্সিজেন, হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড | তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা কমে। কিছুক্ষেত্রে দ্রবণে 'দ্রাব' এর রাসায়নিক পরিবর্তন হয়। যেমন সোডা ওয়াটার $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ |
| ● গ্যাস | কঠিন | প্যালাডিয়ামে অন্তর্ধৃত হাইড্রোজেন। | এই প্রক্রিয়া অনুঘটনের ক্ষেত্রে উল্লেখযোগ্য। |
| ● তরল | তরল | কোহলের জলীয় দ্রবণ। | দ্রাব-দ্রাবক সনাক্তকরণ সম্ভব নয়। |
| ● তরল | কঠিন | সিলভারে পারদ এর দ্রবণ। | |
| ● কঠিন | তরল | লবণ জল, চিনির সরবৎ। | সাধারণভাবে দ্রবণ বলতে আমরা এদের বুঝে থাকি। |
| ● কঠিন | কঠিন | ধাতু সংকর, যথা : পিতল। | 'বিষম সাম্য' পাঠে এদের কথা আলোচিত |

গ্যাসের মধ্যে তরলের বা গ্যাসের মধ্যে কঠিনের প্রকৃত দ্রবণ পাওয়া সম্ভব না। অবদ্রবণ (ধোঁয়া, তুষার ইত্যাদি) পাওয়া যায় মাত্র।

9A.3 দ্রবণের গাঢ়ত্ব প্রকাশের বিভিন্ন একক

দ্রবণে একটি উপাদানের সাপেক্ষে অপর উপাদানের পরিমাণ বা কোন উপাদান মোট দ্রবণের যত ভাগ তাকে ঐ উপাদানের গাঢ়ত্ব বলে। প্রয়োজন এর ওপর নির্ভর করে গাঢ়ত্ব এর বিভিন্ন একক ব্যবহৃত হয়।

| দ্রাব | দ্রাবক | উদাহরণ | মন্তব্য |
|-------------------|---|---|--|
| ● শতাংশ (%) | একশত ভাগ দ্রাবক এ যত ভাগ দ্রাব আছে। | দ্রাব্যতার সাধারণ আলোচনায়। | ওজন : আয়তনগত একক। তাপমাত্রা নির্ভর, মোল সংক্রান্ত কোন ধারণা পাওয়া যায় না। |
| ● নর্ম্যালিটি (N) | এক লিটার বা একহাজার সিসি দ্রবণে যত গ্রাম তুল্যাঙ্ক দ্রাব আছে। | টাইট্রেশন-এ ব্যবহার যোগ্য একমাত্র একক কারণ রাসায়নিক বিক্রিয়া তুল্যাঙ্ক অনুপাতে সম্পন্ন হয়। | ওজন : আয়তনগত একক বলে তাপমাত্রা নির্ভর। সাম্যাবস্থক, বিক্রিয়ার হার নির্ণয় ক্ষেত্রে এহ একক চলেনা। |

| দ্রাব | দ্রাবক | উদাহরণ | মন্তব্য |
|-----------------|---|---|-----------------------------------|
| মোলারিটি (M) | একক লিটার তথা এক হাজার সি.সি. দ্রবণে যত মোল দ্রাব আছে। | সাম্যদ্রবক, বিয়োজন দ্রবক, বিক্রিয়ার হার নির্ণয় পাঠে ব্যবহৃত একমাত্র একক। | তাপমাত্রা নির্ভর একক। |
| মোলালিটি (m) | এক হাজার গ্রাম তথা এক কি.গ্রাম দ্রাবক-এ যত মোল দ্রাব আছে। | ওজন : ওজন একক, তাই তাপমাত্রার সাথে পরিবর্তন হয় না। বিভিন্ন তাপমাত্রায় যে সমস্ত কাজ করা হয়, তড়িৎ বিশ্লেষণ সংক্রান্ত কাজে উপযোগী। | এই দ্রবণ প্রস্তুত করা সময় সাধ্য। |
| মোল ভগ্নাংশ (x) | কোন উপাদান এর মোল সংখ্যা, মোট মোল সংখ্যার যত ভাগ। | এককহীন, তাপমাত্রা-নির্ভর নয়। দশামূত্রের পাঠে বহুল ব্যবহৃত একক। | — |

9A.4 তরলে গ্যাসের দ্রবণ

গ্যাসের তরলে দ্রবীভূত হয়। তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা গ্যাস ও তরলের প্রকৃতি নির্ভর। যে সমস্ত গ্যাস সহজে তরল হয়, যেমন NH_3 , HCl ও CO_2 গ্যাস, তারা জলে অতি দ্রাব্য। NH_3 ও HCl গ্যাস জলে প্রচুর পরিমাণে দ্রবীভূত হয়ে NH_3 র ক্ষেত্রে 17(N) ; HCl এর 12(N) দ্রবণ দেয়। পাশাপাশিভাবে স্থায়ী গ্যাস O_2 , N_2 এবং H_2 ইত্যাদি জলে মৃদু দ্রাব্য। স্থির তাপমাত্রায় তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা, গ্যাসের চাপ-নির্ভর। চাপ বাড়লে তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়। হেনরী একটি সূত্রের সাহায্যে দ্রাব্যতার উপর চাপের এই প্রভাব বিবৃত করেন—

হেনরীর সূত্র : নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট আয়তনের কোন তরলে দ্রবীভূত গ্যাসের ওজন (w) তরলের ওপরে অবস্থিত ঐ গ্যাসের চাপ (P)-এর সমানুপাতিক।

$$\text{অর্থাৎ } w \propto P \text{ বা } \frac{w}{P} = \text{ধ্রুবক।} \quad \dots\dots\dots 9A.1$$

যদি দ্রবণে গ্যাসটির মোলার গাঢ়ত্ব C_1 এক গ্যাসীয় অবস্থায় (তরলের ওপরে) গ্যাসের মোলার গাঢ়ত্ব C_2 হয় তবে

$$w = C_1 \cdot M \cdot V \quad \dots\dots\dots 9A.2$$

যেখানে $M =$ গ্যাসের মোলার ভর।

এবং V তরলের আয়তন (লিটারে)।

$$\text{একইভাবে গ্যাসটিকে আদর্শ ধরে নিলে } P = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = C_2 \cdot RT \quad \dots\dots\dots 9A.3$$

(9A.1), (9A.2) এবং (9A.3) একত্রিত করে পাই

$$\frac{C_1 MV}{C_2 RT} = \text{ধ্রুবক} \quad \dots\dots\dots 9A.4$$

নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় (T ধ্রুবক), নির্দিষ্ট গ্যাসকে (M ধ্রুবক), নির্দিষ্ট আয়তনের (V ধ্রুবক) করলে দ্রবীভূত করা হলে

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{ধ্রুবক হবে।} \quad \dots\dots\dots 9A.5$$

অর্থাৎ কোন একটি গ্যাসের গ্যাসীয় দশা ও তরলে দ্রবীভূত দশা-এর পাশাপাশি সাম্যাবস্থায় থাকে এবং যদি গ্যাসটি উভয় দশায় একই রাসায়নিক অবস্থায় থাকে, তাহলে গ্যাসীয় অবস্থার গাঢ়ত্ব ও দ্রবীভূত অবস্থার গাঢ়ত্বের অনুপাত নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ধ্রুবক। এটার হেনরী সূত্রেরই বিকল্প রূপ।

তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা মাত্রাকে শোষণ সহগ দিয়ে প্রকাশ করা হয়। তরলের ওপরে গ্যাসের আংশিক চাপ 1 অ্যাটমস্ফিয়ার হলে, 1 সি.সি. তরলে N.T.P. তে যে আয়তনের গ্যাস দ্রবীভূত হতে পারে তাকে ঐ তরলে গ্যাসটির শোষণ-সহগ বলে। এটি একটি তাপমাত্রা নির্ভর রাশি।

9A.4.1 হেনরীর সূত্রের সীমাবদ্ধতা

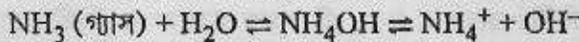
হেনরীর সূত্রের মান্যতা নীচের শর্ত নির্ভর

(i) গ্যাসটির আচরণ আদর্শ হতে হবে। অর্থাৎ গ্যাসটি নিম্নচাপে ও উচ্চতাপমাত্রায় থাকবে।

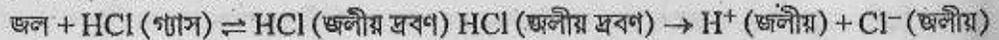
(ii) গ্যাসটি তরলে কোন ধরনের বিয়োজন বা আসঞ্জন বা রাসায়নিক ক্রিয়ায় লিপ্ত হবেনা।

এই কারণে হেনরীর সূত্র NH_3 বা HCl এর জলীয় দ্রবণে প্রযোজ্য নয়।

NH_3 জলে বিক্রিয়া করে NH_4OH দেয় যা পরবর্তীতে বিয়োজিত হয়।



HCl জলে বিয়োজিত হয়।



9A.5 নার্নস্টের বন্টন সূত্র :

যদি কোন দ্রাব, একে অপরের সংস্পর্শে রাখা অমিশ্রণযোগ্য দুটি তরলের দুটিতেই একই রাসায়নিক দশায় দ্রাব্য হয়, তবে ঐ তরল দুটিতে দ্রাবটির গাঢ়ত্বের অনুপাত কোন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় নির্দিষ্ট।

মনেকরি একটি দ্রাব, দুটি অমিশ্রণযোগ্য তরলে C_1 ও C_2 মোলার গাঢ়ত্বে উপস্থিত আছে। তরল দুটি

একে অপরের সংস্পর্শে আছে এবং দ্রাব দুটি দ্রাবকে একই রাসায়নিক রূপে বর্তমান। সেক্ষেত্রে নার্নস্টের বন্টন সূত্রানুযায়ী

$$\frac{C_1}{C_2} = K_d = \text{ধ্রুবক।} \quad \dots\dots\dots 9A.6$$

এই K_d কে বন্টন সহগ বা বিভাজন সহগ (distribution coefficient) বলে।

এখানে লক্ষ্য করুন যে 9A.5 এবং 9A.6 এর রূপ এক। অর্থাৎ হেনরীর সূত্র নার্নস্টের বন্টন সূত্রের বিশেষ একটি রূপ মাত্র।

9A.5.1 বন্টনসূত্রের সীমাবদ্ধতা :

নার্নস্ট বন্টন সূত্র তথা সমীকরণ 9A.6 কেবলমাত্র তখন প্রযোজ্য যখন দ্রাব, দ্রাবক দুটির কারও সাথে বিক্রিয়া করেনা, কোন ধরণের বিয়োজন বা আসঞ্জন ঘটায় না। [9A.4.1 অনুচ্ছেদ দেখুন]

এছাড়াও সমীকরণ 9A.6 কেবলমাত্র দ্রাব যখন দুটি দ্রাবকেই সমান দ্রাব্য তখন সঠিকভাবে প্রযোজ্য। গাঢ় দ্রবণে 9A.6 সমীকরণে কিছু রদবদল প্রয়োজন হয়।

9A.5.2 নার্নস্ট বন্টন সূত্রের প্রয়োগ : দ্রাবকের সাহায্যে দ্রাবের পৃথকীকরণ (Solvent Extraction Process)

নার্নস্ট এর বন্টন সূত্রের প্রয়োগে কোন দ্রাবকে দ্রবণ হতে পৃথক করা সম্ভব। মনে করি একটি দ্রাবকে কয়েকটি দ্রাব A, B, C মিশ্রিত। A, B ও C এর ধর্মের সামঞ্জস্যের কারণে এদের দ্রাব্যতা, উদ্বায়িতা কাছাকাছি হওয়ায় আংশিক কেলাসন বা আংশিক পাতন প্রক্রিয়ায় এদের পৃথক করা সম্ভব নয়। অথবা মনে করুন, A, B, C উত্তরণে ভেঙ্গে যাবার সম্ভাবনা থাকায় পাতন সম্ভব নয়।

এক্ষেত্রে যদি দ্বিতীয় কোন দ্রাবক পাওয়া যায় যা (i) প্রথম দ্রাবকের সাথে অমিশ্রণযোগ্য (ii) A কে প্রচুর পরিমাণে দ্রবীভূত করার ক্ষমতা রাখে; (iii) B বা C কে দ্রবীভূত করে না; সেক্ষেত্রে A, B ও C-র প্রথম দ্রাবকের দ্রবণে দ্বিতীয় দ্রাবক মিশিয়ে ঝাঁকালে A দ্বিতীয় দ্রাবকে স্থানান্তরিত হবে। এই অবস্থায় পৃথকীকরণ ফানেলের সাহায্যে প্রথম দ্রাবক-এ ও দ্বিতীয় দ্রাবক-এ দ্রবণ দুটি পৃথক করা সম্ভব। দ্বিতীয় দ্রাবকে A -র গাঢ়ত্ব বেশী, তাই নয় B ও C অনুপস্থিত। এইভাবে কয়েকবার পৃথকীকরণ করে A কে সরিয়ে ফেলা সম্ভব। এবার দ্বিতীয় দ্রাবকে A-র দ্রবণ হতে বাষ্পীভবন এর সাহায্যে দ্বিতীয় দ্রাবক সরালে বিশুদ্ধ A পাওয়া সম্ভব।

দেখানো যায় যে দ্বিতীয় দ্রাবক কম পরিমাণে বারবার ব্যবহার করে যত দক্ষতায় A কে সরানো সম্ভব, একবারে বেশী পরিমাণে ব্যবহার করে তত দক্ষতা পাওয়া যায়না। মনেকরি, একটি দ্রাব-এর V লিটার জলীয় দ্রবণে W_0 গ্রাম দ্রাব দ্রবীভূত আছে। আমরা একটি জৈব দ্রাবক যা জলে অদ্রাব্য (যথা CCl_4 বা $CHCl_3$) ব্যবহার করে একে পৃথক করতে চাই। মনেকরি জৈব দ্রাবক বা তরলের U লিটার প্রতিবার ব্যবহার করা হয়। আরও মনেকরি যে ঐ দ্রাবটির জৈব তরল ও জলে বন্টন ধ্রুবক K_d এবং প্রথমবার পৃথকীকরণের পরে w_1

গ্রামদ্রাব জলীয় দ্রবণে অনিষ্কাশিত থাকে। অর্থাৎ $(w_0 - w_1)$ gm দ্রাব নিষ্কাশিত হয়। অতএব প্রথমধাপ নিষ্কাশনের পর

জৈব তরলে দ্রাব-এর গাঢ়ত্ব : $C_{org} = \frac{(W_0 - W_1)}{M \cdot v}$ মোলার [M = দ্রাব-এর আণবিক গুরুত্ব]

এবং জলে দ্রাব-এর গাঢ়ত্ব : $C_{ag} = \frac{W_1}{M \cdot V}$ মোলার

$$\text{সুতরাং } K_d = \frac{C_{org}}{C_{ag}} = \frac{(w_0 - w_1)v}{w_1V} \quad \dots\dots\dots 9A.7$$

$$\text{বা } K_d W_1 V = W_0 V - W_1 V$$

$$\text{বা } W_1 (V + K_d V) = W_0 V \quad \therefore W_1 = \frac{w_0 v}{v + k_d v}$$

অর্থাৎ প্রথম দফায় পৃথকীকরণের পরে অনিষ্কাশিত দ্রাব-এর পরিমাণ

$$w_1 = w_0 \left(\frac{V}{V + K_d V} \right) \quad \dots\dots\dots 9A.8$$

একই ভাবে, দ্বিতীয় দফার পৃথকীকরণের পরে অ-নিষ্কাশিত দ্রাব-এর পরিমাণ

$$w_2 = w_1 \left(\frac{V}{V + K_d V} \right) = w_0 \left(\frac{V}{V + K_d V} \right)^2 \quad \dots\dots\dots 9A.9$$

অর্থাৎ n-তম নিষ্কাশনের পরে অনিষ্কাশিত দ্রাব-এর পরিমাণ

$$w_n = w_0 \left(\frac{V}{V + K_d V} \right)^n \quad \dots\dots\dots 9A.10$$

প্রতিবার v আয়তন জৈব দ্রাবক দিয়ে n বার নিষ্কাশিত না করে যদি একেবারে nv আয়তন দ্রাবক দিয়ে নিষ্কাশিত করা হয়, তবে জলীয় দ্রবণে অনিষ্কাশিত দ্রাব থাকবে,

$$w' = w_0 \left(\frac{V}{V + K_d nv} \right) \quad \dots\dots\dots 9A.11$$

বলা বাহুল্য, $W_n \ll W'$

অর্থাৎ, সম্পূর্ণ দ্বিতীয় জৈব দ্রাবকটি একবারে ব্যবহার না করে অল্পঅল্প করে বারে বারে ব্যবহার করলে প্রথম দ্রাবক থেকে দ্রাবটি দ্বিতীয় দ্রাবকে বেশী পরিমাণে চলে আসবে।

9A.6 তরলের মধ্যে তরলের দ্রবণ

যখন দুটি তরল A ও B মেশান হয়, তিন রকমের সম্ভাবনার সৃষ্টি হয়।

- (i) A ও B সমস্ত অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য যেমন জল-ইথানল, বেঞ্জিন-টলুইন ইত্যাদি।
- (ii) A ও B আংশিক অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য যেমন জল-ফেনল, জল-ডাই ইথাইল অ্যামিন ইত্যাদি।

(iii) A ও B সম্পূর্ণভাবে অমিশ্রণযোগ্য। যেমন-জল-কার্বনটেট্রাক্লোরাইড
জল-বেঞ্জিন ইত্যাদি।

9A.7 সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল ছোড় : দুটি তরলকে একে অপরের সাথে যে কোন অনুপাতে মেশানো সম্ভব।

উদাহরণ : মিথানল-জল, বেঞ্জিন-টলুইন, ইথানল-জল, নাইট্রিক অ্যাসিড জল ইত্যাদি। এই ধরনের মিশ্রণে কিছু ক্ষেত্রে আদর্শ আচরণ দেখা গেলেও বেশীরভাগ ক্ষেত্রেই বিভিন্ন ধরনের অনাদর্শ আচরণ দেখা যায়। আমরা আমাদের আলোচনা আদর্শ আচরণ হতে শুরু করব।

আদর্শ দ্রবণের উপাংশ এরা রাউন্ট এর সূত্র মেনে চলে। এই সূত্রানুযায়ী, দ্রবণে অবস্থিত কোন দ্রাবকের উপরিস্থিত আংশিক বাষ্প চাপ, দ্রবণে ঐ দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকটির বাষ্প চাপের গুণফল। দুটি তরল A ও B যদি আদর্শ দ্রবণ তৈরী করে, তবে দ্রবণের ওপর এদের আংশিক বাষ্পচাপ P_A ও P_B হলে :

$$P_A = X_A \cdot P_A^* \quad \dots\dots\dots 9A.12$$

$$P_B = X_B \cdot P_B^* \quad \dots\dots\dots 9A.13$$

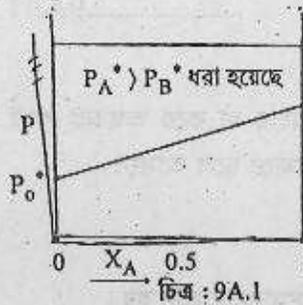
যেখানে P_A^* , P_B^* ও B-র বিশুদ্ধ তরলের বাষ্প চাপ; X_A এবং X_B যথাক্রমে A ও B এর মোল ভগ্নাংশ। দ্রবণের ওপর মোট বাষ্প চাপ

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B \\ &= X_A P_A^* + X_B \cdot P_B^* \\ &= X_A P_A^* + (1 - X_A) P_B^* \quad [\because X_A + X_B = 1] \\ &= P_B^* + (P_A^* - P_B^*) X_A \quad \dots\dots\dots 9A.14 \end{aligned}$$

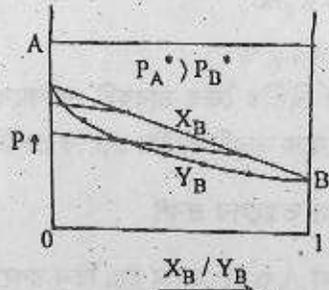
$$\text{বা } P = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) X_B \quad \dots\dots\dots 9A.15$$

স্পষ্টতই P এর সাথে X_A (বা X_B) এর লেখ একটি সরল রেখা। যার ছেদ P_B^* (বা P_A^*) এবং নতি $(P_A^* - P_B^*)$ [বা $(P_B^* - P_A^*)$]। চিত্র (9A.) এ

P এর সাথে X_A লেখর আদর্শ আচরণ দেখানো হয়েছে। আদর্শ আচরণের



চিত্র : 9A.1



(X_B মসৃণ রেখা, Y_B বিসৃসহ রেখা)

চিত্র : 9A.2

উদাহরণ : ইথিলীন ডাইব্রোমাইড-এপিলিন ডাইব্রোমাইড মিশ্রণ।

বাষ্প-চাপ এর সাথে বাষ্পাবস্থায় A ও B মোল ভগ্নাংশের সম্পর্ক : মনেকরি Y_A হল বাষ্পে A-র মোল ভগ্নাংশ, Y_B B-এর মোল ভগ্নাংশ [যে দ্রবণে A ও Bর মোল ভগ্নাংশ যথাক্রমে X_A এবং X_B / ডাল্টনের পার্শ্বচাপ সূত্রানুযায়ী

$$Y_B = \frac{P_B}{P} \quad \dots\dots\dots 9A.16$$

$$\text{কিন্তু } P_B = P_B^* \cdot X_B \text{ এবং } P = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) X_B$$

$$\therefore Y_B = \frac{P_B^* X_B}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) X_B} \quad \dots\dots\dots 9A.17$$

দ্রবণে X_B এর বিভিন্ন নির্দিষ্ট মানের জন্য $P_B^* \neq P_A^*$ হলে, $Y_B \neq X_B$ হবে এবং Y_B র একটি নির্দিষ্ট মান পাওয়া যাবে। সমীকরণ (9A.17) এ $P - Y_B$ এবং $P - X_B$ আদর্শ লেখ একত্রে দেখানো হয়েছে। ABর অন্তর্বর্তী সরলরেখা $P - X_B$ লেখ এবং AB-র অন্তর্বর্তী বক্রলেখ $P - Y_B$ লেখকে নির্দেশ করছে।

লক্ষ্য করুন : বাষ্পে সর্বদা বেশী উদ্বায়ী (A তরল) তরলটির পরিমাণ, তরলে Aর পরিমাণ অপেক্ষা বেশী। অর্থাৎ বাষ্প সর্বদা বেশী উদ্বায়ী তরল সমৃদ্ধ হবে।

বাস্তব আচরণ :

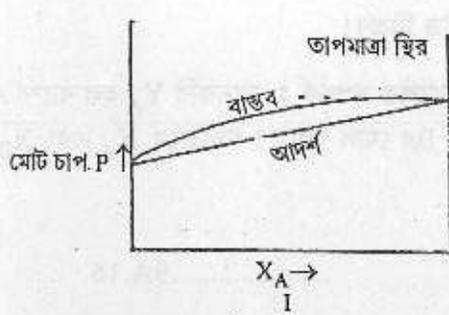
খুব অল্প তরল মিশ্রণ গাঢ়ত্বের সম্পূর্ণ বিস্তারে রাউন্টের সূত্র মেনে চলে। বেশীরভাগ তরল মিশ্রণ-ই কম-বেশী মাত্রায় বিচ্যুতি দর্শায়। এই বিচ্যুতির মাত্রা ও প্রকৃতি তরল দুটির ধর্ম ও তাপমাত্রা নির্ভর। চিত্র (9A.3) ; (9A.4) এবং (9A.5) এ উদ্বায়ী তরলজোড়ার বাস্তব আচরণ এর নমুনা দেখানো হয়েছে। এই চিত্রানুযায়ী সমস্ত মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়াকে তিনটি সাধারণ শ্রেণীতে বিভাজিত করা সম্ভব।

- I. মোট চাপ ও তরল দুটির পার্শ্বচাপ রাউন্ট সূত্রের মান হতে ধনাত্মক বিচ্যুতি দেখায় কিন্তু মোট বাষ্প চাপ কখনই বিশুদ্ধ তরল দুটির কোনটির বাষ্প চাপমান ছড়ায় না [চিত্র 9A.3 এ]

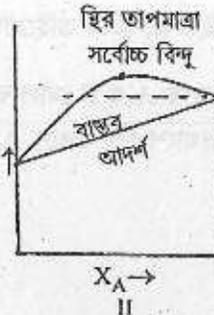
উদাহরণ : জল-মিথানল; CCl_4 -বেঞ্জিন।

- II. মোট চাপ ও তরল দুটির পার্শ্বচাপ রাউন্ট সূত্রের মান হতে ধনাত্মক বিচ্যুতি দেখায় কিন্তু মোট বাষ্প চাপ এর সর্বোচ্চমান বিশুদ্ধ তরল দুটির বাষ্প চাপ অপেক্ষা বেশী হয়ে যায়। উদাহরণ CS_2 -অ্যাসিটোন; ক্লোরোফর্ম-ইথানল। (চিত্র : 9A.4)

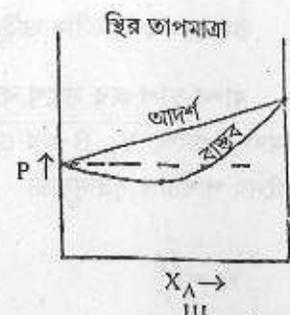
- III. মোট চাপ ঋণাত্মক বিচ্যুতি দেখায় এবং এর সর্বনিম্ন মান তরল দুটির বাষ্প চাপের যেটি কম তার থেকেও কম মান দেখায়। উদাহরণ ক্লোরোফর্ম-অ্যাসিটোন; জল-HCl, জল-HBr (চিত্র : 9A.5)



চিত্র : 9A.3



চিত্র : 9A.4



চিত্র : 9A.5

(খ) তরল মিশ্রণের স্ফুটনাঙ্ক : ওপরের আলোচনা ও লেখগুলি হির তাপমাত্রা করা হয়েছে। আমরা জানি, যে তাপমাত্রায় তরলের বাষ্পচাপ তরল উপরিস্থিত (Super-incumbent) চাপ-এর সমান হয় তা ঐ তরলের স্ফুটনাঙ্ক। সাধারণ অবস্থায় তরল উপরিস্থিত চাপ প্রমাণ বায়ুমণ্ডলীয় চাপের সমান।

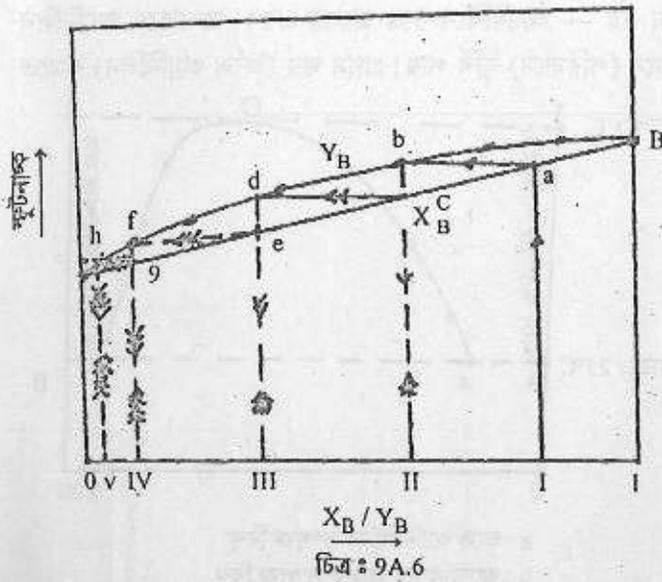
এখন যেহেতু সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল উপরিস্থিত মোট বাষ্প চাপ তরল মিশ্রণের আনুপাতিক সংযোজন মাত্রা নির্ভর তাই বিভিন্ন সংযোজন মাত্রার দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক বিভিন্ন হবে। যে গঠনমাত্রায় বাষ্পচাপ সর্বাধিক, ষড়ভাবতই সেই মিশ্রণের স্ফুটনাঙ্ক সর্বনিম্ন হবে। পক্ষান্তরে সর্বনিম্ন বাষ্প চাপ সম্পন্ন গঠন মাত্রার মিশ্রণের স্ফুটনাঙ্ক সর্বাধিক হবে।

লক্ষ্য করুন :

- I. নম্বর ক্ষেত্রে X_A র বৃদ্ধিতে স্ফুটনাঙ্ক ক্রমশ কমবে এবং বেশী উদ্বায়ী বিশুদ্ধ এর ক্ষেত্রে তা সর্বনিম্ন।
- II. নম্বর ক্ষেত্রে X_A র পরিমাণ বৃদ্ধিতে স্ফুটনাঙ্ক হ্রাস পেতে পেতে সর্বনিম্ন বিন্দু দিয়ে আনার বৃদ্ধি পেয়ে বিশুদ্ধ A র স্ফুটনাঙ্ক পৌঁছবে। অন্তর্বর্তী বিন্দুতে তাই নিম্ন স্ফুটনাঙ্ক এর একটি মিশ্রণ পাই।
- III. নম্বর ক্ষেত্রে A ও B উভয়ের থেকে কম উদ্বায়ীতার। উচ্চ স্ফুটনাঙ্কের একটি মিশ্রণ পাই।

(গ) আংশিক পাতন : যে প্রক্রিয়ায় দুটি বা তার বেশী তরলকে তাদের উদ্বায়ীতা বা বাষ্প-চাপের বিভিন্নতা কাজে লাগিয়ে স্ফুটন প্রক্রিয়ায় পৃথক করা হয় তাকে আংশিক পাতন বলে।

মনে করি A ও B দুটি সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য উদ্বায়ী তরল যাদের $P_B^* > P_A^*$ অর্থাৎ A, B অপেক্ষা অধিক উদ্বায়ী। চিত্র (9A.6) দেখুন [চিত্র 9A.2 এর মত আঁকা] মনেকরি আমরা I বিন্দুর গুঠনের X_B সম্পন্ন তরল মিশ্রণ নিয়ে তাকে উত্তপ্ত করে স্ফুটনাঙ্ক a তে বাষ্পে পরিণত করেছি। ঐ স্ফুটনাঙ্ক যে বাষ্প পাব তা A সমৃদ্ধ কারণ তরল মিশ্রণের A বেশী উদ্বায়ী। ঐ বাষ্প মিশ্রণে B এর মোল ভগাংশ Y_B , b বিন্দুর মান সম্পন্ন হবে। অর্থাৎ যে তরল মিশ্রণ হতে এই বাষ্প তৈরি হল তার তুলনায় বাষ্পে A র পরিমাণ বেশী। এই বাষ্পকে ঠান্ডা করে তরলে পরিণত করলে II বিন্দুর গঠনের X_B সম্পন্ন তরল পাই। তাকে স্ফুটন বিন্দু C তে নিয়ে যে বাষ্প পাই তার Y_B , d বিন্দুর মান সম্পন্ন এবং তাকে ঠান্ডা করে III বিন্দুর গঠনের X_B সম্পন্ন (অধিকতর A) তরল পাব।



খুব সহজেই দেখা যায় এভাবে এগোলে আমরা ক্রমান্বয়ে A সমৃদ্ধ তরলে যেতে যেতে বিশুদ্ধ A পাব। ঘড়াবতই পাত্রে B সমৃদ্ধ তরল হতে। বিশুদ্ধ B পড়ে থাকবে।

এটি-ই আংশিক পাতনের মূল নীতি।

(ঘ) অনাদর্শ দ্রবণ : স্থির ক্ষুটনাঙ্ক (Azcotrope) মিশ্রণ : আদর্শ তরল মিশ্রণে বাষ্পের গঠনানুপাত সর্বদা তরলের গঠনানুপাত অপেক্ষা আলাদা এবং বাষ্প বেশী উদ্বায়ী তরলের পরিমাণ বেশি থাকে।

অনাদর্শ দ্রবণে II এবং III নম্বর (চিত্র 9A.4 এবং 9A.5) ক্ষেত্রে ক্ষুটনাঙ্ক মধ্যবর্তী মিশ্রণানুপাতে সর্বনিম্ন বা সর্বোচ্চ মান দেখায়। এইসব দ্রবণের ক্ষেত্রে সর্বনিম্ন বা সর্বোচ্চ ক্ষুটন বিন্দুর তরল জোড় এর তরলে গঠনানুপাত ও বাষ্প তাদের গঠনানুপাত এক হয়। এই বিন্দুতে তরল মিশ্রণ গঠনানুপাত অপরিবর্তিত রেখে ফোটে এর ফলে আংশিক পাতনের মূল কর্মকাণ্ডটি বন্ধ হয়ে যায়। এই স্থির ক্ষুটনাঙ্কের তরল মিশ্রণকে অ্যাডিওট্রোপ বা “স্থির ক্ষুটনাঙ্ক মিশ্রণ” বলে।

এক্ষেত্রে তরল দুটিকে সম্পূর্ণভাবে পৃথক করা সম্ভব হয় না।

[‘দশা সূত্র’ বা ‘অসমসত্ত্ব সাম্য’ পাঠে অ্যাডিওট্রোপের ব্যবহার আলোচনা করা হয়েছে]

9B.8 আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল জোড় :

আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল জোড় তিন প্রকারের হয়

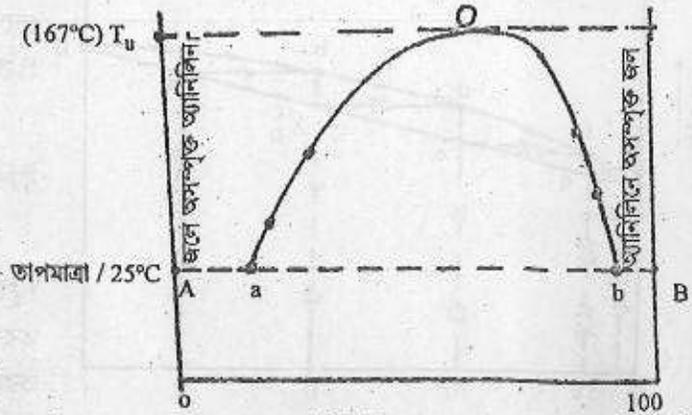
(i) মিশ্রণের তাপ ধনাত্মক অর্থাৎ তাপশোষী মিশ্রণ। এক্ষেত্রে তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে তরল দুটির পারস্পরিক দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়। অ্যানিলিন জল, ফেনল জল।

(ii) তাপমোচী মিশ্রণ : তাপমাত্রা হ্রাসে পারস্পরিক দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়। ট্রাইইথাইল অ্যামিন-জল মিশ্রণ।

(iii) হাইড্রোজেন বন্ধনে আবদ্ধ তরল-জোড়। নিকোটিন-জল মিশ্রণ।

প্রথম ধরনের মিশ্রণ : একটি নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় জলে সামান্য অ্যানিলিন মেশানো হলে, অ্যানিলিন জলে সম্পূর্ণ দ্রবীভূত হবে। অ্যানিলিনের পরিমাণ ক্রমশ বৃদ্ধি করা হলে 7% অ্যানিলিন পর্যন্ত সম্পূর্ণ দ্রবীভূত হবে [25°C এ]। এর পরে আরও অ্যানিলিন জলে যোগ করলে একটি তরল পৃথকীভূত হয়। ঐ তরল স্তরকে পরীক্ষা

করলে দেখা যায় যে এটি বিশুদ্ধ অ্যানিলিন নয় — অ্যানিলিনে 3% জলের দ্রবণ। ক্রমাগত অ্যানিলিন পরিমাণ বৃদ্ধি করা হলে দ্বিতীয় স্তরটি আয়তনে (পরিমানে) বৃদ্ধি পায়। প্রথম স্তর (জলে অ্যানিলিন) কমতে থাকে। কিন্তু প্রত্যেক স্তরে জল : অ্যানিলিনের আনুপাতিক পরিমাণ (প্রথম স্তরে 7% অ্যানিলিন, দ্বিতীয় স্তরে 3% জল) স্থির থাকে। এভাবে চলতে থাকলে 97% অ্যানিলিন গঠনমাত্রায় প্রথম স্তরটি চলে গিয়ে কেবলমাত্র দ্বিতীয় স্তর থাকবে। চিত্র 9A.7 এ A a b B রেখা এই পরিবর্তনকে সূচিত করছে। এখন তাপমাত্রা যদি বৃদ্ধি করা যায় তবে জলে অ্যানিলিনের দ্রাব্যতা ক্রমশ বৃদ্ধি পাবে a বিন্দু ক্রমশ a', a'' হয়ে ডানদিকে (অ্যানিলিন সমৃদ্ধ মিশ্রণ) সরে যাবে। একইভাবে অ্যানিলিন-জলের দ্রাব্যতা তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে বৃদ্ধি পেয়ে b', b'' বিন্দু হয়ে ক্রমশ বাঁ দিকে (জল সমৃদ্ধ) সরে যাবে। এই দুটি রেখা a'a'' এবং bb''b'' ক্রমশ উচ্চ তাপমাত্রায় পরস্পরের দিকে সরে গিয়ে O বিন্দুতে মিলিত হয়। এই তাপমাত্রায় অ্যানিলিন ও জল পরস্পরের সাথে সম্পূর্ণ দ্রাব্যতা অর্জন করে। এই তাপমাত্রা অ্যানিলিন ও জল পরস্পরের সাথে সম্পূর্ণ দ্রাব্যতা অর্জন করে। এই তাপমাত্রা T_u কে সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা বা উচ্চ সংকট দ্রবণ (Upper Causal Temperature) তাপমাত্রা বলে (CST) / ডোম-আকৃতির বক্রলেখ aa'a''ob''bb''র মধ্যবর্তী অঞ্চলে দুটি তরল স্তর বিভিন্ন পরিমাণে উপস্থিত। দুটি স্তর-ই সম্পূর্ণ (অ্যানিলিন জলে বা জল-অ্যানিলিনে)। এর বাইরের অঞ্চলে অসম্পূর্ণ দ্রবণের অবস্থান।

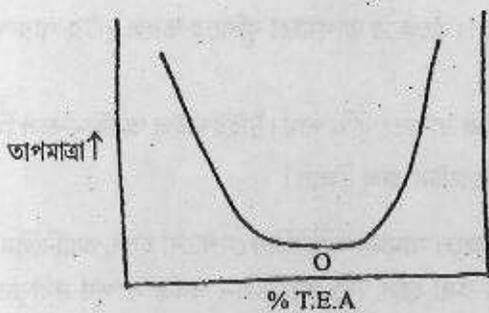


- a : জলে অ্যানিলিনের সম্পূর্ণ বিন্দু
- b : অ্যানিলিনের জলের সম্পূর্ণ বিন্দু

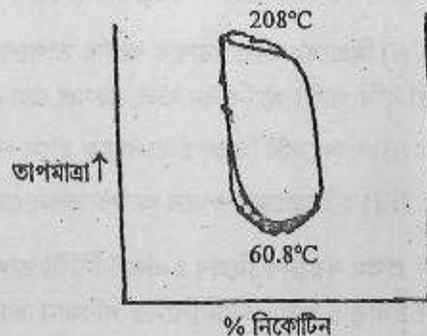
চিত্র : 9A.7

দ্বিতীয় নমুনা : ট্রাই ইথাইল অ্যামিন-জল :

এক্ষেত্রে দ্রাব্যতা লেখ চরিত্রে প্রথম ধরনের নমুনার ঠিক বিলোম-রূপ (inverted) : O বিন্দুকে নিম্ন



চিত্র : 9A.8



চিত্র : 9A.9

সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা (lower consolute temperature) বলে।

তৃতীয় নমুনা : নিকোটিন-জল মিশ্রণে হাইড্রোজেন বন্ধন দ্রাব্যতার একটি মূল উপাদান। তাপমাত্রা কমালে H-বন্ধন পরিমাণে বাড়ে ফলে দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়। অপর দিকে 60.80°C হতে উচ্চ-তাপমাত্রায় H-বন্ধন ক্রমাগত কমে যাবার ফলে দ্রাব্যতা হ্রাস পায়। মাঝামাঝি তাপমাত্রায় এই H-বন্ধন সম্পূর্ণ নষ্ট হয়ে যায়। এর পরবর্তীতে মিশ্রণটি অন্যান্য স্বাভাবিক মিশ্রণের মত আচরণ করে অর্থাৎ পারস্পরিক দ্রাব্যতা তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে বৃদ্ধি পায় এবং 208°C এ উচ্চ সংকট দ্রবণ তাপমাত্রা দেয়।

এই মিশ্রণের ক্ষেত্রে চাপ বৃদ্ধিতে উচ্চ ও নিম্ন সংকট তাপমাত্রার ব্যবধান ক্রমশ কমতে থাকে এবং একটি নির্দিষ্ট চাপে দুটির অন্তর্বর্তী স্থান শূন্য হয়ে তরল দুটি সম্পূর্ণ দ্রব্য তরলে পরিণত হয় এবং যে কোন অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য হয়। (চিত্র 9A.9)

9A.9 সম্পূর্ণ অদ্রব্য তরল মিশ্রণ ছোড় : বাষ্প পাতন

(ক) এই অংশের আলোচনার জন্য 'দশা সূত্র' বা 'অসমসত্ত্ব সাম্য' পাঠ... দেখুন।

(খ) জল ও অমিশ্রণযোগ্য তরলের ওজন অনুপাত গণনা :

মনে করুন $P^*_{H_2O}$ = বিশুদ্ধ জলের বাষ্পচাপ

P^*_{org} = ঐ একই তাপমাত্রায় অমিশ্রণযোগ্য (জৈব) তরলের বাষ্প চাপ।

$$\therefore \text{মোট বাষ্প চাপ } P = P^*_{H_2O} + P^*_{org} \quad \dots\dots\dots 9A.18$$

যে তাপমাত্রায় চাপ $P = 760$ মিমি = প্রমাণ বায়ুমণ্ডলের চাপ হবে, ঐ তাপমাত্রায় প্রমাণ চাপে তরল জোড় ফুটবে। এখন বাষ্পে জলের মোল ভগ্নাংশ হবে

$$X_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{\sum n} = \frac{P^*_{H_2O}}{P} \quad \dots\dots\dots 9A.19$$

যেখানে n_{H_2O} = জলের মোল সংখ্যা, n_{org} = জৈব তরলে মোল সংখ্যা $\sum n = n_{H_2O} + n_{org}$

$$\text{একইভাবে } X_{org} = \frac{n_{org}}{\sum n} = \frac{P^*_{org}}{P} \quad \dots\dots\dots 9A.20$$

$$\therefore \frac{n_{org}}{n_{H_2O}} = \frac{P^*_{org}}{P^*_{H_2O}}$$

$$\text{বা, } \frac{W_{\text{org}}/M_{\text{org}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{org}}^*}{P_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad \dots\dots\dots 9A.21$$

যেখানে W_{org} = জৈব তরলের ওজন, M_{org} = জৈব তরলের আনবিক গুরুত্ব
 $W_{\text{H}_2\text{O}}$ = জলের ওজন $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$

$$\text{বা, } \frac{W_{\text{org}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{org}} \times P_{\text{org}}^*}{18 \times P_{\text{H}_2\text{O}}^*} \quad \dots\dots\dots 9A.22$$

এই সমীকরণ ব্যবহার করে বাষ্প পাতনে প্রাপ্ত তরলের ওজন ও জলের ওজনের অনুপাত নির্ণয় করা সম্ভব।

● গাণিতিক সমস্যা :

একটি আয়োডিন এর জলীয় দ্রবণের প্রতি 100 ml/ আয়তনে 0.1 গ্রাম আয়োডিন দ্রবীভূত আছে। এরূপ দ্রবণের 100 ml/ এর সতে 50 ml/ CS_2 মিশিয়ে ঝাঁকানো হল যতক্ষণ না সাম্য প্রতিষ্ঠিত হয়। জলীয় অংশে আয়োডিনের সাম্য গাঢ়ত্ব কত? প্রদত্ত জল ও CS_2 এর মধ্যে আয়োডিন এর বন্টন গুণাঙ্ক 0.0017 [0.00338gm/hit]

[9A.5.2 পাঠ্যাংশের 9A.8 সমীকরণের সাহায্য নিন]

9A.10 প্রশ্নাবলী :

1. স্থির স্ফুটনাঙ্কের তরল মিশ্রণ যৌগিক পদার্থ নয় — এই উক্তির যথার্থতা স্থাপন করুন। [C.U. '01, 03]
2. টীকা লিখুন : (i) নার্নস্ট বন্টন সূত্র, (ii) বাষ্প পাতন [C.U. '01, 03]
3. ইথানলের জলীয় দ্রবণ এর পাতনে অনার্জ ইথানল পাওয়া যায় না কেন? [C.U. 2002]
4. একটি স্থির স্ফুটনাঙ্ক মিশ্রণ কাকে বলে? জল ও ইথানলের একটি মিশ্রণের বাষ্প-চাপ সংযুক্তি লেখ ও উষ্ণতা-সংযুক্তি লেখ অঙ্কন করুন। এর ভিত্তিতে স্থির স্ফুটনাঙ্ক মিশ্রণ-এর অস্তিত্বের ব্যাখ্যা করুন। [C.U. 03]
5. ফেনল-জল মিশ্রণের যথোপযুক্ত দশা লেখ অঙ্কন করে 'ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা' চিহ্নিত করুন। এই উষ্ণতা কি অপরিবর্তনীয় মান যুক্ত? [C.U. 03]
6. গাঢ়ত্বের বিভিন্ন এককের কোনটি সর্বোত্তম এবং কেন?
7. হেনরীর সূত্র বিবৃত ও ব্যাখ্যা করুন। এর সীমাবদ্ধতা কি? প্রমাণ করুন যে নার্নস্ট বন্টন সূত্রের একটি বিশেষ রূপ হেনরীর সূত্র।

একক 9B □ দ্রবণের সংখ্যাগত ধর্ম

গঠন

9B.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

9B.2 বাষ্পচাপের হ্রাস

9B.3 বাষ্পচাপ হ্রাসের মান এর প্রয়োগ

9C.3.1 আদর্শ দ্রবণের ধর্ম

9B.4 স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি

9B.5 হিমাঙ্কের অবনমন

9B.6 অভিস্রবণ ও অভিস্রাবী চাপ

9B.7 ড্যান্টহফের অভিস্রবণ চাপ সূত্র

9B.8 কিছু দ্রাবের ক্ষেত্রে উল্লেখযোগ্য বিচ্যুতি

9B.9 অনুশীলনী

9B.1 প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

প্রস্তাবনা :

“আদর্শ” দ্রবণ হল এমন একটি দ্রবণ যেখানে দ্রাব সম্পর্কিত যে কোন ধর্ম একটি অণু / কণা-এর জন্য যে মান দেখায়, n সংখ্যকের জন্য ঐ মান একক মানের n গুণ। অন্য ভাষায় যে দ্রবণের ধর্ম ‘যৌগিক’ (additive), তাকে আদর্শ দ্রবণ বলে। দ্রবণের দ্রাব কণারা যদি একে অপরের সাথে আন্তঃআণবিক ক্রিয়া না করে অর্থাৎ এদের মধ্যে আকর্ষণ বা বিকর্ষণ যদি গুরুত্বপূর্ণ না হয়ে ওঠে তবে দ্রবণ আদর্শ আচরণ করে।

এর ফলে দ্রবণের ধর্ম দ্রাব-কণার সংখ্যা নির্ভর (সমানুপাতিক) হয়, দ্রাব এর ধর্ম, প্রকৃতির ওপর নির্ভরশীল থাকে না। এই ধরনের ভৌতধর্মকে সংখ্যা ধর্ম বলে।

বাস্তবে যে কোন দ্রবণ দ্রাবের অতি কম গাঢ়ত্বে অর্থাৎ লঘু দ্রবণে আদর্শ ন্যায় আচরণ করে। আবার দ্রাবের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধিতে যে কোন দ্রবণ অনাদর্শ আচরণ করে। দ্রাব অণুতে যত হাইড্রোজেন বন্ধন করার যোগ্য মূলক বেশি হবে বা ইলেকট্রন গাঢ়ত্ব যত বেশি হবে দ্রবণ তত সহজে অনাদর্শ হবে।

কোন দ্রাবকে দ্রাব যোগ করলে দ্রবণে দ্রাবক-এর চাপ হ্রাস পায়, এর সাথে স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি পায়, গলনাঙ্ক হ্রাস পায় এবং অভিস্রবণ সৃষ্টি হয়। দ্রাব যদি অনুঘারি হয়, দ্রাবক-এ যদি এর কোন বিয়োজন বা যোজন

না ঘটে তবে বাষ্প চাপ হ্রাসের আপেক্ষিক মাত্রা, ন্দুটনাঙ্ক বৃদ্ধি, গলনাঙ্ক হ্রাস এবং অভিস্রবণ চাপ এইসব কটি ধর্ম দ্রাব-এর সংখ্যা নির্ভর, ধর্ম নির্ভর নয়। অর্থাৎ এক সাংখ্য ধর্ম।

উদ্দেশ্য :

এই অধ্যায়টি পড়া হলে আপনি-

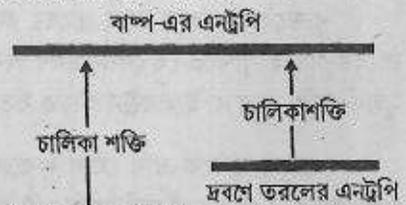
- সংখ্যাগত ধর্মের মানে ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- কোন তরলের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাস সম্বন্ধে রাউল্ট সূত্র বলতে পারবেন।
- ন্দুটনাঙ্কের উন্নয়ন ও দ্রাবের মোলালিটির মধ্যে সম্পর্ক উপপাদন করতে পারবেন।
- হিমাঙ্কের অবনমন ও দ্রাবের মোলালিটির মধ্যে সম্পর্ক স্থাপন করতে পারবেন।
- অভিস্রবণ ও অভিস্রবণচাপ কাকে বলে জানতে পারবেন।
- ভ্যান্টেহফের অভিস্রবণ চাপ সূত্র ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- বিভিন্ন সংখ্যাগত ধর্মের (কলিগেটিভ ধর্ম) সাহায্যে অনুদ্বায়ী দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করতে পারবেন।
- কিছু দ্রবণের ক্ষেত্রে সংখ্যাধর্মের বিচ্যুতির ব্যাখ্যা করতে পারবেন।
- আদর্শ দ্রবণ কাকে বলে বুঝতে পারবেন।

9B.2 বাষ্পচাপের হ্রাস (lowering of vapour pressure)

ক) কারণ : কোন তরলের উপরিতলের অণুগুলি সর্বদা কিছু অতিরিক্ত অন্তর্মুখী বলের অধীনে থাকায় উচ্চশক্তি সম্পন্ন হয়। এদের একটি অংশ তাই বাষ্পীভূত হয়। এই বাষ্পের অণুগুলি তরলের অণুর সাথে চলমান-সাম্যে থাকে এবং বন্ধপাত্রে নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় কোন তরলের ওপরে বাষ্পের পরিমাণ নির্দিষ্ট হয়। এই বাষ্প কর্তৃক প্রদত্ত চাপকে তরলের ঐ তাপমাত্রার বাষ্প-চাপ বলে।

এই অবস্থায় বিশুদ্ধ তরলে সামান্য পরিমাণ অনুদ্বায়ী দ্রাব যোগ করে লঘু দ্রবণ তৈরি করা হলে দ্রবণে তরলের বাষ্প চাপ হ্রাস পায়। আগে, ভৌত রাসায়নের বই-এ, এর কারণ হিসেবে দ্রাব ও দ্রাবকের আন্তঃআণবিক বলকে চিহ্নিত করা হত। বর্তমানে বলা হয় লঘু তথা আদর্শ দ্রবণে আন্তঃ আণবিক বল কাজ করেনা বলে ঐ কারণে বাষ্পচাপ হ্রাসের ব্যাখ্যা গ্রহণযোগ্য নয়।

খ) আধুনিক ব্যাখ্যা : তরল অপেক্ষা বাষ্পের মধ্যে বিক্ষিপ্ততা (disorder) বেশি বলে অর্থাৎ বাষ্প-এর এনট্রপি তরল অপেক্ষা বিশুদ্ধ তরলের এনট্রপি



বেশি বলে ঐ কারণে তরল বাষ্প হতে চায়। এক কথায় বাষ্প ও তরলের এনট্রপির পার্থক্য বাষ্পীভবনের চালিকাশক্তি।

এখন, তরলে দ্রাব যোগ করে দ্রবণ প্রস্তুত করা হলে, তরলের মধ্যে বিক্ষিপ্ততা বৃদ্ধি পাবে কারণ তরলের সুবিন্যস্ত আয়োজন দ্রাব-এর উপস্থিতিতে নষ্ট হয়ে যাবে। দ্রবণে তাই তরল (দ্রাবক)-এর এনট্রপি বৃদ্ধি পাবে। দ্রবণের তরলের সাথে বাষ্পের এনট্রপির পার্থক্য, বিশুদ্ধ তরলের সাথে বাষ্পের এনট্রপি পার্থক্য অপেক্ষা কম। অতএব দ্রবণের তরলকে বাষ্পে পরিণত করার চালিকাশক্তি কমে যাবে। তরলের বাষ্পচাপ হ্রাস পাবে।

[সূত্র : ভৌত রসায়ণ - এট্‌কিন্স]

গ) (i) বাষ্প চাপ অবনমন সংক্রান্ত রাউল্টের সূত্র :

অনুদ্রাবী, দ্রাবকে বিয়োজিত বা সংযোজিত হয়না এমন দ্রাবের তরলের বাষ্প চাপ (P) দ্রবণে দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশের সমানুপাতিক।

যদি দ্রবণে দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ x_2 এবং দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশ x_1 হয় তবে রাউল্টের সূত্রানুযায়ী $P \propto x_1$

$$\text{বা, } P = P^* \cdot x_1 \dots\dots\dots(1)$$

যেখানে P^* সমানুপাতিক ধ্রুবক। যখন $x_1=1$, অর্থাৎ কোন দ্রাব নেই বা তরল বিশুদ্ধ অবস্থায় আছে তখন $P = P^*$; সুতরাং P^* হল প্রকৃতপক্ষে বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্প চাপ।

(ii) বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন সংক্রান্ত রাউল্টের সূত্র :

$$\text{সমীকরণ (i) হতে পাই } \frac{P}{P^*} = x_1$$

$$\therefore 1 - \frac{P}{P^*} = 1 - x_1$$

$$\text{বা, } \frac{P^* - P}{P^*} = x_2$$

$$\text{বা, } \frac{\Delta P}{P^*} = x_2 \dots\dots\dots(2)$$

$\frac{\Delta P}{P^*}$ কে আমরা বাষ্প চাপের আপেক্ষিক অবনমন বলি।

সমীকরণ (2) প্রকৃতপক্ষে রাউল্টের বাষ্পচাপ-এর আপেক্ষিক অবনমনের সূত্রের গাণিতিক রূপ।

সূত্র : “অনুদ্বায়ী, দ্রাবকে বিয়োজিত বা সংযোজিত হয় না এমন দ্রাবের দ্রবণে তরলের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন দ্রাবের মোল ভগ্নাংশের সমান।”

বা অন্যভাবে :
 “সমমোল পরিমাণ বিভিন্ন অনুদ্বায়ী, দ্রাবকে বিয়োজিত বা সংযোজিত হয় না এমন কিছু দ্রাবের এই দ্রাবকে পৃথক পৃথক দ্রবণে সম মাত্রায় বাষ্পচাপ অবনমন ঘটে।”

দ্বিতীয় ভাষ্যটি প্রমাণ করে যে বাষ্প চাপ এর আপেক্ষিক অবনমন একটি সংখ্যা ধর্ম।

9B.3 বাষ্প চাপ হ্রাস এর মান এর প্রয়োগ :

মনে করি n_2 মোল দ্রাব n_1 মোল দ্রাবক-এ দ্রবীভূত হয়ে একটি আদর্শ দ্রবণ তৈরি করেছে। সেক্ষেত্রে

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

রাউল্টের আপেক্ষিক বাষ্পচাপ অবনমন সূত্র হতে পাই

$$\frac{P^* - P}{P^*} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

যেহেতু আদর্শ দ্রবণ অত্যন্ত লঘু $n_2 \ll n_1$, তাই $n_1 + n_2 \approx n_1$ লেখা যায় এবং সেক্ষেত্রে

$$\frac{P^* - P}{P^*} \approx \frac{n_2}{n_1}$$

মনে করি a গ্রাম দ্রাব (আ. গুরুত্ব M_2) b গ্রাম দ্রাবক-এ (আ. গুরুত্ব M_1) দ্রবীভূত

$$\therefore n_2 = \frac{a}{M_2}; n_1 = \frac{b}{M_1} \text{ এবং}$$

$$\frac{\Delta P}{P^*} \approx \frac{a \times M_1}{b \times M_2} \quad \dots\dots(3)$$

সমীকরণ (3) ব্যবহার করে কোন দ্রাব-এর লঘুদ্রবণের বাষ্পচাপ হ্রাস (ΔP) মাপা হলে এবং P^* এর জ্ঞান মান হতে M_2 পাওয়া সম্ভব। প্রকৃতপক্ষে, উপস্থাপনায় যে রকম বলা হয়েছে, অনুদ্বায়ী কঠিনের আণবিক গুরুত্ব মাপবার একমাত্র পদ্ধতি হল সাংখ্য ধর্মের পরিমাপ।

9B.3.1 আদর্শ দ্রবণের ধর্ম :

- যে দ্রবণ রাউল্টের বাষ্প চাপ সূত্র বা আপেক্ষিক বাষ্প চাপ হ্রাস সূত্রমানে তাকে আদর্শ দ্রবণ বলে।
- প্রকৃতপক্ষে যে কোন দ্রাবের খুব লঘু দ্রবণ [লঘুতার মাত্রা, দ্রাব-নির্ভর] আদর্শ আচরণ করে।

- আদর্শ দ্রবণে কোন দ্রাব-দ্রাবক আন্তঃ আণবিক বল কাজ করেনা। আদর্শ দ্রবণের মিশ্রণের বা দ্রবকায়নের তাপ (ΔH) শূন্য হয়। মিশ্রণে আয়তন পরিবর্তন (Volume of mixing, ΔV) শূন্য হয় অর্থাৎ দ্রাব ও দ্রাবক মেশালে মোট আয়তন দ্রাবের আয়তন যোগ দ্রাবক-এর আয়তন হবে। প্রকৃত পক্ষে দ্রাবক-এর আয়তন-ই দ্রবণের আয়তন।
- মিশ্রণের এনট্রপি পরিবর্তন (ΔS) ধনাত্মক হয়। তাই $\Delta G(=\Delta H - T\Delta S)$, তথা মুক্তশক্তির পরিবর্তন ঋণাত্মক হয়।
- আদর্শ দ্রবণে বাষ্পচাপ অবনমন তাপমাত্রার উপর নির্ভরশীল হয় না।

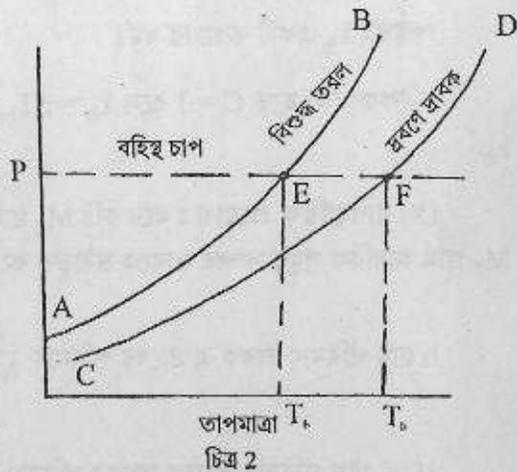
9B.4 স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি : (Elevation of boiling point)

(ক) ব্যাখ্যা : যে উষ্ণতায় কোন তরলের বাষ্প চাপ তরল উপস্থিত চাপের সমান হয় তাকে ঐ বহিঃস্থ চাপে তরলের স্ফুটনাঙ্ক বলে। অন্য ভাষায়, ঐ তাপমাত্রায় তরল ও বাষ্প সাম্য স্থাপিত হয় এবং যতক্ষণ না সমস্ত তরল বাষ্পীভূত হয়ে সরে যায় [বাষ্প সরিয়ে নেবার ব্যবস্থা থাকা জরুরী]। ততক্ষণ ঐ সাম্য বজায় থাকে। তাপমাত্রা ও চাপ স্থির থাকে।

তরলে, দ্রাব মিশিয়ে দ্রবণ তৈরি করা হলে তরলের বাষ্প চাপ হ্রাস পায়। যে কোন তাপমাত্রায় দ্রবণে দ্রাবকের বিশুদ্ধ তরলের বাষ্প চাপ অপেক্ষা কম। নির্দিষ্ট বহিঃস্থ চাপের সাথে সমান হতে তাই দ্রবণের ক্ষেত্রে উচ্চ তাপমাত্রার সাহায্য নিতে হয় অর্থাৎ দ্রবণ-এর স্ফুটনাঙ্ক বিশুদ্ধ তরলের স্ফুটনাঙ্ক অপেক্ষা বেশি হবে।

AB বিশুদ্ধ তরলের বাষ্প চাপ — তাপমাত্রা লেখ। CD দ্রবণে দ্রাবকের বাষ্প চাপ তাপমাত্রা লেখ। P বায়ুমণ্ডলীয় চাপ তথা বহিঃস্থ চাপ। AB রেখা P এর

বরাবর টানা x অক্ষের সমান্তরাল রেখাকে E বিন্দু, CD রেখা F বিন্দুতে ছেদ করেছে। E এবং F যথাক্রমে 'বিশুদ্ধ তরল ও দ্রবণে দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্ক নির্দেশক বিন্দু। চিত্র হতে স্পষ্টতই $T_b > T_b^*$



(খ) রাউল্টের সূত্র :

(i) অনুদ্বায়ী, অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রাবের লঘু দ্রবণে দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি [বিশুদ্ধ তরলের সাপেক্ষ] দ্রবণে দ্রাবের মোলার গাঢ়ত্বের সমানুপাত্তি।

(ii) বিভিন্ন অনুদ্বায়ী, অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রাবের-সমমোল পৃথক পৃথক ভাবে একই দ্রাবকের সমপরিমাণ [গ্রাম বা মোল]-এ দ্রবীভূত করে যে দ্রবণগুলি পাওয়া যায়। তাদের প্রত্যেকের ক্ষেত্রে স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধির পরিমাণ সমান হয়।

দ্বিতীয় সূত্রটি প্রমাণ করে যে স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি একটি সাংখ্য ধর্ম।

গাণিতিক রূপ : মনে করি একটি দ্রাব-এর C মোল 1000 গ্রাম তথা 1 কেজি দ্রাবক-এ মিশিয়ে C মোলাল গাঢ়ত্বের দ্রবণ তৈরি করা হয়েছে। সেক্ষেত্রে স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি, $T_b - T_b^* = \Delta T_b \propto C$

$$\text{বা } \Delta T_b = k_b C \quad \dots\dots (4)$$

যেখানে k_b ভেদের ধ্রুবক, একে মোলাল স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি ধ্রুবক বা Ebullioscopic Constant বলে।

তাপগতিবিদ্যার পাঠ হতে সমীকরণ (4) সহজেই স্থাপনা করা যায়। $k_b = \frac{RT_b^{*2} \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H}$

যেখানে T_b^* = বিশুদ্ধ তরলের স্ফুটনাঙ্ক, M_1 = তরলের গ্রাম আণবিক গুরুত্ব।

ΔH = তরলের স্ফুটনের মোলার তাপ বা লীন তাপ।

R = সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক।

স্পষ্টতই k_b একটি তরলের ধর্ম।

সমীকরণ (4) হতে $C = 1$ হলে $k_b = \Delta T_b$, অর্থাৎ একক মোলাল গাঢ়ত্বের দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি-ই k_b .

(গ) ব্যবহারিক প্রয়োগ : মনে করি M_2 গ্রাম আণবিক গুরুত্বের কঠিন দ্রাবকের a গ্রামকে b গ্রাম পরিমাণ, M_1 গ্রাম আণবিক গুরুত্ব সম্পন্ন দ্রাবকে দ্রবীভূত করে একটি লঘু দ্রবণ প্রস্তুত করা হয়েছে। এক্ষেত্রে

b গ্রাম পরিমাণ দ্রাবক এ দ্রাবকের পরিমাণ $\frac{a}{M_2}$ মোল

1000 গ্রাম পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাবকের পরিমাণ $\frac{a}{M_2} \times \frac{1000}{b}$ মোল

$$\therefore C = \frac{1000a}{bM_2}$$

সমীকরণ (4) হতে $\Delta T_b = k_b \cdot \frac{1000a}{bM_2} \dots\dots (5)$

ΔT_b মাপা হলে k_b তরলের ধ্রুবক জানা থাকলে a ও b র জ্ঞাত মান সমীকরণ (5) এ বসিয়ে M_2 পাওয়া সম্ভব।

(ঘ) স্ফুটনাঙ্ক হ্রাস কি কখনও সম্ভব?

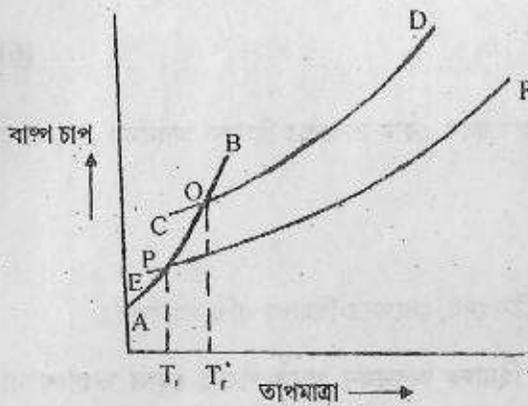
● দ্রাব যদি উদ্বায়ী হয়, অর্থাৎ দ্রাবের বাষ্প যদি দ্রাবকের বাষ্পের সাথে যোগ হয়, সেক্ষেত্রে বাষ্প-অবস্থার এনট্রপি (9C.2 খ) ও চিত্র বৃদ্ধি পাবে। বাষ্প অণুদেব স্বতঃস্ফূর্ততার কারণে বাষ্পের এনট্রপি বৃদ্ধি তরলের এনট্রপি বৃদ্ধি অপেক্ষা বেশি হবে। এতে তরল মিশ্রণ হতে বেশি মাত্রায় বাষ্প তৈরি হবে। ফলে স্ফুটনাঙ্ক হ্রাস পাবে।

● দ্রাব যদি তড়িৎবিশ্লেষ্য, দ্রাবকে বিয়োজনযোগ্য বা দ্রাবকে কোনভাবে সংযোজিত হয় তবে রাউন্টের সূত্রের ব্যতিক্রম দেখা যায়।

9B.5 হিমাঙ্কের অবনমন (Depression of Freezing Point)

ব্যাখ্যা : কোন তরলের হিমাঙ্ক (বা কঠিনের গলনাঙ্ক) হল সেই তাপমাত্রা যে তাপমাত্রায় তরলের বাষ্পচাপ ও কঠিনের বাষ্পচাপ সমান হয়, কঠিন ও তরল চলমান সাম্যে (dynamic equilibrium) থাকে এবং যতক্ষণ দুটি দশা একত্রে থাকে ততক্ষণ তাপগ্রহণ বা বর্জনে তাপমাত্রা পরিবর্তন হয় না। বিশুদ্ধ দ্রাবকের তরল দশায় দ্রাব মেশালে বাষ্প চাপ হ্রাস পায়, কঠিনের বাষ্পচাপ একই অবস্থায় থাকে। তাপমাত্রা কমিয়ে দুটি

বাষ্প চাপকে সমান করা হলে কঠিন তরল সাম্য স্থাপিত হয়, তরল হিমাঙ্কে পৌঁছায়।



চিত্র (3) এ AB কঠিন দশার দ্রাবকের বাষ্প চাপ রেখা, CD বিশুদ্ধ তরলের বাষ্পচাপ রেখা। এরা পরস্পরকে 0 বিন্দুতে ছেদ করেছে। O তাই বিশুদ্ধ তরলের (হিমাঙ্ক) দ্রাবকের সাথে দ্রাব মিশিয়ে দ্রবণ তৈরি করা হলে দ্রাবকের বাষ্প চাপ কমে যায়, ধরি EF এই বাষ্প চাপ রেখা। EF, AB -কে p বিন্দুতে ছেদ করেছে। P বিন্দু দ্রবণে দ্রাবকের হিমাঙ্কের সম্পর্কিত বিন্দু। স্পষ্টতই $T_f^* > T_f$ অর্থাৎ দ্রাবকের হিমাঙ্ক-এর অবনমন ঘটেছে।

(খ) রাউন্টের সূত্র :

(i) অনুদ্বায়ী, অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রাবের লঘু দ্রবণে বিশুদ্ধ তরলের সাপেক্ষে দ্রাবকের হিমাঙ্ক হ্রাস এর পরিমাণ দ্রবণে দ্রাবের মোলার গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক।

(ii) বিভিন্ন অনুদ্বায়ী, অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রাবের সমমোল পৃথক পৃথক ভাবে একই দ্রাবকের সম ওজন বা সমমোল-এ দ্রবীভূত করে যে দ্রবণগুলি পাওয়া যায়, তাদের প্রত্যেকের ক্ষেত্রে হিমাঙ্ক অবনমন মাত্রা সমান হয়। দ্বিতীয় সূত্রটি প্রমাণ করেন যে হিমাঙ্ক অবনমন একটি সাংখ্য ধর্ম।

(গ) গাণিতিক রূপ : মনে করি একটি দ্রাবের C মোল, 1000 গ্রাম তথা 1 কি.গ্রা দ্রাবক এ মিশিয়ে C মোলাল গাঢ়ত্বের দ্রবণ তৈরি করা হয়েছে। সেক্ষেত্রে হিমাঙ্ক অবনমন $T_f - T_f^* \propto C$

$$\text{বা } \Delta T_f = k_f \cdot C$$

যেখানে k_f কে মোলাল হিমাঙ্ক অবনমন ধ্রুবক বা Cryoscopic Constant বলে। k_f , বিশুদ্ধ তরলের হিমাঙ্ক T_f^* , গ্রাম আণবিক গুরুত্ব M_1 ; কঠিনীভবনের (লীন) তাপ ΔH_{fusion} এর সাথে নীচের সম্পর্ক দিয়ে যুক্ত :

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2 \cdot M_1}{1000 \Delta H_{\text{fusion}}}$$

(ঘ) ব্যবহারিক প্রয়োগ : আমরা স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধির ক্ষেত্রে দেখেছি

$$C = \frac{1000a}{bM_2}$$

$$\text{এবং একই ভাবে } \Delta T_f = k_f = \frac{1000a}{bM_2} \quad \dots\dots (6)$$

সমীকরণটি পাওয়া সম্ভব। এই সমীকরণকে ব্যবহার করে, কোন দ্রাবকের হিমাঙ্ক অবনমন ΔT_f মাপা হলে, দ্রাবের গ্রাম আণবিক গুরুত্ব পাওয়া সম্ভব।

(ঙ) কি অবস্থায় হিমাঙ্ক বৃদ্ধি সম্ভব ?

যদি কখনও দ্রাবকের সাথে দ্রাবক মিশে মিশ্র কঠিন দেয়, সেক্ষেত্রে হিমাঙ্ক বৃদ্ধি সম্ভবপর।

(চ) বাষ্পচাপ অবনমন, স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি বা হিমাঙ্ক অবনমন পাঠে গাঢ়ত্ব মোল ভগ্নাংশ বা মোলালিটিতে প্রকাশ জরুরী

আমরা গাঢ়ত্বের যে চারটি স্কেল সাধারণভাবে ব্যবহার করি তার মধ্যে নর্ম্যালিটি ও মোলালিটি স্কেল দুটিতে নির্দিষ্ট আয়তনের দ্রবণে উপস্থিত দ্রাবের তুল্যাঙ্ক বা মোল সংখ্যা [যে কোন ভাবে, দুটি-ই ওজন] নিয়ে গণনা করা হয়। আয়তন যোহেতু তাপমাত্রা নির্ভর তাই এই স্কেল দুটিতে গাঢ়ত্ব তাপমাত্রা নির্ভর। পক্ষান্তরে মোল ভগ্নাংশ বা মোলালিটি প্রকৃতার্থে ওজন/ওজন স্কেল, এবং তাপমাত্রা নিরপেক্ষ। তাপমাত্রা পরিবর্তনে মোলালিটি বা মোল ভগ্নাংশ পাল্টায় না।

বাষ্পচাপ অবনমন, স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি বা হিমাঙ্ক অবনমন এই তিনটি ভৌত রাশিই তাপমাত্রা নির্ভর। বিভিন্ন তাপমাত্রায় এদের পাঠ জরুরী। তাই এখানে তাপমাত্রা-নিরপেক্ষ গাঢ়ত্ব স্কেল ব্যবহার করা প্রয়োজন।

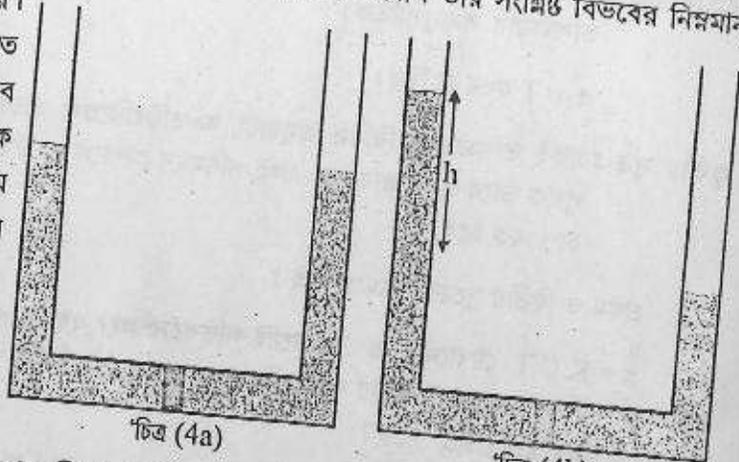
9B.6 অভিস্রবণ ও অভিস্রাবী চাপ (Osmosis and Osmotic pressure)

(ক) ব্যাখ্যা : মনে করি একটি U আকৃতির কাচনলের মাঝের বাহুর ঠিক মাঝখানে একটি অর্ধভেদ্য পর্দা লাগান আছে। এইপর্দা তরলকে এর মধ্য দিয়ে যাতায়াত করতে দেয় কিন্তু কোন কঠিন দ্রাব (দ্রবীভূত) এর মধ্য দিয়ে যাতায়াত করতে পারেনা। 'চিত্র (4)

এ অবস্থায় U নলের বাম বাহুতে একটি দ্রাবকে দ্রাবের লঘু দ্রবণ অপর দিকে অর্থাৎ ডান বাহুতে বিশুদ্ধ তরল দ্রাবক নেওয়া হয়েছে।

এক্ষেত্রে বাম বাহুতে তরল দ্রাবক এর রাসায়নিক বিভব* ডান বাহুতে বিশুদ্ধ তরল এর রাসায়নিক বিভব অপেক্ষা ($RTC_n X_1$) (পরিমাণে) কম। আমরা জানি যে কোন পদার্থ তার সংশ্লিষ্ট বিভবের নিম্নমান বরাবর স্বতঃস্ফূর্ত প্রবাহিত হয়।

অতএব তরল দ্রাবক ডান বাহু হতে বাম বাহু মুখে স্বতঃস্ফূর্ত প্রবাহিত হবে এবং অর্ধভেদ্য পর্দাভেদ করে বামদিকে প্রবেশ করবে। দ্রাব-এর কোনরকম প্রবাহ অর্ধভেদ্য পর্দা দিয়ে সম্ভব নয় বলে এর রাসায়নিক বিভব এর পার্থক্য বা তজ্জানত ফল আলোচনা করা হল না।



চিত্র (4a)

চিত্র (4b)

কিছু সময় পরে বামবাহুতে

তরলের স্তর ডান বাহু অপেক্ষা h উচ্চতা বেশি হবে [চিত্র 4(b)]। যে প্রক্রিয়ায় এটি সম্পন্ন হয় তা অভিস্রবণ। অভিস্রবণ সমাপ্তিতে সাম্যাবস্থায় বাম বাহুতে একটি অতিরিক্ত তরল স্তরের চাপ $p = hPg$ অনুভূত হয়। সম্পূর্ণতই বাম বাহুর তরল-এর উপর শুরু হতে অতিরিক্ত চাপ hPg প্রয়োগ করা হলে তরলের প্রবাহ ঘটবে না। এই অতিরিক্ত চাপকে অভিস্রবণ চাপ বলে। (Osmotic Pressure)

(খ) সংজ্ঞা :

অভিস্রবণ : কোন অর্ধভেদ্য পর্দা দিয়ে বিশুদ্ধ তরল ও তার লঘু দ্রবণ (বা কোন তরলের লঘু ও গাঢ় দ্রবণ) এর মধ্যে তরল হতে দ্রবণ অভিমুখে (বা লঘু দ্রবণ হতে গাঢ় দ্রবণ অভিমুখে) তরলের প্রবাহকে অভিস্রবণ বলে।

* রাসায়নিক বিভব : চাপ, তাপমাত্রা এবং অন্য সব উপাদানের মোল সংখ্যা স্থির রেখে কোন বস্তু সংগ্রহে কোন একটি পার্থক্যের এক মোল পরিমাণ যোগ করতে যে পরিমাণ কাজ করতে হয়। [বা মুক্ত শক্তির পরিবর্তন হয়] তাকে ঐ সংগ্রহে ঐ পার্থক্যটির রাসায়নিক বিভব বলে।

বিশুদ্ধ তরলে এক মোল যোগ করতে প্রয়োজনীয় কাজের পরিমাণ দ্রবণে। মোল তরল যোগ করতে প্রয়োজনীয় কাজ অপেক্ষা বেশি।

অভিস্রবণ চাপ (π) : কোন অর্ধভেদ্য পর্দা দিয়ে পৃথকীকৃত বিশুদ্ধ তরল ও তার লঘু দ্রবণের মধ্যে তরল হতে লঘু দ্রবণ অভিমুখে তরল প্রবাহের ফলে দ্রবণ অংশে যে অতিরিক্ত তরল স্তম্ভ সৃষ্টি হয় তার চাপ অথবা বিশুদ্ধ তরল হতে লঘু দ্রবণ অভিমুখে অভিস্রবণ জনিত প্রবাহ বন্ধ করার জন্য ন্যূনতম যে চাপ দ্রবণের ওপর প্রয়োগ করা জরুরী তাকে ঐ লঘু দ্রবণের অভিস্রবণ চাপ (π) বলে।

9B.7 ভ্যান্টহফের অভিস্রবণ চাপ সূত্র

প্রথম সূত্র : স্থির তাপমাত্রায়, একটি অনুদ্বায়ী, অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রাবের লঘুদ্রবণের অভিস্রবণ চাপ দ্রবণে দ্রাবকের মোলার গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক। $\pi \propto C$ যখন T স্থির।

দ্বিতীয় সূত্র : একটি অনুদ্বায়ী, অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রাবের নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের লঘুদ্রবণের অভিস্রবণ চাপ দ্রবণের তাপমাত্রার সমানুপাতিক।

$\pi \propto T$ যখন C স্থির।

তৃতীয় সূত্র : একই তাপমাত্রায়, বিভিন্ন অনুদ্বায়ী, অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রাবের নির্দিষ্ট মোল পরিমাণকে পৃথক পৃথক ভাবে একই দ্রাবকের একই পরিমাণে মেশালে যে দ্রবণগুলি তৈরি হবে তাদের অভিস্রবণ চাপ এক হবে।

প্রথম ও দ্বিতীয় সূত্রের সমন্বয়ে পাই :

$\pi = K.C.T$ যেখানে C ও T উভয়েই পরিবর্তনশীল। এবং K একটি ধ্রুবক। পরীক্ষার সাহায্যে দেখা গেছে $K = R = 0.08205$ লিটার অ্যাটমস্ফিয়ার - মোল⁻¹ - ডিগ্রী⁻¹, অর্থাৎ $K = R =$ সার্বজনীন গ্যাস ধ্রুবক। অতএব $\pi = CRT \dots\dots(7)$

যদি n মোল দ্রাব, v লিটার আয়তন দ্রাবকে মেশানো হয় [যা প্রকৃতার্থে লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে দ্রবণের আয়তন] সেক্ষেত্রে $C = \frac{n}{v}$ এবং $\pi = \frac{n}{v}RT$

$$\pi v = nRT = \frac{9}{M} RT (M \text{ আণবিক গুরুত্ব বিশিষ্ট } g (\delta) \text{ গ্রাম দ্রাব } v \text{ আয়তন দ্রবণে আছে।}$$

$$\therefore M = \frac{9RT}{\pi v} \dots\dots (9) \text{ সূত্রাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় পরিচিত গাঢ়ত্বের দ্রবণের অভিস্রবণের চাপ মে}$$

সমীকরণ (9) এর সাহায্যে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব গণনা করা সম্ভব।

সমীকরণ (8) আদর্শ গ্যাস সমীকরণ $PV = nRT$ এর অনুরূপ।

● এক কথায় আদর্শ গ্যাস ও আদর্শ দ্রবণ এর দশা-সমীকরণ একই প্রকৃতির।

● যে কোন গ্যাস কম ঘনত্বের বা চাপে অর্থাৎ যখন পাত্রে একক আয়তনে অণু সংখ্যা কম, অব

আদর্শ আচরণ করে। গ্যাসের অণুগুলির মধ্যে শূন্যস্থান যত বেশি, আণবিক দূরত্ব যত বেশি গ্যাস তত আদর্শ।
 যে কোন দ্রবণে, দ্রাবের গাঢ়ত্ব যত কম তথা দ্রাবগুলির মধ্যবর্তী স্থান যত বেশি মাত্রায় দ্রাবকে পূর্ণ
 দ্রবণ তত আদর্শ আচরণ করে। এই তুলনা হতে স্পষ্ট, আদর্শ গ্যাস ও আদর্শ দ্রবণ ভৌত অবস্থার সাপেক্ষে
 একই দশায় এবং তাই এদের দশা সমীকরণ একই প্রকৃতির।

9B.8 কিছু দ্রবণের ক্ষেত্রে উল্লেখযোগ্য বিচ্যুতি : ভ্যান্ট হফ উৎপাদক

সংখ্যা ধর্ম, নামেই বোঝা যায়, দ্রাব কণার সংখ্যা নির্ভর প্রকৃতি নিরপেক্ষ। কোন কারণে, বিয়োজন বা
 সংযোজন ঘটিত প্রক্রিয়ার ফলে, দ্রাব কণার প্রকৃত সংখ্যা পরিবর্তিত হলে সাংখ্য ধর্মের মান পরিবর্তিত হবে।

(ক) কিছু বিয়োজনের উদাহরণ :

(i) একটি NaCl এর 'a' মোলাল দ্রবণ, বিয়োজন মাত্রা α

| | | | |
|-----------------------------|---|-----------|-----------|
| | $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ | | |
| প্রারম্ভিক মোল সংখ্যা | a | 0 | 0 |
| সাম্যাবস্থা মোল সংখ্যা | $a(1-\alpha)$ | $a\alpha$ | $a\alpha$ |
| মোট সাম্যাবস্থার মোল সংখ্যা | $= a(1-\alpha) + a\alpha + a\alpha = a(1+\alpha)$ | | |

(ii) একটি CaCl_2 এর 'b' মোলাল দ্রবণ, বিয়োজন মাত্রা β

| | | | |
|-----------------------------|---|----------|-----------|
| | $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ | | |
| প্রারম্ভিক মোল সংখ্যা | 0 | 0 | 0 |
| সাম্যাবস্থা মোল সংখ্যা | $b(1-\beta)$ | $b\beta$ | $2b\beta$ |
| মোট সাম্যাবস্থার মোল সংখ্যা | $= b(1-\beta) + b\beta + 2b\beta = b(1+2\beta)$ | | |

(খ) যদি দ্রাব সংযোজিত হয় : উদাহরণ অ্যাসিটিক অ্যাসিড জলীয় দ্রবণে দ্বি-প্রাপ্তি ঘটে।

| | | | |
|---|--|-------------|-----------------------------------|
| | $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ ডাইমার | | |
| ধরি প্রারম্ভিক মোল সংখ্যা | c | 0 | |
| সাম্যাবস্থার মোল সংখ্যা | $c(1-\gamma)$ | $c\gamma/2$ | যেখানে γ দ্বি-যোজন মাত্রা। |
| \therefore সাম্যাবস্থায় মোট মোল সংখ্যা | $c(1-\gamma/2)$ | | |

এই মোল সংখ্যার পরিবর্তনের সংখ্যা ধর্মের ওপর প্রভাব হিসেবে আনার জন্য ড্যান্ট হফ, একটি উৎপাদক এর প্রভাব করেন। ড্যান্ট হফ উৎপাদন i কে

$$i = \frac{\Delta P_n}{\Delta P_{\text{জ}}} = \frac{\Delta T_{b,p}}{\Delta T_{b,\text{জ}}} = \frac{\Delta T_{f,p}}{\Delta T_{f,\text{জ}}} = \frac{\pi_n}{\pi_{\text{জ}}}, \dots (10)$$

[যেখানে π , পরীক্ষালব্ধ ফলকে আর তা তাত্ত্বিক ফলকে সূচিত করে]

সমীকরণগুলির সাহায্যে প্রকাশ করা হয়।

$$(10) \text{ সমীকরণ হতে } \Delta P_n = i \Delta P_{\text{জ}} = i \cdot P^* \cdot x_2 \quad [x_2 = \text{দ্রাবের মোল ভগ্নদশ}] \quad \dots (10a)$$

$$\Delta T_{b,p} = i \cdot k_b \cdot m_s = [m_s = \text{দ্রবণের মোলাল গাঢ়ত্ব}] \quad \dots (10b)$$

$$\Delta T_{f,p} = i \cdot k_f \cdot m_s = [\quad \quad \quad] \quad \dots (10f)$$

$$\pi_n = i \cdot CRT = [c = \text{দ্রবণের মোলাল গাঢ়ত্ব}] \quad \dots (10d)$$

$$\text{প্রকৃতপক্ষে } i = \frac{\text{দ্রবণের দ্রাবের প্রকৃত মোল সংখ্যা}}{\text{দ্রবণে দ্রাবের আপাত (বা যুক্ত) মোল সংখ্যা}}$$

ওপরে 9C.8 (ক) (i) এর উদাহরণে $i = 1 + \alpha$

(ii) এর উদাহরণে $i = 1 + 2\beta$

(খ) এর উদাহরণে $i = 1 - \frac{1}{2}$

আইসোটোন : দুটি দ্রবণের অভিস্রবণ চাপ এক হলে সেই দ্রবণ দুটিকে আইসোটোন বলে।

রক্তের প্লাজমা অথবা RBC র কোষীয় তরলের অভিস্রবণ চাপ 7.4 সে.মি./ 0.84% সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে অভিস্রবণ চাপ এর সাথে সমান। এই কারণে 0.84% সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণকে স্যালাইন হিসেবে ব্যবহার করা হয়।

9B.9 অনুশীলনী :

- ১। বিশুদ্ধ তরলে সামান্য পরিমাণ অনুঘাতী দ্রাব যোগ করলে তরলের বাষ্পচাপ কেন হ্রাস পায়? কারণ ব্যাখ্যা করুন।
- ২। বাষ্পচাপ অবনমন সংক্রান্ত রাউল্টের সূত্র কী?
- ৩। আদর্শ দ্রবণের কি কি ধর্ম দেখা যায়?

৪। সংখ্যাগত (কলিগেটিভ) ধর্মের সংজ্ঞা দিন। তাদের চারটির নাম কবুন।

৫। স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি ও হিমাংকের অবনমন ধর্মদুটির গাণিতিক রূপ উপপাদন কবুন।

৬। অভিস্রবণ কাকে বলে?

৭। ভ্যান্টহফের অভিস্রবণ চাপ সূত্রগুলি ব্যাখ্যা কবুন। এর সাহায্যে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব কিভাবে নির্ণয় করা সম্ভব?

৮। নিম্নলিখিত জলীয় দ্রবণগুলির কলিগেটিভ ধর্মের মাল অনুযায়ী ক্রমানুসারে সাজান।

(i) 0.01 M NaCl (ii) 0.01 M স্ক্রোজ (iii) 0.01 M H_2SO_4 (iv) 0.01 M CH_3COOH

৯। জলের মোল্যাল অবনমন ধ্রুবক তার মোল্যাল উন্নয়ন ধ্রুবকের তুলনায় 3.63 গুণ হলে, যে দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক 373.4K, তার হিমাংক কত?

[আমরা জানি $\Delta T_f = K_f m$ এবং $\Delta T_b = K_b m$ যেহেতু দ্রবণের গাঢ়ত্ব একই (m)]

$$\therefore \frac{\Delta T_f}{\Delta T_b} = \frac{K_f}{K_b} = 3.63$$

$$\therefore \Delta T_f = 3.63 \times (\Delta T_b) = 3.63 \times (373.4 - 373)K = 1.452K$$

$$\therefore \text{দ্রবণের হিমাঙ্ক} = 273K - 1.452K = 271.548$$

১০। আইসোটন কাকে বলে? একটি উদাহরণ দিন।

একক 9C □ তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণ

গঠন

9C.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

9C.2 তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রবণ

9C.3 পরিবাহির গুরুত্বপূর্ণ ধর্ম

9C.4 পরিবাহক কোষ

9C.5 পরিবাহিতা কি কি রাশির ওপর নির্ভরশীল?

9C.5.1 আপেক্ষিক পরিবাহিতা

9C.5.2 তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা

9C.5.3 \wedge ও K র সম্পর্ক

9C.5.4 মোলার পরিবাহিতা

9C.6 পরিবাহিতার ওপর দ্রবণে দ্রাবের গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের প্রভাব

9C.6.1 তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রবণের লঘুতার সঙ্গে পরিবাহিতার পরিবর্তন

9C.7 পরিবাহিতার মাপন

9C.7.1 হুইট স্টোন-ব্রিজ নীতি

9C.7.2 আপেক্ষিক পরিবাহিতা নির্ণয়

9C.7.3 \wedge° নির্ণয় কোহ্লরসের নীতি

9C.8 পরিবাহিতা নির্ভর টাইট্রেশান

9C.8.1 অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমন ক্রিয়া

9C.8.2 অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়া

9C.9 পরিবাহক সংখ্যা

9C.10 অনুশীলনী

9C.1 প্রস্তাবনা

দুই বা ততোধিক পদার্থের নির্দিষ্ট সংযুক্তির সমসত্ত্ব মিশ্রণকে দ্রবণ বলে। রাসায়নিক প্রক্রিয়ার এক বিপুল অংশে দ্রবণে সংঘটিত হয়। এর ফলে ধীরে ধীরে দ্রবণের পাঠ তথা দ্রবণ রসায়ন (Solution Chemistry), ভৌত রসায়নের একটি গুরুত্বপূর্ণ পৃথক শাখায় পরিণত হয়েছে। দ্রাব যদি তড়িৎ বিশ্লেষ্য (electrolyte) হয় তবে দ্রবণে আধানগ্রস্ত কণা আয়ন সৃষ্টি হবে — এই আয়নের চলাচল, পারস্পরিক আকর্ষণ-বিকর্ষণ, স্থায়িত্ব দ্রবণের মূল ধর্মকে প্রভাবিত করে। এছাড়া এই দ্রবণ তড়িৎবাহী হবে — তার ফলশ্রুতিতে তড়িৎ প্রবাহে এর পরিবর্তন অত্যন্ত গুরুত্বপূর্ণ হয়। আয়নের বিক্রিয়া প্রতিস্থাপন, জারণ-বিজারণ, অধঃক্ষেপণ দ্রবণে আয়নের ধর্ম নির্ভর।

পক্ষান্তরে, দ্রাব যদি অনুদ্বায়ী, অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য (non-volatile, non-electrolyte) হয় — দ্রবণের মধ্যে সাংখ্যধর্ম প্রকট হয়। অনুদ্বায়ী কঠিনের আণবিক গুরুত্ব মাপার একমাত্র প্রক্রিয়া এ সমস্ত কঠিনের দ্রবণে সাংখ্যধর্ম এর পাঠ।

এই এককটিতে আমরা প্রথমে (9.A অধ্যায়ে) তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের তড়িৎ পরিবাহিতা সম্বন্ধে এবং (9.B অধ্যায়ে) তড়িৎ রাসায়নিক কোষ সম্বন্ধে আলোচনা করবো। পরে (9.C অধ্যায়ে) অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের আদর্শ দ্রবণের সংখ্যাগত ধর্ম সম্বন্ধে আলোচনা করা হবে।

উদ্দেশ্য : 9.A অধ্যায়টি পাঠ করলে আপনারা

(১) তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের পরিবাহিতা সম্পর্কে এবং কোন কোন রাশির উপর পরিবাহিতা নির্ভরশীল সে সম্বন্ধে জানতে পারবেন।

(২) পরিবাহিতা মাপনের পদ্ধতি জানতে পারবেন

(৩) পরিবাহিতা নির্ভর বিভিন্ন টাইট্রেশনের ব্যাখ্যা করতে পারবেন

(৪) পরিবাহক সংখ্যার সংজ্ঞা বুঝতে পারবেন।

9C.2 তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণ

তড়িৎ পরিবাহী দু-ধরনের। বৈদ্যুতিন ও তড়িৎ বিশ্লেষ্য।

বৈদ্যুতিন পরিবাহী : যে পরিবাহী ইলেকট্রনের সাহায্যে তড়িৎ বহন করে, এবং যার দেহে প্রচুর পরিমাণে সচল ইলেকট্রন বর্তমান তাকে বৈদ্যুতিন পরিবাহী বলে। সমস্ত ধাতু ও অধাতুর মধ্যে গ্রাফাইট, গ্যাস কার্বন এরা বিদ্যুতিন পরিবাহী।

তড়িৎ বিশ্লেষ্য : যে পরিবাহী আয়নের সাহায্যে তড়িৎ পরিবহন করে, যার শরীরে প্রচুর পরিমাণে সচল আয়ন বর্তমান তাকে তড়িৎ বিশ্লেষ্য বলে।

তড়িৎযোজী যৌগের গলিত বা ধ্রুবীয় দ্রাবকে দ্রবীভূত অবস্থা অথবা ধ্রুবীয় সমযোজী যৌগের ধ্রুবীয় দ্রাবকে দ্রবণ তড়িৎ বিশ্লেষ্য হিসেবে কাজ করে। প্রসঙ্গত, আয়নের দ্রবণে দ্রাবকায়িত অবস্থায় থাকে এবং চলাচল কালে দ্রাবকের একটি স্তর (প্রাথমিক স্তর) আয়নের সাথে গমন করে।

9C.3 পরিবাহির গুরুত্বপূর্ণ ধর্ম

বিদ্যুতিন পরিবাহির গুরুত্বপূর্ণ ধর্ম হল তার রোধ। লক্ষ্য করুন, সকল বিদ্যুতিন পরিবাহির 'বাহক' অভিন্ন ইলেকট্রন। তাই এদের বহন ক্ষমতার পার্থক্য যে "আধারে" ইলেকট্রন আছে অর্থাৎ পদার্থটির ধর্ম নির্ভর। এই 'আধার' পদার্থ যত বেশি বা কম বাধা দেবে ইলেকট্রন প্রবাহ তত বাধাপ্রাপ্ত বা মসৃণ হবে।

তড়িৎ বিশ্লেষ্যে "আধার" জল এক ও অভিন্ন। তড়িৎ বিশ্লেষ্যের পার্থক্যের কারণ তাই বাহক আয়নের বহন ক্ষমতার পার্থক্য। এক্ষেত্রে তাই পরিবাহিতা গুরুত্বপূর্ণ, রোধ নয়।

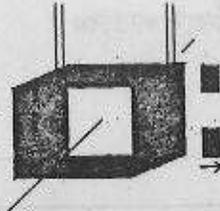
পরিবাহিতা : কোন তড়িৎ বিশ্লেষ্যের তড়িৎবহন ক্ষমতা তার পরিবাহিতার সাহায্যে প্রকাশ করা হয়। পরিবাহিতা (L)-কে রোধ (R) এর অনোন্যক হিসেবে প্রকাশ করা হয়।

$$L = \frac{1}{R}$$

9C.4 পরিবাহক কোষ

কঠিন বৈদ্যুতিন পরিবাহির সাথে বাইরের কোনো বর্তনীর সংযোগ স্থাপনের জন্য, কঠিনের দুপ্রান্তে দুটি বিদ্যুতিন তার (কপার তার) আটকে দেওয়া যথেষ্ট। পক্ষান্তরে তড়িৎ বিশ্লেষ্যে দুটি তার ডুবিয়ে পরিবাহক আয়নের সঙ্গে সংযোগ

স্থাপন নিশ্চিত হয়না। এ পরিস্থিতি অনেকটাই বাজারে মাছ কেনার সাথে পুকুরের মাছ ধরার পার্থক্য। প্রথমক্ষেত্রে



ঘাটিনাম পাত। বাইরের তলে কাঁচ দিয়ে ঢাকা। ভেতরের পৃষ্ঠ কেবল পরিবাহী। পাতটি P1-তারের সাহায্যে বাইরের বর্তনীতে যোগ করার ব্যবস্থা আছে। দুটি কাচের খণ্ড যারা P1-পাত দুটির দুইদিক হির রাখতে সাহায্য করে। এই অক্ষ বরাবর ফাঁকা থাকে, যার মধ্য দিয়ে দ্রবণের সাথে সংযোগ হয়।

ঘটনাটি যতটা নিশ্চিত চিত্র : 1. পরিবাহক কোষ

দ্বিতীয় ক্ষেত্রে ততটাই অনিশ্চিত। সম্ভাবনার মাত্রা বাড়াতে আমরা যেমন পুকুরের মাছ ধরতে জাল ফেলি, তড়িৎ বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে বর্তনীর পাথে সংযোগ নিশ্চিত করতে দুটি তারের বদলে দুটি ধাতব পাত দিয়ে তৈরি একটি "বাজ" ব্যবহার করি। এই বাজের ভেতরে যে তড়িৎ বিশ্লেষ্য স্থান পাবে তার মধ্যকার আয়নের সাথে আমাদের সংযোগ স্থাপন হবে। একে বলে 'পরিবাহক কোষ'।

9C.5 পরিবাহিতা কি কি রাশির ওপর নির্ভরশীল?

তড়িৎ বিশ্লেষ্যের পরিবাহিতা (L) (Conductance)

(i) পরিবাহী আয়নগুলির সচলতা (mobility) তথা একক বিভব-নতিতে (Potential gradient) আয়নগুলির বেগ-এর ওপর নির্ভরশীল।

(ii) আয়নের গাঢ়ত্ব ও আধান সংখ্যা বা এক কথায় আয়নগুলির নর্ম্যালিটিতে গাঢ়ত্ব-এর ওপর নির্ভরশীল।

(iii) পরিবাহক কোষ এর মাত্রায় (ক্ষেত্রফল, পাতদুটির দূরত্ব) ওপর। এই রাশিটি সম্পূর্ণভাবে তড়িৎ বিশ্লেষ্য-এর ধর্মের সাথে সম্পর্কহীন একটি রাশি।

9C.5.1 আপেক্ষিক পরিবাহিতা :

আমরা জানি পরিবাহির বোধ R, (Resistance) পরিবাহির দৈর্ঘ্য l এবং ক্ষেত্রফল A-র সাথে

$R = P \cdot \frac{l}{A}$ সম্পর্কে যুক্ত যেখানে P একটি ধ্রুবক।

$$\therefore L = \frac{1}{R} = \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{\left(\frac{l}{A}\right)} = K \cdot \frac{1}{\left(\frac{l}{A}\right)} \dots \dots \dots (1)$$

$K = \frac{1}{P}$ কে বলা হয় আপেক্ষিক পরিবাহিতা। যখন $l = 1, A = 1, K = L$ অর্থাৎ আপেক্ষিক পরিবাহিতা (Specific Conductance) হল একক ক্ষেত্রফল বিশিষ্ট দুটি তড়িদ্বারকে একক দূরত্বে রেখে সেই কোষের মধ্যে তড়িৎ বিশ্লেষ্য নিয়ে মাপলে তার পরিবাহিতা।

$\frac{l}{A}$ কে কোষের ধ্রুবক (Cell Constant) বলে।

$$\therefore L = \frac{K}{K_{\text{cell}}} \dots \dots \dots (2) \text{ যেখানে } K_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$$

স্পষ্টতই আপেক্ষিক পরিবাহিতা পরিবাহক কোষের মাত্রার ওপর নির্ভরশীল নয়। ওপরের (i) এবং (ii) এর ওপর আপেক্ষিক পরিবাহিতা নির্ভর করে।

9C.5.2 তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (Equivalent Conductance)

কোন তড়িৎ বিশ্লেষ্যের 1-গ্রাম তুল্যাঙ্ক পরিমাণ দ্রাব আছে এমন পরিমাণকে 1-সেমি দূরত্বের দুটি

তড়িদ্বারের মধ্যে স্থাপন করা হলে যে পরিবাহিতা দেখায় তাকে বলা হয় ঐ পরিবাহির তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা।

সাধারণত তড়িৎ বিশ্লেষ্যের তুল্যাঙ্কপরিবাহিতা \wedge দিয়ে এবং আয়নের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা λ দিয়ে প্রকাশ করা হয়।

9C.5.3 \wedge ও K র সম্পর্ক :

মনে করি একটি তড়িৎ বিশ্লেষ্যে দ্রাব-এর গাঢ়ত্ব C নর্ম্যাল। অতএব

ঐ দ্রাবের C গ্রাম তুল্যাঙ্ক পরিমাণ 1000 সি.সি. দ্রবণে আছে।

ঐ দ্রাবের 1 গ্রাম তুল্যাঙ্ক পরিমাণ $\frac{1000}{C}$ সি.সি. দ্রবণে আছে।

\wedge র সংজ্ঞানুযায়ী 1 গ্রাম তুল্যাঙ্ক দ্রাব 1 সেমি দূরত্বের তড়িদ্বার দুটির ($l = 1$ সেমি) মধ্যে থাকতে হবে।

অতএব $\frac{1000}{C}$ বর্গ সেমি হবে পাতগুলির ক্ষেত্রফল (A)।

$$L = K \cdot \frac{1}{\left(\frac{l}{A}\right)} \text{ সম্পর্ক হতে,}$$

$$\text{যখন } l = 1 \text{ সেমি এবং } A = \frac{1000}{C} \text{ বর্গ সেমি তখন } L = \wedge$$

$$\therefore \wedge = K \cdot \frac{1}{\frac{1}{\frac{1000}{C}}} = \frac{1000K}{C}$$

$$\boxed{\wedge = \frac{1000K}{C}} \text{ হল নির্ণেয় সম্পর্ক।(3)}$$

9C.5.4 মোলার পরিবাহিতা :

কোন তড়িৎ বিশ্লেষ্যের 1-গ্রাম মোল পরিমাণ দ্রাব আছে এমন আয়তনকে 1-সেমি দূরত্বের দুটি তড়িদ্বারের মধ্যে স্থাপন করা হলে যে পরিবাহিতা দেখায় তাকে ঐ পরিবাহির মোলার পরিবাহিতা বলে। একে \wedge_m এ প্রকাশ করা হয়।

$$\wedge_m = \frac{1000K}{M} \text{(4)}$$

যেখানে M = দ্রবণটির মোলার গাঢ়ত্ব।

9C.6 পরিবাহিতার ওপর দ্রবণে দ্রাব্যের গাঢ়ত্ব পরিবর্তনের প্রভাব

- তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রবণে, দ্রাব কণা তথা আয়নগুলি দ্রাবকারিত অবস্থায় থাকে।
- এই আয়নগুলি মূলত বিপরীতধর্মী আয়নের একটি আয়ন পরিমণ্ডলে পরিবেষ্টিত থাকে।
- দ্রাবক যত বেশি ধ্রুবীয়, আয়ন পরিমণ্ডল তত সু-গঠিত, বড় এবং স্থায়ী হবে।
- দ্রাবের গাঢ়ত্ব বৃদ্ধিতে, পরিমণ্ডল 'জমাটবন্ধ', আকারে ছোটো কিছু সু-গঠিত হয়।
- তাপমাত্রা বৃদ্ধিতে এই পরিমণ্ডল অসুস্থিত হয়ে পড়ে এবং বেশি তাপমাত্রায় সম্পূর্ণ ভেঙে যায়।
- দ্রবণের লঘুত্ব বৃদ্ধিতে অর্থাৎ দ্রাবের পরিমাণ নির্দিষ্ট রেখে বেশি বেশি মাত্রায় জল যোগ করলে, আয়নের দূরত্ব বৃদ্ধি পায়, পরিমণ্ডল 'ফাঁপা' হয়ে যায় এবং এক সময় সম্পূর্ণ ভেঙে যায়। এই অবস্থাকে 'অসীম লঘুতা' (Infinite dilution) বলে। মনে রাখতে হবে অশ্কের ভাষায় 'অসীম লঘুতা'র অর্থ গাঢ়ত্ব $C = 0$ হলেও প্রকৃতে এটি আয়নের অনুপস্থিতিকে বোঝায় না।

9C.6.1 তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রবণের লঘুতার সঙ্গে পরিবাহিতার পরিবর্তন :

(i) তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য গাঢ় দ্রবণে আয়ন-যুগ্ম গঠন করে নিস্তড়িৎ অবস্থায় থাকে। এতে জল যোগ করা হলে আয়ন যুগ্ম ভেঙে আয়ন পাওয়া যাবে। দ্রবণে প্রকৃত আয়ন সংখ্যা বৃদ্ধি পাবে। এই আয়নগুলি 'আয়ন পরিমণ্ডলে' আবৃত। আরও জল যোগ করা হলে ধীরে ধীরে আয়ন পরিমণ্ডল ভেঙে যাবে। আয়নের সচলতা এর ফলে বৃদ্ধি পাবে। তাই তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে লঘুত্ব বৃদ্ধিতে পরিবাহিতা বৃদ্ধি পায়।

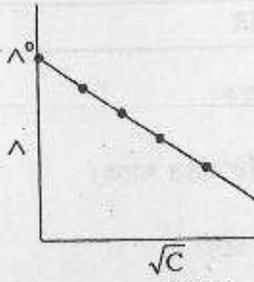
বিজ্ঞানী কোহলরস তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্যের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (\wedge)-এর সাথে গাঢ়ত্ব (C) এর সম্পর্ক পরীক্ষালব্ধ ফল বিশ্লেষণের মাধ্যমে স্থাপনা করেন

$$\wedge = \wedge^{\circ} - B\sqrt{C} \dots \dots \dots (5)$$

যেখানে \wedge° ও B দুটি ধ্রুবক। স্পষ্টতই \wedge কে \sqrt{C} র সাপেক্ষে লেখচিত্রে স্থাপনা করলে একটি সরলরেখা পাওয়া যায়, যার ছেদ \wedge° ; এই \wedge° হল $C = 0$ তে \wedge -র মান। একে অসীম লঘুত্বে তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা বলে। \wedge° -র মান, কোন তড়িৎ বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে সর্বাধিক।

- এই সমীকরণ কেবলমাত্র তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য মেনে চলে।
- মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রবণে লঘু দ্রবণের পরিবাহিতা মাপা সম্ভব হয় না, দ্রবণের রোধ অস্বাভাবিক বৃদ্ধি পাওয়ায় পরিবাহিতা মাপা সম্ভব হয় না। সেক্ষেত্রে \wedge র সাথে \sqrt{C} র লেখ খুব কম গাঢ়ত্বে আঁকা সম্ভব হয় না।

তাই এই পদ্ধতিতে দুর্বল তড়িৎ বিশ্লেষ্যের \wedge° পাওয়া সম্ভব হয়না।



চিত্র : 2

● তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রেও কেবলমাত্র লঘু দ্রবণেই কোহল্‌রস সমীকরণ মান্যতা পায়।

(ii) মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্যে দ্রাব কখনই সম্পূর্ণ বিয়োজিত হয় না। গাঢ় দ্রবণে এই বিশ্লেষণ মাত্রা খুব কম। দ্রবণে জল যোগ করা হলে লঘুত্ব বৃদ্ধির সাথে দ্রাবের বিয়োজন বৃদ্ধি পায়। বেশি পরিমাণে আয়ন সৃষ্টি হয়।

পক্ষান্তরে জলের পরিমাণ বৃদ্ধিতে আয়ন গাঢ়ত্ব কমে। এই দুই বিপরীত প্রক্রিয়ার ফল স্বরূপ পরিবাহিতা সামান্য মাত্রায় বৃদ্ধি পায়। খুব বেশি জল যোগ করা হলে বিয়োজন মাত্রা বৃদ্ধির হার কমে যায় অথচ জলের পরিমাণ বৃদ্ধিতে দ্রবণের রোধ বৃদ্ধি পায়। সব মিলিয়ে অতি লঘু দ্রবণে পরিবাহিতা মাপার অযোগ্য স্তরে নেমে যায়। যন্ত্র সঠিক পাঠ দিতে পারে না। \wedge লঘুতার সাথে বৃদ্ধি পায়। $\wedge = \frac{1000K}{C}$ হতে, K গাঢ়ত্ব হ্রাসে কমে কিন্তু গাঢ়ত্ব, C সরাসরি অনেক বেশি মাত্রায় (সরাসরি) কমে বলে \wedge সামান্য পরিমাণে বৃদ্ধি পায়।

মনে রাখা জরুরী যে \wedge র C এর সাথে পরিবর্তন একাধিক কারণ নির্ভর

(i) আয়ন সচলতা গাঢ়ত্ব হ্রাসে বৃদ্ধি পায়।

(ii) C কমে যাওয়ায় একক আয়তনে আয়ন সংখ্যা হ্রাসে K কমে। পক্ষান্তরে C সরাসরি কমার প্রভাবে \wedge বাড়ে।

(iii) তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য জল যোগে আয়ন যুগ্ম ভেঙে একাকী আয়ন দেয়। মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য জল যোগে বিয়োজন বৃদ্ধির কারণে বেশি আয়ন দেয়।

9C.7 পরিবাহিতার মাপন

মনে রাখতে হবে যে পরিবাহিতা $L = \frac{1}{K}$ । অর্থাৎ প্রকৃতপক্ষে দ্রবণের রোধের মাপ করা হলে, তা হতে L এর মান পাওয়া যাবে।

9C.7.1 হুইটস্টোন ব্রিজ নীতি (Wheatstone Bridge Principle)

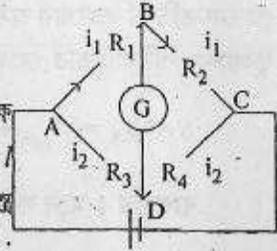
কোন পরিবাহির রোধ নির্ণয় করা হয় হুইটস্টোন ব্রিজ নীতির ভিত্তিতে। এখানে চারটি রোধ R_1, R_2, R_3 এবং R_4 কে নিয়ে একটি বর্তনী তৈরি করা হয়েছে যেখানে R_1 এবং R_2 শ্রেণী সমবায়ে আছে R_3 ও R_4 নিজেদের মধ্যে শ্রেণী সমবায়ে আছে। R_1 এবং R_3 ও R_2 এবং R_4 সমান্তরাল সমবায়ে আছে। বর্তনীকে তড়িৎ উৎস বা ব্যাটারির সাথে A ও C বিন্দুতে সংযোগ করা হয়েছে; B এবং Dর সাথে গ্যালভানোমিটার যোগ করা থাকে।

গ্যালভানোমিটারে কোন তড়িৎ প্রবাহ না হলে B এবং D প্রান্তে বিভব এক হবে। R_1 ও R_2 র শ্রেণী সমবায়ে তড়িৎ প্রবাহ i_1 , R_3 ও R_4 র শ্রেণী সমবায়ে তড়িৎ প্রবাহ i_2 হলে

$$i_1 R_1 = i_2 R_3$$

এবং $i_1 R_2 = i_2 R_4$ হবে

এবং $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}$ বা $R_1 = R_2 \times \frac{R_3}{R_4}$ হবে। (6)



যেহেতু R_1 এর জায়গায় পরিবাহী কোষের সংযোগ করা হয়। R_2 প্রকৃতপক্ষে একটি পরিবাহী তার, যার প্রতি একক দৈর্ঘ্যের রোধ স্থির অর্থাৎ $R_2 = P \times L$ যেখানে P একক দৈর্ঘ্যের রোধ। R_3 ও R_4 কতগুলি রোধের সমবায়ে। প্রকৃত যন্ত্রে একে অনুপাত-বাহু বলে। R_3 এবং R_4 এর অনুপাত 1 : 100, 1 : 10, 1 : 1, 10 : 1, 100 : 1 এরকম হয়। এরফলে R_1 ও R_2 র সম্পর্ক সমীকরণ অনুযায়ী পরিবর্তিত হয়। R_1 জানা গেলে তার অনোন্যক হতে L এর মান পাওয়া যায়।

9C.7.2 আপেক্ষিক পরিবাহিতা (K) নির্ণয় :

আমরা জানি $K = L \times K$ যেখানে K = কোষ ধ্রুবক। এই কোষ ধ্রুবক (l/A) সরাসরি মাপা সম্ভব নয়। তার মূল কারণ হল তড়িৎদ্বারের Pt-পাতের কার্যকর ক্ষেত্রফল এর আপাত ক্ষেত্রফল হতে পৃথক হয়। তাই কোন দ্রবণে K নির্ণয় করার আগে কোষের ধ্রুবক জানা দরকার।

KCl দ্রবণের বিভিন্ন গাঢ়ত্বের জন্য বিভিন্ন তাপমাত্রায় K-র মান জানা আছে। একটি যে কোন গাঢ়ত্বের (ধরি 0.01N) KCl দ্রবণ তৈরি করে, যে কোষের কোষ ধ্রুবক নির্ণয় করতে হবে তাতে নিয়ে দ্রবণটির পরিবাহিতা L_{KCl} মাপা হয়। ঐ দ্রবণের K-এর মান তালিকা হতে নিয়ে $K = \frac{K_{KCl}}{L_{KCl}}$ করলে কোষটির কোষ ধ্রুবক পাওয়া সম্ভব।

এবার পরীক্ষণীয় তড়িৎ বিশ্লেষ্যের L এর মানকে k এর মান দিয়ে গুণ করে দ্রবণটির K নির্ণয় করা হয়। সহজেই $\Lambda = \frac{1000K}{C}$ সম্পর্ক হতে দ্রবণের Λ র মান নির্ণয় করা হয়।

9C.7.3 Λ° নির্ণয় কোহলরসের নীতি :

তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্যের ক্ষেত্রে কতগুলি ক্রমাধয়ে লঘু দ্রবণের সারি তৈরি করে [যেমন 0.01, 0.005, 0.002, 0.001] এদের L এর মান নির্ণয় করা হয়। তা থেকে K এবং Λ এর মান পাওয়া যায়। এবার Λ র মানগুলি $C^{1/2}$ এর সাপেক্ষে লেখচিত্রে স্থাপন করেন সরলরেখা (চিত্র 2) পাওয়া যায় তার ছেদ হতে Λ° নির্ণয় করা সম্ভব।

দুর্বল বা মৃদু বিদ্রোষের ক্ষেত্রে \wedge এর মান খুব লঘু দ্রবণে পাওয়া সম্ভব নয় বলে এই প্রক্রিয়ায় \wedge° পাওয়া সম্ভব নয় বলে এই প্রক্রিয়ায় \wedge° পাওয়া সম্ভব নয়। সেক্ষেত্রে কোহলরসের “আয়নের স্বাধীন চলাচল সংক্রান্ত নীতি” (Independent migration of ions) হতে মৃদু তড়িৎ বিদ্রোষের \wedge° পাওয়া সম্ভব।

অসীম লঘু দ্রবণে আয়নের একাকী বিচরণ করে এবং একে অপরের দ্বারা প্রভাবিত হয় না। তাই এ-অবস্থায় আয়নের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা, সংকলন নীতি (Additive rule) মেনে চলে। এই নীতি অনুযায়ী কোনো তড়িৎ বিদ্রোষের অসীম লঘু দ্রবণের তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতা (\wedge°), ঐ তড়িৎ বিদ্রোষের উপাংশ আয়নগুলির তুল্যাঙ্ক পরিবাহিতার যোগফল।

$$\therefore \wedge^\circ_{MA} = \wedge^\circ_{M^+} + \wedge^\circ_{A^-}$$

ব্যবহার : মনে করি HA একটি দুর্বল তড়িৎ বিদ্রোষ যেমন অ্যাসিটিক অ্যাসিড (CH_3COOH)

$$\begin{aligned} \therefore \wedge^\circ_{HA} &= \wedge^\circ_{H^+} + \wedge^\circ_{A^-} = (\wedge^\circ_{H^+} + \wedge^\circ_{Cl^-}) + (\wedge^\circ_{Na^+} + \wedge^\circ_{A^-}) - (\wedge^\circ_{Na^+} + \wedge^\circ_{Cl^-}) \\ &= \wedge^\circ_{HCl} + \wedge^\circ_{NaA} - \wedge^\circ_{NaCl} \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

HCl, NaA এবং NaCl তিনটিই তীব্র তড়িৎ বিদ্রোষ হওয়ায় $\wedge - C^{1/2}$ লেখ হতে এদের \wedge° পাওয়া যাবে। সেই মান সমীকরণ (7) এ বসিয়ে HA এর \wedge° পাওয়া সম্ভব।

9C.8 পরিবাহিতা নির্ভর টাইট্রেশান :

টাইট্রেশানের মূল কাজ হল কোনো নমুনায় বা কোন দ্রবণে উপস্থিত বিশেষ কোন পদার্থের পরিমাণ নির্ণয়। যে পদার্থের পরিমাণ নির্ণয় করা হবে তার দ্রবণে জ্ঞাত মাত্রার প্রথম পদার্থের সাথে বিক্রিয়া করতে সক্ষম এরকম অন্য কোন পদার্থের দ্রবণ ধীরে ধীরে এবং মেপে যোগ করা হয়। যখন দ্রবণে অবস্থিত পদার্থটি সম্পূর্ণ নিঃশেষিত হয়ে বিক্রিয়া করে তখন কোনও নির্দেশক এই সমাপ্তি বিন্দু নির্দেশ করে। যেহেতু, যে কোন দুটি রাসায়নিকের বিক্রিয়া তুল্যাঙ্ক পরিমাণে ঘটে, তাই দ্বিতীয়, যুক্ত পদার্থটির তুল্যাঙ্ক পরিমাণ জানা থাকলে প্রথম, অজ্ঞাত রাসায়নিকটির পরিমাণ জানা যাবে।

টাইট্রেশানে মূল কাজ হল (i) একটি পদার্থ নির্বাচন করা যা প্রথম পদার্থটির সাথে বিক্রিয়া করে এবং (2) একটি নির্দেশক ব্যবহার করা যা বিক্রিয়ার অন্তিম বিন্দু নির্দেশ করে। সাধারণত নির্দেশক হিসেবে একটি রাসায়নিক ব্যবহার করা হয় যা বিক্রিয়াকে প্রভাবিত না করেও নিজের বর্ণ পরিবর্তনের মাধ্যমে অন্তিম বিন্দু নির্দেশ করে।

অনেক ক্ষেত্রেই এই নির্দেশক নির্বাচন অত্যন্ত কঠিন হয়। বিশেষ করে কোন দ্রবণ যদি নিজে তীব্র বর্ণের হয় তবে নির্দেশক পাওয়া কঠিন হয়। এছাড়াও নির্দেশক ব্যবহার করে টাইট্রেশানে অন্তিম বিন্দুর জন্য উৎকণ্ঠায় অপেক্ষা করতে হয় এবং অন্তিম বিন্দু বোঝার ভুল প্রায়শই ঘটে।

পরিবাহিতা নির্ভর টাইট্রেশনে পরিবাহিতার আকস্মিক পরিবর্তন অথবা পরিবাহিতা পরিবর্তনের গতি পরিবর্তনকে লেখ চিত্রে স্থাপনের মাধ্যমে নির্ণয় করে অস্তিম বিন্দু পাওয়া যায়।

● এই টাইট্রেশনে দ্রবণ বর্ণহীন হওয়া জরুরী নয় ● লেখ-পঙ্খতিতে অস্তিম বিন্দু নির্ণয় করা হয় বলে অস্তিম বিন্দুর জন্য উৎকর্ষা সহ্য করতে হয় না। ● অস্তিম বিন্দু নির্ণয় অত্যন্ত নির্ভুল হয়। ● যন্ত্র ও লেখের সম্মিলিত ব্যবহারে ব্যক্তি নির্ভর ভুল কমে যায়।

● এই টাইট্রেশনের সাফল্য দুটি রাসায়নিকে অবস্থিত আয়নের পরিবাহিতা (সচলতা)-এর পার্থক্য নির্ভর। এই পার্থক্য যত বেশি তত অস্তিম বিন্দু নির্ণয় নির্ভুল হবে।

● অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমন বিক্রিয়া ও ● অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়া এই পঙ্খতিতে ভাল ফল দেয়।

9C.8.2 অ্যাসিড-ক্ষার প্রশমন ক্রিয়া :

(ক) তীব্র অ্যাসিড (যদি HCl) ও তীব্র ক্ষার (যদি NaOH) এর প্রশমন :

শুরুতে পান্নে H^+ ও $3Cl^-$ শুধু আছে। এতে ব্যুরেট হতে Na^+OH^- যোগ করা হল H^+ এর সাথে যুক্ত OH^- ক্রিয়ায় জল (H_2O) তৈরি হবে।

পান্নে আছে : H^+ (যত তুল্যাঙ্ক NaOH যোগ করা হয়েছে তত পরিমাণ কম)

+

Na^+ (যত তুল্যাঙ্ক H^+ বিক্রিয়া করেছে তত পরিমাণ)

+

Cl^- (অবিকৃত পরিমাণে)

এই প্রক্রিয়া যত চলবে তত H^+ , তুল্য পরিমাণ Na^+ দিয়ে প্রতি স্থাপিত হবে। যেহেতু H^+ এর পরিবাহিতা অপেক্ষা Na^+ এর পরিবাহিতা অনেক কম, তাই দ্রবণের পরিবাহিতা এই কারণে কমে যেতে থাকবে।

এখানে আরও দুটি রাশি বা পরিবর্তনের প্রভাব হতে পারে :

(i) আয়নীয় মাত্রা : $(I = \sum C_i Z_i^2)$, যেখানে C_i = কোন আয়নের মোলার গাঢ়ত্ব, Z_i = আয়নের আধান সংখ্যা। আয়নীয় মাত্রা বৃদ্ধি আয়ন-আয়ন আকর্ষণ বৃদ্ধি পাবার কারণে আয়নের সচলতা তথা পরিবাহিতা কমে যাবার কথা। বর্তমান ক্ষেত্রে যেহেতু H^+ , তুল্য পরিমাণ Na^+ দিয়ে প্রতিস্থাপিত হয়। H^+ ও Na^+ উভয়েই একক আধান আয়ন $\therefore C_H^+ = C_{Na}^+$ এবং $Z_{Na}^+ = Z_H^+ = 1$; তাই আয়নীয় মাত্রার কোনো পরিবর্তন হয় না।

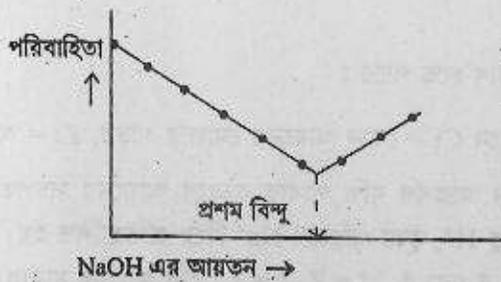
(ii) বর্ধিত পরিমাণ জলের যোজন : NaOH যুক্ত হবার সাথে কিছু পরিমাণ জল যুক্ত হয়। এর ফলে মূল দ্রবণের লঘুত্ব বৃদ্ধি পাবে এবং আয়ন পরিবাহিতা বৃদ্ধি পাবার কথা। এই পরিবর্তনের প্রভাব নষ্ট করার জন্য HCl দ্রবণের তুলনায় NaOH অত্যন্ত গাঢ় দ্রবণ ব্যবহার করা হয়। সাধারণ 10 cc $\frac{N}{10}$ HCl দ্রবণ নিয়ে তাতে জল মিশিয়ে মোট আয়তন 100 cc বা তার বেশি করে নিয়ে তার মধ্যে টাইটার হিসেবে $\frac{N}{2}$ NaOH দ্রবণ যোগ করা হয়। মাত্র 2 থেকে 3 cc NaOH দ্রবণেই প্রশমন বিন্দু অতিক্রান্ত হওয়ায়, আয়তনের খুব নগণ্য পরিবর্তন ঘটে। এবং বিক্রিয়াটি লঘুতার প্রভাব মুক্ত হয়।

(iii) এখানে লক্ষ্যণীয় যে HCl কে যদি Ca(OH)_2 জাতীয় দ্বি-আম্লিক ক্ষার দিয়ে প্রশমন করানো হতো সেক্ষেত্রে 2টি H^+ এর জায়গায় একটি Ca^{2+} দ্রবণে প্রবেশ করত; মোলার গাঢ়ত্বে C_{H^+} এর গাঢ়ত্ব হ্রাস $\frac{C}{2}$ Ca^{2+} যুক্ত হবে। এক্ষেত্রে $2I_{\text{H}^+} = I_{\text{Ca}^{2+}}$ হবে। ফলে আয়নীয় মাত্রা পরিবর্তিত হয়ে যাওয়ায় পরিবাহিতার ওপর প্রভাব পড়বে। সেক্ষেত্রে পরিবাহিতার পরিবর্তন জটিল ধরনের হওয়ায়, সরল-রৈখিক পরিবর্তন পাওয়া যাবে না।

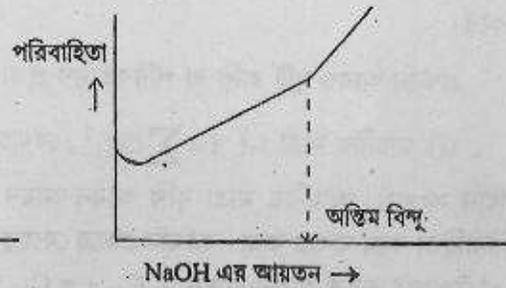
(iv) HCl – NaOH টাইট্রেশনে পরিবাহিতা পরিবর্তন শুধু $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ এর পরিবাহিতা পার্থক্যের ওপর নির্ভরশীল বলে প্রশমন বিন্দু পর্যন্ত লেখটি সরল-রৈখিক হবে।

(v) প্রশমন বিন্দুর পর অতিরিক্ত NaOH যোগ করা হলে $\text{Na}^+ 3\text{OH}^-$ যুক্ত হবার ফলে পরিবাহিতা বৃদ্ধি পাবে।

(vi) মনে রাখতে হবে যে এই অংশে Na^+ ও OH^- এর পরিমাণ ক্রমাঙ্কয়ে বৃদ্ধির সাথে দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা বৃদ্ধি পাবে। এর ফলে পরিবাহিতার মধ্যে মন্দগতি লক্ষ্য করা যাবে। এক কথায় (v) ও (vi) এর সম্মিলিত ফলে লেখটি সরলরেখা হতে সামান্য মাত্রায় বেঁকে যাবে। এই কারণে প্রশমন বিন্দু অতিক্রান্ত হবার পর খুব বেশি পাঠ না নেওয়াই বাঞ্ছনীয়। চিত্র 4 এ প্রশমন বিন্দু নির্ণয় দেখানো হল।



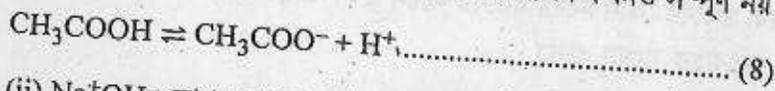
চিত্র 4 : তীব্র অ্যাসিড, তীব্র ক্ষারের প্রশমন।



চিত্র 5 : মৃদু-অ্যাসিড, তীব্র ক্ষারের প্রশমন।

(খ) মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের প্রশমন : উদাহরণ অ্যাসিটিক অ্যাসিড-সোডিয়াম হাইড্রক্সাইড

(i) এখানে মৃদু অ্যাসিড, অ্যাসিটিক অ্যাসিডের বিয়োজন কখনও সম্পূর্ণ নয়



(ii) Na^+OH^- যোগ করা হলে OH^- এর সাথে বিক্রিয়ায় তুল্য পরিমাণে H^+ জলে পরিণত হবে।

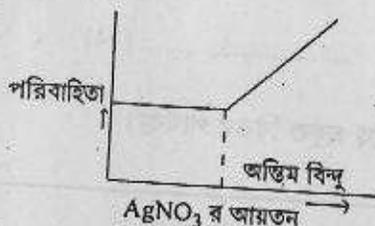
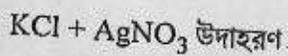
(iii) এর ফলে সাম্য (8) প্রভাবিত হবে এবং না শ্যাটেলীয়রের নীতি অনুযায়ী অ্যাসিটিক অ্যাসিড আরও বিয়োজিত হবে। কিছু H^+ দ্রবণে সংযোজিত হবে। সহজেই দেখানো যায় যে প্রক্রিয়া (ii) এ যতটা H^+ নষ্ট হয় (iii) এ তার তুলনায় কম H^+ যোগ হয়।

(iv) এই জটিল প্রক্রিয়ার সম্মিলিত ফলে শুরুতে দ্রবণের পরিবাহিতা কমে যায়। তারপর অত্যন্ত ধীরগতিতে পরিবাহিতা বৃদ্ধি পায়। শুরুর পরিবাহিতা হ্রাসকে 'বাফার প্রভাব' বলা হয়।

(v) অন্তিম বিন্দুতে পরে পরিবাহিতা বৃদ্ধির হার বেড়ে যায় পরিবাহিতা — NaOH এর আয়তন লেখার নতি বৃদ্ধি পায়। দুটি পৃথক নতির রেখার ছেদ বিন্দুটি অন্তিম বা প্রশম বিন্দু।

(vi) এখানে ঠিক অন্তিম বিন্দুটি মৃদু অ্যাসিড তীব্র ক্ষারের লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণের কারণে প্রভাবিত হয় বলে ঐ বিন্দুটি সরাসরি পরীক্ষালব্ধ পাঠ হতে না গ্রহণ করে লেখ ছেদ পদ্ধতিতে নির্ণয় করা বাঞ্ছনীয়।

অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়া :



চিত্র : 6

অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়ার বিন্দু রাসায়নিক নির্দেশক ব্যবহার পদ্ধতিতে করা সহজসাধ্য হয় না। প্রায় ক্ষেত্রেই অধিশোষণ নির্দেশক পাওয়া কঠিন হয়। তুলনায় পরিবাহিতা পদ্ধতিতে সহজেই অন্তিম বিন্দু অত্যন্ত নির্ভুল ভাবে স্বল্প সময়ে নির্ধারণ করা সম্ভব হয়।

জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার একটি আয়নের স্থান অপর আয়ন দখল করে বলে পরিবাহিতার কোনো উল্লেখযোগ্য পরিবর্তন হয় না। তাই জারণ-বিজারণ বিক্রিয়ার অন্তিম বিন্দু এই পদ্ধতিতে নির্ণয় করা হয়না।

9C.9 পরিবাহক সংখ্যা (Transport Number)

কোন তড়িৎ বিশ্লেষ্য দ্রবণের কোন নির্দিষ্ট ধরনের আয়ন দ্রবণ-বাহিত মোট আধানের যত অংশ বহন করে তাকে ঐ আয়নটির পরিবাহক সংখ্যা বলে।

দ্রবণে শুধু একপ্রকারের ক্যাটায়ন ও অ্যানায়ন থাকলে,

$$\text{ক্যাটায়নের পরিবাহক সংখ্যা } t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} \dots\dots\dots (9)$$

$$\text{অ্যানায়নের পরিবাহক সংখ্যা } t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-} \dots\dots\dots (10)$$

যেখানে q_+ = ক্যাটায়ন বাহিত আধান, q_- = অ্যানায়ন বাহিত আধান।

$$\text{লক্ষ করুন } t_+ + t_- = 1 \dots\dots\dots (11)$$

$$\text{দেখানো যায় যে } t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} \dots\dots\dots (12)$$

$$\text{এবং } t_- = \frac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-} \dots\dots\dots (13)$$

যেখানে μ_+ ক্যাটায়নের সচলতা ; μ_- অ্যানায়নের সচলতা।

$$\mu_+ = \frac{v_+}{x} \text{ এবং } \mu_- = \frac{v_-}{x} \dots\dots\dots (14)$$

যেখানে v_+ এবং v_- ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের বেগ। x একক দূরত্বে প্রযুক্ত বিভব পার্থক্য।

9C.10 অনুশীলনী

১। তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ কাকে বলে? কয়েকটি উদাহরণ দিন।

২। ব্যাখ্যা করুন :

(ক) আপেক্ষিক পরিবাহিতা, (খ) তুল্যাংক পরিবাহিতা, (গ) কোষ ধ্রুবক।

৩। তুল্যাংক পরিবাহিতা গাঢ়ত্বের উপর কিরূপ নির্ভরশীল?

৪। আপেক্ষিক পরিবাহিতার নির্ণয়ের প্রণালী কী?

- ৫। অসীম লঘুতায় তুল্যাক্ষ পরিবাহিতা কাকে বলে?
- ৬। তীর ও মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের ক্ষেত্রে \wedge °র মান কিভাবে নির্ণয় করা যাবে?
- ৭। কোলরাশের সূত্রটি বিবৃত করুন ও সূত্রটির একটি প্রয়োগের বিবরণ দিন।
- ৮। একটি পরিবাহিতা সেলে 1.25 বর্গ সেন্টিমিটার প্রস্থচ্ছেদের দুটি সমান্তরাল তড়িদ্বার আছে। তড়িদ্বার দুটি 10.5 cm দূর অবস্থিত। এখন এই সেলটি একটি তড়িৎবিশ্লেষ্য দ্রবণ পূর্ণ করলে রোধ দেখা যায় 1996 ওম। সেল-ক্ষবক ও দ্রবণের আপেক্ষিক পরিবাহিতা গণনা করুন।

$$[\text{সেল ক্ষবক বা কোষ ক্ষবক } K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} = \frac{10.50}{1.25} = 8.4 \text{ cm}^{-1}]$$

$$\text{দৃষ্ট পরিবাহিতা} = \frac{1}{R} = \frac{1}{1996} \text{ ohm}^{-1}$$

$$\text{আপেক্ষিক পরিবাহিতা} = \text{সেলক্ষবক} \times \text{দৃষ্ট পরিবাহিতা}$$

$$= 8.4 \times \frac{1}{1996} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$$

একক 9D □ তড়িৎচালক বল – তড়িৎ রাসায়নিক কোষ

গঠন

9D.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

9D.2 তড়িৎ রাসায়নিক কোষের গঠন

9D.3 তড়িৎদ্বার বিভব বা অর্ধকোষের বিভব এর মান : নার্নস্টের সমীকরণ

9D.3.1 কিছু অর্ধকোষ বিক্রিয়া ও তার বিভব

9D.4 অর্ধকোষ বিভবের পরিমাপ পদ্ধতি

9D.5 বিভিন্ন অর্ধকোষের গঠন ও অর্ধকোষ বিভবের মান

9D.6 অর্ধকোষ বিভব হতে তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের E.M.F গণনা

9D.7 জারণ-বিজারণ বিভব এবং তড়িৎদ্বার (তথা অর্ধকোষ) বিভব এর ব্যবহার

9D.8 বিভব পরিবর্তন ভিত্তিক টাইট্রেশান

9D.9 অনুশীলনী

9D.1 প্রস্তাবনা

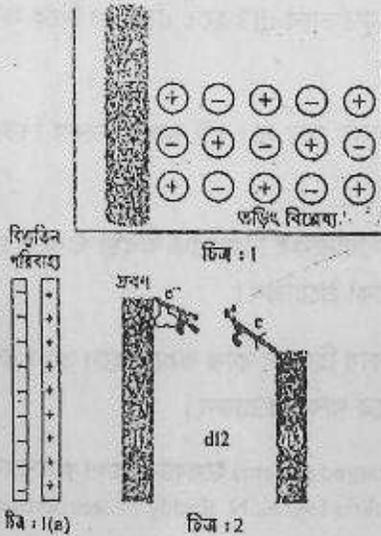
এই অধ্যায়ে আমরা তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ (Electro chemical cell) নিয়ে আলোচনা করব। তড়িৎ-রাসায়নে যে ব্যবহার মাধ্যমে রাসায়নিক শক্তিকে তড়িৎশক্তিতে রূপান্তরিত করা হয়, তাকেই গ্যালভানীয় কোষ, অথবা আধুনিক রীতি অনুযায়ী, তড়িৎ-রাসায়নিক কোষ বলা হয়। এই রকম কোষে সাধারণত এক বা একাধিক উপযোগী তড়িৎ বিশ্লেষ্য পরিবাহির মধ্যে দুটি তড়িৎ দ্বার বা ইলেকট্রোড আংশিক নিমজ্জিত থাকে। মুক্ত বর্তনী অবস্থায় যে কোন কোষের ইলেকট্রোড দুটির বিভব প্রভেদকে কোষটির তড়িৎচালক বল (Electromotive force) বলে। তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের গঠন, ধর্ম ও ব্যবহার সম্বন্ধে পাঠ তড়িৎ রসায়নের একটি গুরুত্বপূর্ণ বিষয়।

উদ্দেশ্য —

এই অধ্যায়টি পাঠ করে আপনি

- (১) তড়িৎ রাসায়নিক কোষের গঠন জানতে পারবেন
- (২) নার্নস্টের সমীকরণের সাহায্যে তড়িৎদ্বার বিভবের মান নির্ণয় করতে পারবেন।
- (৩) বিভিন্ন অধকোষের গঠন ও তাদের ব্যবহার সম্পর্কে ধারণা করতে পারবেন।
- (৪) জারণ-বিজারণ বিভবের ব্যবহারিক প্রয়োগ বুঝতে পারবেন।
- (৫) বিভব পরিবর্তন ভিত্তিক টাইট্রেশনের পদ্ধতি জানতে পারবেন।

9D.2 তড়িৎ রাসায়নিক কোষের গঠন



যে কোনো তড়িৎ বিশ্লেষ্যে প্রচুর পরিমাণে সচল আয়ন থাকে। বিদ্যুতিন পরিবাহীতে থাকে প্রচুর সচল ইলেকট্রন / দেখা যাক তড়িৎ বিশ্লেষ্যে একটি বৈদ্যুতিন পরিবাহীকে ডোবানো হলে কি ঘটে? ঘটনা প্রবাহে, একটি ক্যাটায়ন যদি বৈদ্যুতিন পরিবাহির কাছে আসে, তবে ঐ ক্যাটায়নের আবেশে বৈদ্যুতিন পরিবাহির ইলেকট্রনগুলির একাংশ পৃষ্ঠতলে চলে আসবে। এই ইলেকট্রনের আকর্ষণে আরও ক্যাটায়ন স্রবণ হতে বৈদ্যুতিন পরিবাহির কাছে আসবে। এ ঘটনা চলতে থাকলে কিছুক্ষণ পরে বৈদ্যুতিন পরিবাহীতে একটি ইলেকট্রনের স্তর এবং স্রবণে একটি মূলত ক্যাটায়নের স্তর পাশাপাশি একটি ধারক (Capacitor) সদৃশ তড়িৎ-দ্বিস্তর সৃষ্টি করবে। এই দুইস্তরের অন্তর্বর্তী স্থান জল দিয়ে ভর্তি [চিত্র. 1(a)]

এভাবে যে কোন তড়িৎ বিশ্লেষ্যে যে কোন বৈদ্যুতিন পরিবাহী ডুবিয়ে আমরা একাধিক তড়িৎ দ্বিস্তর পেতে পারি। তড়িৎবিভবের সংজ্ঞানুযায়ী স্পষ্টতঃ এই দ্বি-স্তরের স্তরদুটির বিভব এক নয়। অর্থাৎ দ্বিস্তরে একটি বিভব পার্থক্য সৃষ্টি হবে। এবার ভাবা যাক, এরকম তিনটি দ্বি-স্তরে একটি বিভব পার্থক্য সৃষ্টি হবে। এবার ভাবা যাক, এরকম তিনটি দ্বি-স্তর $d11$, $d12$ $d13$ নেওয়া হল যেখানে $d1$ এর বিভব পার্থক্য $\Delta\phi_1$, 2-র $\Delta\phi_2$ এবং $\Delta\phi_3$ হল $d13$ এর বিভব পার্থক্য। আরও যদি,

$$\Delta\phi_1 > \Delta\phi_2 > \Delta\phi_3$$

এক্ষেত্রে $d11$ ও $d12$ কে সংযুক্ত করা হলে; $d11$ হতে $d12$ তে একটি ধনাত্মক আধান স্বতঃস্ফূর্তভাবে নেমে যাবে বা একটি ইলেকট্রন স্বতঃস্ফূর্তভাবে $d12$ হতে $d11$ এ উঠে যাবে। ফলে বহির্বর্তনীতে $d11$ ও $d12$ -র মাঝে ইলেকট্রন প্রবাহ হবে। অর্থাৎ $d11$ ও $d12$ মিলে একটি কোষ, বা তড়িৎ রাসায়নিক কোষ তথা ব্যাটারি তৈরি করে। (চিত্র 2)

এই ব্যাটারি স্বতঃস্ফূর্ত ও অবিচ্ছিন্নভাবে চালু থাকবার প্রাথমিক শর্ত হল $d12$ সর্বদা ইলেকট্রন ত্যাগ করবে এবং $d11$ একটানা ইলেকট্রন গ্রহণ করে। এর আবশ্যিক রাসায়নিক শর্ত হল $d12$ তে এমন কোন রাসায়নিক আছে যা জারিত হতে পারে, $d11$ এ উপস্থিত রাসায়নিক বিজারিত হতে পারে। অর্থাৎ $d12$ -এ কোন রাসায়নিক তার বিজারিত অবস্থায় আছে। $d11$ এ কোন রাসায়নিক তার জারিত অবস্থায় থাকতে হবে।

সুতরাং দুটি রাসায়নিকের যার বিভব বেশি সে বিজারিত হয়। যার বিভব কম সে জারিত হয়। অবশ্য প্রথম রাসায়নিকটিকে এর জন্য জারিত অবস্থায় দ্বিতীয়টিকে বিজারিত অবস্থায় থাকতে হবে।

অসীম দূরত্ব হতে একটি একক ধনাত্মক আধানকে কোন স্থানে আনতে হলে যে পরিমাণ কাজ করতে হয় তাকে ঐ স্থানের বিভব বলে।

আবার $d12$ কে $d13$ এর সাথে যোগ করলে ইলেকট্রন স্বতঃস্ফূর্তভাবে $d13$ হতে $d12$ -এর দিকে যাবে। $d13$ জারিত হবে, $d12$ তে রাসায়নিকটি বিজারিত হবে।

সুতরাং কে জারিত হবে বা বিজারিত হবে তা আগে থেকে বলা যায় না। দুটি রাসায়নিকের বিভবের আপেক্ষিক মান এর ওপর প্রক্রিয়াটি নির্ভরশীল।

● লক্ষ্য করুন : $d11$ ও $d12$ -এর সমবায় ক্ষেত্রে $d12$ তে রাসায়নিকের বিজারিত অবস্থা থাকতে হবে। $d12$ এবং $d13$ -এর সমবায়ে $d12$ তে রাসায়নিকের জারিত অবস্থা থাকা প্রয়োজন।

● এককথায়, যে কোন দ্বি-স্তরকে কোষের অর্ধাংশ তথা অর্ধকোষ হিসেবে কাজ করতে হলে তাতে একটি রাসায়নিকের জারিত অবস্থা (Ox) ও বিজারিত অবস্থা (Red) একত্রে থাকা প্রয়োজন।

†† তড়িৎদ্বার হল এমন দুটি প্রবেশপথ যার মধ্য দিয়ে কোন আহিত সংগ্রহে (Charged system) ইলেকট্রন প্রবেশ করানো হয় বা কোন আহিত সংগ্রহ হতে ইলেকট্রন বার করে নেওয়া হয়। (Ref. J. Om. Backris I A. K. N. Reddy : Electrochemistry vol. II)

একটি অর্ধকোষ (যাকে প্রথাগতভাবে তড়িৎদ্বার বলে⁺⁺ তাই

- > একটি বিদ্যুতিন পরিবাহী (তড়িৎদ্বার) ও তড়িৎ বিশ্লেষ্যের সংযোগ (বস্তুগতভাবে);
- > একটি তড়িৎ-দ্বি-স্তর (চোখে দেখা যায় না, তত্ত্বগতভাবে স্বীকার্য, অর্ধকোষের তড়িৎচালক বলের কারণ);
- > একটি জারিত অবস্থা ও বিজারিত অবস্থার যোগফল বা জারণ-বিজারণ-যুগ্ম (রাসায়নিক ভাবে) যেখানে : $OX + n.e \rightleftharpoons Red \dots (1)$; তড়িৎ রাসায়নিক সাম্য অবস্থান করে।
- > অর্ধ-কোষের বিভব আসলে জারণ-বিজারণ যুগ্মের বিভব। প্রক্রিয়াটি বিজারণ হিসেবে উপস্থাপিত; বিভব যার সে বিজারিত হয় (বে.বি — বি) / তাই এই বিভবকে বিজারণ বিভব বলে। এটি IUPAC স্বীকৃত প্রথা।

মনে রাখুন আমাদের কাছে যে কোন প্রক্রিয়াই বিজারণ / জারণকে ঋণাত্মক বিজারণ হিসেবে গণ্য করা হবে। আমাদের সাম্য $OX + ne \rightleftharpoons Red$, বিভব বিজারণ বিভব / যার বিভব বেশি সে বিজারিত হয়।

9D.3 তড়িৎদ্বার বিভব বা অর্ধকোষের বিভব-এর মান : নার্নস্টের সমীকরণ

সাম্যাবস্থায় অথবা যখন কোষে কোনও তড়িৎপ্রবাহ হয় না সে অবস্থায় একটি অর্ধকোষ বা জারণ-বিজারণ যুগ্মের বিভব এর মান নার্নস্টের সমীকরণের সাহায্যে গণনা করা যায়—

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log_e \frac{C_{ox}}{C_{Red}} \dots \dots \dots (2)$$

$$= E^{\circ} + \frac{0.0593(\text{Volt})}{n} \log_{10} \frac{C_{ox}}{C_{Red}} (25^{\circ}C) \dots \dots \dots (3)$$

যেখানে E অর্ধকোষ (বা তড়িৎদ্বার বা জারণ-বিজারণ যুগ্মের) বিভব / n, বিক্রিয়া 1 এর ইলেকট্রন সংখ্যা। C_{ox} , C_{Red} যথাক্রমে জারিত দশা ও বিজারিত দশার গাঢ়ত্ব। যখন $C_{ox} = C_{Red} = 1$, সেই অবস্থায় $E = E^{\circ}$; E° কে তাই প্রমাণ বিভব (Standard electrode potential) বলে।

9D.3.1 কিছু অর্ধকোষ বিক্রিয়া ও তার বিভব :

- H^+ / H_2 যুগ্ম : সাম্য $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$; $E = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{2F} \log_{10} \frac{C^2_{H^+}}{P_{H_2}}$ (H_2 গ্যাস বলে গাঢ়ত্বের বদলে গ্যাসের চাপ ব্যবহার করা হয়)

● Cl_2/Cl^- যুগ্ম : সাম্য $E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{2F} \log_{10} \frac{P_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{Cl}^-}^2}$

● AgCl/Cl^- যুগ্ম : সাম্য $\text{AgCl}(\text{কঠিন}) + e \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{কঠিন}) + \text{Cl}^-$; $E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} \log_{10} \frac{1}{C_{\text{Cl}^-}}$

[কঠিন AgCl ও Ag -এর গাঢ়ত্ব একক ধরা হয়]

● $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ যুগ্ম : সাম্য $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$; বিভব $E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} \log_{10} \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$

● $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ যুগ্ম : সাম্য $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$, বিভব

$$E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{6F} \log_{10} \frac{C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot C_{\text{H}^+}^{14}}{C_{\text{Cr}^{3+}}^2}$$

($C_{\text{H}_2\text{O}}$ র মান লেখা প্রয়োজন হয় না, জলীয় মাধ্যমে $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ লেখা হয়)

● $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ যুগ্ম : সাম্য $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; বিভব

$$E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{5F} \log_{10} \frac{C_{\text{MnO}_4^-} \cdot C_{\text{H}^+}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}^2}$$

লক্ষ্য করুন, যে কোন যুগ্মের বিভবের দুটি অংশ :

(i) ধ্রুবক অংশ, E° যা যুগ্মের প্রকৃতি-নির্ভর

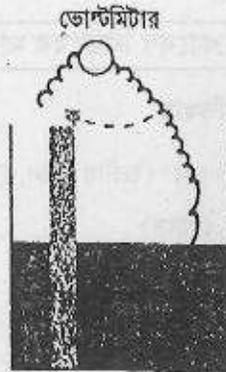
(ii) পরিবর্তনশীল, গাঢ়ত্ব নির্ভর অংশ : $\log \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}$; এটি লগ এ পরিবর্তন তাই এই অংশটি সাধারণ

অবস্থায় $[C_{\text{Ox}} / C_{\text{Red}}$ এর মান এ খুব বেশি পরিবর্তন না হলে] অত্যন্ত ছোট।

9D.4 অর্ধকোষ বিভব এর পরিমাপ পদ্ধতি :

(ক) একটি সমস্যা : মনে করি একটি অর্ধকোষের তড়িৎদ্বার অংশ-এর সাথে একটি বিদ্যুতিন পরিবাহী তার যোগ করা হয়েছে। তারটির অপর প্রান্তে একটি বিভব প্রভেদ মাপার যন্ত্র — ধরি ভোল্টমিটারে যোগ করা হয়েছে (চিত্র. ৩)। আমরা জানি এই ধরনের যে কোন যন্ত্রের দুটি প্রান্ত। এবং দুটি প্রান্তকে বর্তনীর সাথে যোগ করা না হলে বর্তনী বন্ধ হয় না এবং বিদ্যুৎ প্রবাহ সম্ভব হয় না। স্বভাবতই প্রশ্ন হল, ভোল্টমিটারের

অপর প্রান্তে যুক্ত তারটি কোথায় যোগ করা হবে? যদি 'ক' বিন্দুতে যোগ করি তবে শর্ট সার্কিট হয়ে যাবার ফলে কোন বিভব পার্থক্য পাওয়া যাবে না। 'খ' বিন্দুতে [তড়িৎ বিশ্লেষ্যের মধ্যে] ডোবানো হলে একটি দ্বিতীয় তড়িৎ দ্বি-স্তর তৈরি হবে। সেক্ষেত্রে ভোল্টমিটার দুটি দ্বি-স্তরের বিভব পার্থক্য দেখাবে।



চিত্র : 3

এক কথায়, আমরা একক অর্ধকোষের বিভব কখনও মাপতে পারিনা।

(খ) সমাধান : একটি প্রমাণ (Reference বা Standard) অর্ধ কোষ নির্বাচিত করা হবে। ঐ অর্ধ কোষটির বিভবের একটি মান ধরে নেওয়া হবে। এবার আমরা যে অর্ধ কোষের বিভব মাপতে চাই তাকে ঐ প্রমাণ অর্ধ-কোষের সাথে যোগ করে একটি 'কোষ' তৈরি করা হবে। এই অর্ধ দুটির সাথে বিভব মাপক যন্ত্র স্থাপন করে কোষটির বিভব মাপা হবে। স্পষ্টতই

$$E_{\text{কোষ}} = E_{\text{পরীক্ষণীয়}} + E_{\text{প্রমাণ}} \dots\dots\dots (4)$$

এবার $E_{\text{প্রমাণ}}$ এর সর্বগৃহীত মানকে সমীকরণ (4)-এ বসালে $E_{\text{পরীক্ষণীয়}}$ পাওয়া যাবে।

(গ) গৃহীত সমাধান সূত্র : Pt, H_2 (গ্যাস, $P = 1 \text{ atm}$) H^+ (জলীয় দ্রবণ, $C_{H^+} = 1$) অর্ধকোষটিকে প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বার (Standard Hydrogen Electrode) বলে। যেহেতু এখানে $C_{H^+} = 1$ মোল। মিটার, $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$; $E = E^\circ$ । এই অর্ধ-কোষটিকে, অর্ধ-কোষ বিভব মাপার স্থায়ী প্রমাণ অর্ধ-কোষ হিসেবে নেওয়া হয়। এবং সর্বসম্মত ভাবে এই অর্ধকোষের বিভব (তথা H^+ , H_2 যুগ্মের প্রমাণ বিজারণ বিভব) শূন্য বলে ধরা হয়। সমীকরণ (4) হতে পাই।

$E_{\text{পরীক্ষণীয়}} = E_{\text{কোষ}}$

● অর্ধকোষ বিভব তথা তড়িৎদ্বার বিভব তথা জারণ-বিজারণ যুগ্ম-বিভব এর সংজ্ঞা

পরীক্ষণীয় অর্ধকোষকে প্রমাণ হাইড্রোজেন অর্ধকোষ (বা তড়িৎদ্বার)-এর সাথে যুক্ত করে যে কোষ তৈরি হয় তার বিভব হল ঐ অর্ধকোষটির বিভব।

পরীক্ষণীয় অর্ধকোষে, তড়িৎ-রাসায়নিক সাম্যে উপস্থিত প্রতিটি পদার্থ যদি তাদের প্রমাণ গাঢ়ত্ব দশায় থাকে [সহজভাবে তাদের গাঢ়ত্ব যদি একক মান বিশিষ্ট হয়] সেক্ষেত্রে ঐ অর্ধকোষের বিভবকে প্রমাণ অর্ধকোষ বিভব বলে।

9D.5 বিভিন্ন অর্ধকোষের গঠন ও অর্ধকোষের বিভবের মান :

(ক) প্রমাণ অর্ধকোষ : হাইড্রোজেন তড়িৎ

অর্ধকোষ : Pt, H_2 (গ্যাস, P) | H^+ (জলীয় দ্রবণ, C_{H^+} গাঢ়ত্ব)

সাম্য : $2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$ (গ্যাস)

বিভব : $E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{2F} \log_{10} \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}$

অর্ধকোষের গঠন :



বিশেষত্ব :

- (i) এটি মুখ্য প্রমাণ অর্ধকোষ, যার সাপেক্ষে সকল অর্ধকোষের বিভব মাপা হবে।
- (ii) এর বিভবের মান অত্যন্ত নির্ভুলভাবে মাপা যায়।
- (iii) এই অর্ধকোষের বিভব C_{H^+} তথা দ্রবণের pH_ নির্ভর। অর্থাৎ এর সাহায্যে নির্ভুল ভাবে pH মাপা সম্ভব।

ব্যবহারের অসুবিধে :

(i) Pt-তড়িৎকারিশুখ সহজে ধুলো, ময়লা, অপদ্রব্য কোন জারক। বিজারকের উপস্থিত, পারঅক্সাইডের উপস্থিতি এর দ্বারা প্রভাবিত হয়। এই সমস্ত অপদ্রব্যের বিযক্রিয়ায় তড়িৎকারিশুখটি নষ্ট হয়ে যায়।

(ii) এই অর্ধকোষের বিভব-এর তাপমাত্রা নির্ভরতা অত্যন্ত বেশি। তাই এই অর্ধকোষের ব্যবহার কাজে ছির তাপমাত্রা রাখা জরুরী।

(iii) এর সাম্য আসতে অনেক সময় লাগে, সহজে প্রভাবিত হয়।

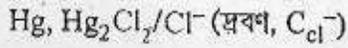
(iv) শূঙ্ক, বিশুখ H_2 গ্যাস পাওয়া ও ছির চাপে তাকে চালনা করা কষ্টসাধ্য।

(v) এককথায়, সাধারণ দৈনন্দিন কাজে এর ব্যবহার সুবিধেজনক নয়।

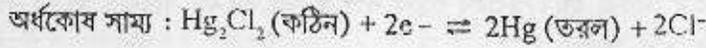
উপরের কারণগুলির জন্য H_2 অর্ধকোষ এর বদলে একটি গৌণ প্রমাণ অর্ধকোষ পাওয়া জরুরী যার অর্ধকোষ ব্যবহারের সমস্যাগুলি নেই। এরকম একটি অর্ধকোষ হল ক্যালোমেল অর্ধকোষ।

(খ) ক্যালোমেল অর্ধকোষ :

মারকিউরাস ক্লোরাইড-এর বাণিজ্যিক নাম ক্যালোমেল। সাদা কঠিন, জলে অদ্রাব্য একটি পদার্থ। ক্যালোমেল অর্ধকোষটি হল



যেখানে Hg তরল অবস্থায় ও Hg₂Cl₂ কঠিন অবস্থায় আছে।



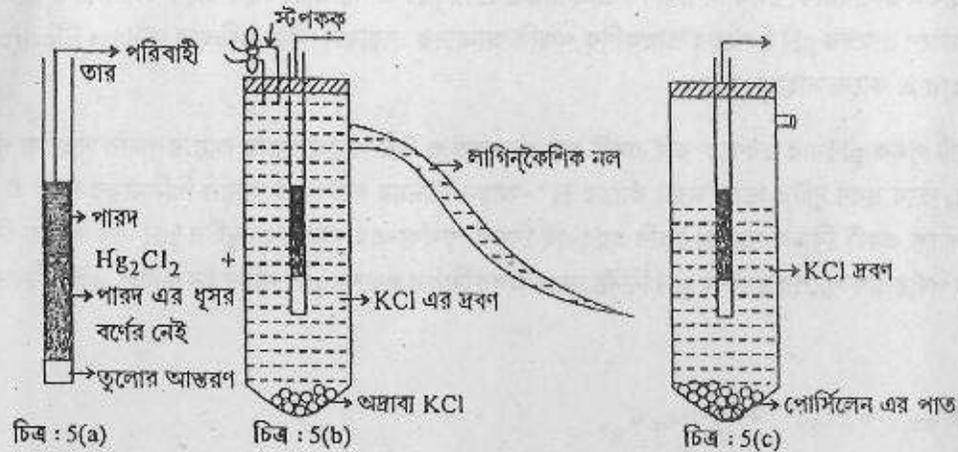
$$\text{বিভব} : E = E^\circ + 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{1}{C_{\text{Cl}^-}^2}$$

[Hg₂Cl₂ অদ্রাব্য কঠিন, Hg বিশুদ্ধ তরল ধাতু তাই এদের গাঢ়ত্ব 1 ধরা হয়]।

$$\text{বা } E = E^\circ - 0.059(\text{V}) \log C_{\text{Cl}^-} \quad (25^\circ\text{C}) \text{ এ।}$$

অর্ধকোষটি তাই Cl⁻ এর গাঢ়ত্ব নির্ভর বা Cl⁻ আয়ন সুবেদী।

গঠন :



(a) Hg, Hg₂Cl₂ (কঠিন) এর नीচে তুলোর আস্তরণ KCl দ্রবণের সঙ্গে আয়নীয় সংযোগের পথ।

(b) “লাগিন” কৈশিক নলের মাধ্যমে দ্বিতীয় অর্ধকোষের সঙ্গে যোগাযোগ স্থাপন করা হয়। একবার ব্যবহারের পর স্টপ কক খুলে দিলে “লাগিন” নলের দ্রবণ বেরিয়ে যায়। পুনর্ব্যবহারের কালে আবার “লাগিন” নল দ্রবণে ভর্তি করে নেওয়া হয়।

(c) সাধারণভাবে বাজারে এই অবস্থায় ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার পাওয়া যায়। এর দ্বিতীয় অর্ধকোষের সাথে যোগাযোগ স্থাপন হয় একটি পোর্সিলেন এর পাতের মধ্য দিয়ে। এর ফলে সিস্টেম এ প্রচুর রোধ সৃষ্টি হয়। তড়িৎ প্রবাহ অত্যন্ত কমে যায়। এত কম প্রবাহকে ‘অনুভব’ করা ও মাপার জন্য বিদ্যুতিন বর্তনী (electronic Circuit) এর প্রয়োজন। অর্থাৎ একটি ইলেক্ট্রোমিটার যন্ত্র এ ধরনের ক্যালোমেলের সাথে ব্যবহার করতে হয়।

ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার-এর বিভব Cl^- আয়ন-গাঢ়ত্ব নির্ভর। তাই বিভিন্ন ধরনের কাজে বিভিন্ন ক্যালোমেল ব্যবহার করা হয়। Cl^- এর গাঢ়ত্ব-এর ওপর নির্ভর করে ক্যালোমেল এর নাম ভিন্ন ভিন্ন হয়।

- (i) নর্ম্যাল ক্যালোমেল : যেখানে 1(N) গাঢ়ত্ব KCl ব্যবহৃত।
- (ii) ডেসি-নর্ম্যাল ক্যালোমেল : যেখানে 0.1(N) গাঢ়ত্ব KCl ব্যবহৃত।
- (iii) সম্পৃক্ত ক্যালোমেল : এখানে KCl এর সম্পৃক্ত দ্রবণ থাকে।

সূক্ষ্ম কাজে KCl গাঢ়ত্ব খুব কম নেওয়া হয়। সাধারণ কাজে সম্পৃক্ত ক্যালোমেল ব্যবহার করে। কারণ সম্পৃক্ত দ্রবণ চোখে দেখেই তৈরি করা যায়।

● সম্পৃক্ত ক্যালোমেল এর বিভব : 0.2415 ভোল্ট।

● Ag^+ , Hg^{+1} , Pb^{2+} প্রভৃতি ভারী ধাতব ক্যাটায়ন দ্রবণে এদের ক্লোরাইড অধঃক্ষিপ্ত হয় বলে এখানে ক্যালোমেল ব্যবহার করা যায় না।

গ্লাস-তড়িৎদ্বার — দ্রবণের pH নির্ণয়

বিভিন্ন রাসায়নিক, জৈব রাসায়নিক প্রক্রিয়ায় দ্রবণের pH জানা, তাকে স্থির মানে বজায় রাখা প্রয়োজন হয়। এ কারণে দ্রবণের pH নির্ণয়ের তাৎক্ষণিক পদ্ধতি আমাদের প্রয়োজন। কাঁচ তড়িৎদ্বার (Glass Electrode) এর ব্যবহার এ কাজে সাহায্য করে।

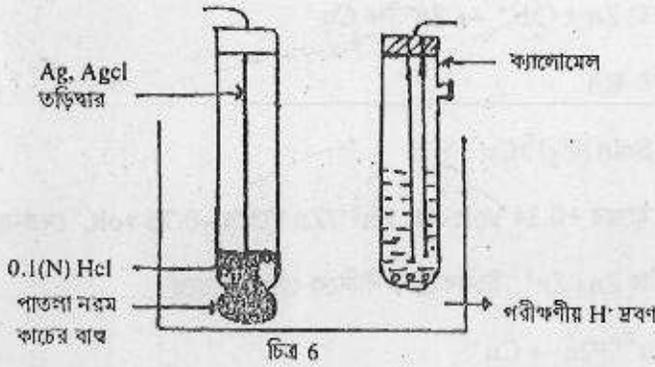
দুটি পৃথক pH এর দ্রবণকে যদি একটি ময়ল গলনাশক ও উচ্চ পরিবাহিতার কাচের পর্দার সাহায্যে পৃথক করা যায়, তবে দ্রবণ দুটির সাথে নরম কাঁচের H^+ -আয়ন বিনিময় ঘটে। এই আয়ন বিনিময়ের ফলে ঐ কাঁচ পর্দার দুপাশে একটি বিভব পার্থক্য তৈরি হয়। এই বিভব পার্থক্য-এর মান দ্রবণ দুটির pH এর পার্থক্য নির্ভর হয়। কাঁচ পর্দার এক পাশের দ্রবণের pH নির্দিষ্ট রেখে অপর দিকের দ্রবণের pH পরিবর্তন করলে, এই তড়িৎদ্বারটির বিভব

$$E_{\text{কাচ}} = E^{\circ}_{\text{কাচ}} + \frac{RT}{F} \log_c C_{H^+}$$

$$= E^{\circ}_{\text{কাচ}} - 0.0593(V)pH \quad (25^{\circ}C \text{ এ}) \dots \dots \dots (5)$$

সমীকরণ (5) হতে পাওয়া যাবে। $E^{\circ}_{\text{কাচ}}$ ঐ তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিভব ($C_{H^+} = 1$) এবং এর মান কাঁচটির ধর্ম, এবং নির্দিষ্ট pH-দ্রবণটির pH এর মান ও আনুষঙ্গিক ব্যবস্থাপনা নির্ভর। সমীকরণ (5) ব্যবহার করে $E^{\circ}_{\text{কাচ}}$ জানা থাকলে কোন দ্রবণে গ্যাস তড়িৎদ্বারটি ডুবিয়ে $E_{\text{কাচ}}$ মাপা হলে pH পাওয়া সম্ভব।

ব্যবস্থাপনা : একটি পাতলা নরম কাঁচের বাঁধ এর মধ্যে 0.1(N) HCl দ্রবণ নিয়ে তার মধ্যে একটি Ag, AgCl (S) তড়িৎদ্বার ডোবানো হয়। এটি বাঁধটিই কাঁচ তড়িৎদ্বার এর কাজ করে। একে পরীক্ষণীয় দ্রবণে ডুবিয়ে অপর একটি ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার (ঐ একই দ্রবণ ডুবিয়ে)-এর সাথে যুক্ত করে বিভব মাপা হয়।



চিত্র 6

এভাবে যে কোষটি তৈরি হল তা হল $Ag, AgCl(s)/0.1(N) HCl/$ কাচপর্দা। H^+ এর পরীক্ষণীয় দ্রবণ। ক্যালোমেল

$25^\circ C$ এ বিভবের সমীকরণ

$$E = E_{\text{ডান}} - E_{\text{বাম}} = (E_{\text{ক্যালোমেল}} - E_{\text{কাচ}}) + 0.0593 \text{pH} \dots (6)$$

অতএব E কে দ্রবণের পরিবর্তনশীল

pH এর সাপেক্ষে লেখচিত্রে স্থাপন করলে একটি সরলরেখা পাওয়া যাবে।

● একটি জানা pH এর দ্রবণে গ্রাস তড়িৎদ্বার ও ক্যালোমেল এর জোড়টিকে ডুবিয়ে দ্রবণের ক্ষেত্রে E র মান নির্ণয় করা হয়। এ থেকে $E_{\text{ক্যালোমেল}} - E_{\text{কাচ}}$ পাওয়া যাবে। এবার ঐ জোড়টিকে পরীক্ষণীয় দ্রবণে ডুবিয়ে E নির্ণয় করা হলে সমীকরণ (6) হতে pH গণনা করা যাবে।

● সাধারণভাবে বাজারে pH মিটার নামে ইলেকট্রোমিটার যন্ত্র কাচ ও ক্যালোমেল তড়িৎদ্বার জুড়ি সহ পাওয়া যায়। যন্ত্রটিকে pH এর ক্ষেত্রে করা আছে।

9D.6 অর্ধকোষ বিভব হতে তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের E.M.F. গণনা

এই গণনাতে নিচের বিষয়গুলি মনে রাখতে হবে :

- সেলটি এমন ভাবে লিখতে হবে যাতে ডান-তড়িৎদ্বারে বিজারণ ক্রিয়া এবং বা-তড়িৎদ্বারে জারণ ক্রিয়া ঘটে। ডান তড়িৎদ্বারটি (+) এবং বা দিকের তড়িৎদ্বারটি (-) চিহ্ন দ্বারা সূচিত হবে।
- যে জারণ-বিজারণ যুগ্মের বিজারণ বিভব বেশি সেই যুগ্মটি ডানদিকে থাকবে।
- প্রতিটি অর্ধকোষের বিক্রিয়া বিজারণ ক্রিয়া হিসাবে লিখতে হবে : $[OX] + ne \rightleftharpoons [Red]$ যদিও বাঁদিকের অর্ধকোষে জারণ ক্রিয়া হয়।
- প্রতিটি অর্ধকোষের বিভবের মান নার্নস্টের সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করতে হবে : অর্থাৎ

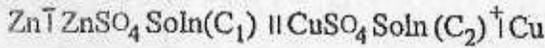
$$E = E^\circ + \frac{.059}{n} \log_{10} \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

- সর্বশেষ $E = E_{\text{ডান}}^R - E_{\text{বাম}}^R$ সমীকরণ প্রয়োগ করে তড়িৎ রাসায়নিক কোষটির (সেলটির) E.M.F. গণনা করতে হবে।

উদাহরণ : (১) ড্যানিয়েল সেল (Daniell Cell)

(ক) সেলটির মোট রাসায়নিক বিক্রিয়া $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{++} + Cu$

(খ) এই সেলটির প্রকাশ করার রীতি হবে



এখানে বিজারণ বিভব : Cu^{2+}/Cu যুগ্মের $+0.34$ Volt এবং Zn^{2+}/Zn যুগ্মের -0.76 volt. সেজন্য

$Cu | Cu^{++}$ ইলেকট্রোড ডানদিকে এবং $Zn | Zn^{++}$ ইলেকট্রোড বাঁদিকে লেখা হয়েছে।

(গ) ডানদিকের বিজারণ ক্রিয়া : $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$

এবং বাঁদিকের বিক্রিয়ার বিজারণ ক্রিয়া হিসাবে লিখলে : $Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn$, যদিও বাঁদিকে বিক্রিয়া হবে জারণ ক্রিয়া, অর্থাৎ $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e$

(ঘ) নার্নস্টের সমীকরণ সাহায্যে : $E_{ডান}^R = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Cu}}$

$$= 0.34 + 0.295 \log C_{Cu^{2+}} [C_{Cu} \approx 1].$$

এবং $E_{বাম}^R = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{C_{Zn^{2+}}}{C_{Zn}} = -0.76 + 0.295 \log C_{Zn^{2+}} [C_{Zn} \approx 1].$

(ঙ) সূত্রাং ডানিয়েল সেলের E.M.F. = $E_{ডান}^R - E_{বাম}^R = \{0.34 - [-0.76]\} + 0.295 \log \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}$

$$= 1.1 + 0.295 \log_{10} \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}$$

যদি $C_{Cu^{2+}} = C_{Zn^{2+}} = 1$ হয়, তাহলে সেলের প্রমাণ E.M.F. (E^0) = 1.1 volt

একটি প্রমাণ সেল দুটি প্রমাণ অর্ধকোষ দিয়ে গঠিত, যেখানে প্রতিটি পদার্থ তাদের প্রমাণ গাঢ়ত্ব দশায় থাকে, অর্থাৎ তাদের গাঢ়ত্ব একক মান বিশিষ্ট হয়।

সূত্রাং E_{cell}^0 (সেলের প্রমাণ E.M.F.) $E_{ডান}^{0(R)} - E_{বাম}^{0(R)}$ ।

ব্যবহার : আমরা এখানে বিভবের ব্যবহার কিছু প্রমোক্তর আকারে আলোচনা করব :

প্রশ্ন ১। (i) Cu^{++} এর সাথে H_2 (ii) Cu এর সাথে H_2 (iii) Cu^{2++} এর সাথে H^+ (iv) Cu এর সাথে H^+ এই চারটি বিক্রিয়ার কোনটি সম্ভব?

উত্তর : Cu^{2+}/Cu যুগ্মের বিভব +0.34 ভোল্ট; H^+/H_2 এর বিভব ভোল্ট। তাই এই দুটি যুগ্মের সম্ভাব্য বিক্রিয়ায় কপার বিজারিত হবে এবং হাইড্রোজেন জারিত হবে।

(i) এখানে Cu^{2+} বিজারিত হয়ে Cu এবং H_2 জারিত হয়ে H^+ হবে।



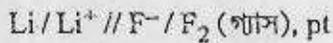
(ii) এখানে Cu ও H_2 দুটিই বিজারিত অবস্থায়, কপার আগে থেকেই বিজারিত অবস্থায় বলে কোন বিক্রিয়া হবে না।

(iii) এখানে Cu^{2+} বিজারিত হয়ে Cu হতে পারে কিন্তু H^+ আগে থেকেই জারিত অবস্থায় থাকায় কোন বিক্রিয়া হবে না। এছাড়াও এখানে Cu^+ এবং H^+ দুটিই জারিত অবস্থায় থাকায় কোন বিক্রিয়া হবে না।

(iv) এখানে Cu তার বিজারিত অবস্থাতে-ই আছে, হাইড্রোজেন আছে তার জারিত অবস্থাতে-ই। তাই কোন বিক্রিয়া সম্ভব নয়।

প্রশ্ন ২। Li/Li^+ এবং F_2/F^- যুগ্ম দুটি ব্যবহার করে একটি তড়িৎ রাসায়নিক কোষ গঠন করলে তার বিভব কত হবে? কোনটির কোন অর্ধকোষে কি বিক্রিয়া হবে?

উত্তর : Li/Li^+ এর বিভব 3.05 ভোল্ট, F_2/F^- এর বিভব 2.87 ভোল্ট। এখানে F_2/F^- কে ধনাত্মক তথা বিজারণ অর্ধকোষ এবং Li/Li^+ কে ঋণাত্মক তথা জারণ অর্ধ কোষ হিসাবে ব্যবহার করে নীচের কোষটি গঠন করা যাবে।



এই কোষের বিভব হবে $E_{\text{ডান}} - E_{\text{বাম}}$ অর্থাৎ $2.87 - (-3.05) = 5.93$ ভোল্ট।

ডান (বিজারণ) অর্ধকোষ $\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$ বিক্রিয়া হবে

বাম (জারণ) অর্ধকোষ $\text{Li} - \text{e}^- = \text{Li}^+$ বিক্রিয়া হবে।

প্রশ্ন ৩। Pb ধাতু অ্যাসিডের সাথে বিক্রিয়ায় কেন H_2 দেয় না?

উত্তর : Pb^{2+}/Pb যুগ্মের বিভব -0.13 ভোল্ট। তাই Pb এর কোন অ্যাসিডের সাথে (H^+ আছে এমন দ্রবণে) বিক্রিয়া করে H^+ কে বিজারিত করার এবং নিজে Pb^{2+} তে জারিত হবার ক্ষমতা আছে। অর্থাৎ



বিক্রিয়া সম্পন্ন হয় উচিত।

কিন্তু সাধারণ অ্যাসিডের প্রায় সব কটির অ্যানায়নের সাথে Pb এর লবণ জলে অদ্রব্য। PbSO_4 (H_2SO_4 সাথে); PbCl_2 (HCl এর সাথে) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (CH_3COOH এর সাথে) সবই অদ্রব্য। তাই

প্রাথমিক বিক্রিয়ার সাথে সাথে Pb এর ওপর এই অদ্রাব্য লবণের আচ্ছন্ন পড়ে, যা অ্যাসিডের সাথে Pb এর সংযোগ নষ্ট করে। H₂ উৎপাদন বন্ধ হয়ে যায়।

একমাত্র Pb(NO₃)₂ [HNO₃ এর লবণ] জলে দ্রাব্য। কিছু HNO₃ তীব্র জারক অ্যাসিড হওয়ায় H₂ দেয় না।

সব মিলিয়ে Pb ধাতুকে H₂ উৎপাদনে ব্যবহার করা চলে না।

প্রশ্ন ৪। K₂Cr₂O₇ বা KMnO₄ এর বিক্রিয়াকে Cr₂O₇²⁻ বা MnO₄⁻ এর বিক্রিয়া হিসেবে ভাবা হয় কেন?

উত্তর : K₂Cr₂O₇ বা KMnO₄ দুটি লবণ। জলীয় দ্রবণে K⁺ ও Cr₂O₇²⁻ বা K⁺ ও MnO₄⁻ হিসাবে থাকে। K/K⁺ এর বিভব -2.93 ভোল্ট, এটি অতি উচ্চমানের কিছু ঋণাত্মক। পটাশিয়াম তাই জারিত অবস্থায় (K⁺ অবস্থায়) থাকা পছন্দ করে এবং কোন ভাবেই প্রায় বিজারিত হতে চায় না অর্থাৎ K⁺ এর কোন পরিবর্তন সহজ সাধ্য নয়। তাই K₂Cr₂O₇ বা KMnO₄ বিক্রিয়া সত্যিকারের Cr₂O₇²⁻ বা MnO₄⁻ এর বিক্রিয়া।

9D.7 জারণ-বিজারণ বিভব(Redox Potential) এবং তড়িৎদ্বার (তথা অর্ধকোষ) বিভব (Electrode Potential) এর ব্যবহার

● নিচে কিছু গুরুত্বপূর্ণ নিয়মিত ব্যবহৃত জারণ-বিজারণ যুগ্মের বিজারণ বিভব দেওয়া হল :

| যুগ্ম | বিভব (ভোল্ট) | সারণী | |
|--|--------------|----------------------|-------|
| F ₂ /F ⁻ | 2.87 | Pb ²⁺ /Pb | -0.13 |
| Au ³⁺ /Au | 1.52 | Su ²⁺ /Su | -0.13 |
| MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ | 1.51 | Fe ²⁺ /Fe | -0.44 |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺ | 1.33 | Zu ²⁺ /Zn | -0.76 |
| Cl ₂ /Cl ⁻ | 1.36 | Mn ²⁺ /Mn | -1.18 |
| Br/Br ⁻ | 1.09 | Al ³⁺ /Al | -1.66 |
| Ag ⁺ /Ag | 0.80 | Mg ²⁺ /Mg | -2.38 |
| Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | 0.77 | Na ⁺ /Na | -2.71 |
| I ₂ /I ⁻ | 0.54 | Ca ²⁺ /Ca | -2.76 |
| Cu ²⁺ /Cu | 0.34 | K ⁺ /K | -2.93 |
| Cu ²⁺ /Cu ⁺ | 0.16 | Rb ⁺ /Rb | -2.98 |
| | | Li ⁺ /Li | -3.05 |

H⁺/H₂ 0.0 প্রমাণ মান

● সূত্র : Wikipedia : the free Encyclopedia
[http://en.wikipedia.org/wiki/standard-electrode-potential-\(data-page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/standard-electrode-potential-(data-page))

9D.8 বিভব পরিবর্তন ভিত্তিক টাইট্রেশান (Potentiometric T

পরিবাহিতা নির্ভর টাইট্রেশান আলোচনার সময় আমরা পরিবাহিতার পরিব
আলোচনা করেছি। একইভাবে বিভব পরিবর্তনের মাত্রা পরিবর্তন কাজে লাগিয়ে টাইটে
জারণ-বিজারণ প্রক্রিয়া এতে ভাল সাজা দিলেও অ্যাসিড-স্ফার টাইট্রেশানও এ পদ্ধতি

(ক) জারণ বিজারণ ক্রিয়া : নমুনাঃ আয়রন-ডাইক্লোমেট বিক্রিয়া। গৃহীত লবণ
অ্যামোনিয়াম সালফেট) ও পটাশিয়াম ডাইক্লোমেট।

ব্যবস্থাপনা : একটি বিকারে মোরলবণ (Fe^{2+} লবণ) এর দ্রবণ নিয়ে তার ম
তড়িদ্বার ও একটি ক্যালোমেল তড়িদ্বার ডুবিয়ে তাদের মধ্যে বিভব মাপার যন্ত্র সংযোগ
মাইক্রোব্যাট হতে ফেঁটা ফেঁটা করে প্রমাণ ডাইক্লোমেট দ্রবণ যোগ করা হবে এবং বিভব

তত্ত্ব : শুরুতে দ্রবণে শুধু Fe^{2+} আছে। এক ফেঁটা $K_2Cr_2O_7$ যোগ করা মাত্র তাতে এ
তে পরিণত হবে। ফলে $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ যুগ্ম ক্রিয়া করে। এই অর্ধকোষ বিভব

$$E = 0.77 + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{C_{Fe^{3+}}}{C_{Fe^{2+}}} \quad (\text{ভোল্ট})$$

সমীকরণ (2) হতে পাওয়া যায়। এবার
মাণে $K_2Cr_2O_7$ যোগ করা হবে; Fe^{3+} র পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে, $C_{Fe^{2+}}$ সেই হারে কমবে। এই

কোষের বিভব E কে পরিবর্তিত করবে। কিন্তু যেহেতু পরিবর্তনটি লগ-ভিত্তিক এবং $12.303RT$
গুণ করা হয়েছে তাই খুব সামান্য মাত্রায় E পরিবর্তিত (বৃদ্ধি) হবে। চিত্র 6(a) এ নীচের হলুদ ত
ন দেখানো হয়েছে।

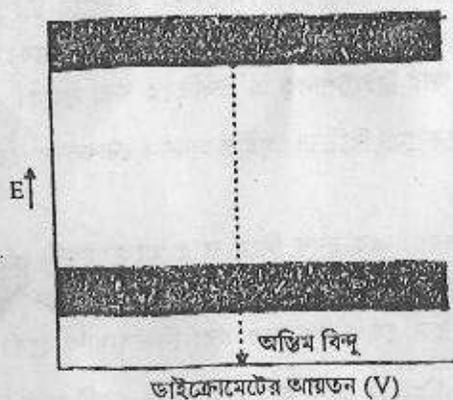
ক্রিয়ার অন্তিম বিন্দুতে কোন Fe^{2+} নেই, শুধু Fe^{3+} আছে আবার অন্য জারণ-বিজারণ যুগ্ম
যুগ্ম করা হয়েছে তাই খুব সামান্য মাত্রায় E পরিবর্তিত (বৃদ্ধি) হবে। চিত্র 6(a) এ নীচের হলুদ ত
ন দেখানো হয়েছে।

ক্রিয়ার অন্তিম বিন্দুতে কোন Fe^{2+} নেই, শুধু Fe^{3+} আছে আবার অন্য জারণ-বিজারণ যুগ্ম
যুগ্ম করা হয়েছে তাই খুব সামান্য মাত্রায় E পরিবর্তিত (বৃদ্ধি) হবে। চিত্র 6(a) এ নীচের হলুদ ত
ন দেখানো হয়েছে।

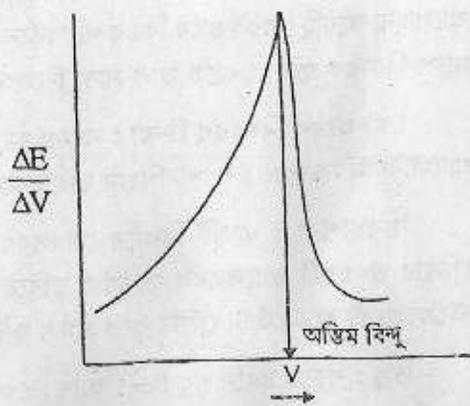
ক্রিয়ার অন্তিম বিন্দুতে কোন Fe^{2+} নেই, শুধু Fe^{3+} আছে আবার অন্য জারণ-বিজারণ যুগ্ম
যুগ্ম করা হয়েছে তাই খুব সামান্য মাত্রায় E পরিবর্তিত (বৃদ্ধি) হবে। চিত্র 6(a) এ নীচের হলুদ ত
ন দেখানো হয়েছে।

ক্রিয়ার অন্তিম বিন্দুতে কোন Fe^{2+} নেই, শুধু Fe^{3+} আছে আবার অন্য জারণ-বিজারণ যুগ্ম
যুগ্ম করা হয়েছে তাই খুব সামান্য মাত্রায় E পরিবর্তিত (বৃদ্ধি) হবে। চিত্র 6(a) এ নীচের হলুদ ত
ন দেখানো হয়েছে।

অন্তিম বিন্দুতে (এ $(\frac{\Delta E}{\Delta V})$ এর মান সর্বাধিক হয়, $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ কে আয়তনের সাপেক্ষে লেখতে স্থাপন করে তার শীর্ষবিন্দু নির্ণয় করেও অন্তিম বিন্দু নির্ণয় করা যায়। (চিত্র 6(b))



চিত্র (6a)



চিত্র (6b)

একই ভাবে মোর লবণের সাথে KMnO_4 এর বিক্রিয়াকে ব্যবহার করে অন্তিম বিন্দু নির্ণয় করে কোন দ্রবণে Fe^{2+} এর পরিমাণ নির্ণয় করা যাবে।

9D.9 অনুশীলনী :

১। সংক্ষিপ্ত টীকা লিখুন :

(ক) ক্যালোমেল ইলেকট্রোড (খ) অর্ধকোষ বিভব (গ) গ্লাস-তড়িৎদ্বার

২। “প্রমাণ সেল” বলতে কি বোঝায়? একটি প্রমাণ সেলের বিবরণ দিন।

৩। উদাহরণ সহ পোটেনশিয়োমেট্রিক (বিভব পরিবর্তন ভিত্তিক) টাইট্রেশনের বর্ণনা লিখুন।

৪। Pb ধাতু অ্যাসিডের সঙ্গে বিক্রিয়ায় কেন H_2 দেয় না?

৫। দ্রবণের pH নির্ণয়ের জন্য e.m.f. পদ্ধতিটি কি ভাবে ব্যবহার করা হয় বুঝিয়ে দিন।

৬। 0.1 মোলার AgNO_3 দ্রবণে Ag তড়িৎদ্বার ও 0.2 মোলার ZnSO_4 দ্রবণে Zn তড়িৎদ্বার নিমজ্জিত করে উহাদের যুক্ত করলে যে কোষ বা সেল উৎপন্ন হয়, 25°C তাপমাত্রায় সেই সেলটির E.M.F. গণনা করুন।

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0.762 \text{ Volt}, E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = +0.798 \text{ Volt}$$

[কোষটির সংকেত হবে $-Zn | ZnSO_4 (c=0.2M) || AgNO_3 (C=0.1M) | Ag$]

$$E_R = E_R^0 + .0295 \log (0.1)^2 = .798 + .0295 \log (.01)$$

$$E_L = E_L^0 + .0295 \log (0.2) = -.762 + .0295 \log (0.2)$$

$$\therefore E_{cell} = E_R - E_L = 1.560 - .0295 \log \frac{0.2}{0.01}$$

$$= 1.560 - .038$$

$$= 1.522 \text{ ভোল্ট}]$$

৭। প্রমাণ হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের চিত্র সহ বর্ণনা করুন।

একক 10 □ রাসায়নিক বন্ধনী ও গঠন আকৃতি (Chemical bonding and structure)

গঠন

10.1 প্রস্তাবনা

10.2 উদ্দেশ্য

10.3 রাসায়নিক বন্ধনী

10.3.1 ইলেকট্রনীয় মতবাদ

10.3.2 রাসায়নিক বন্ধনীর শ্রেণী বিভাগ

10.4 তড়িৎ যোজ্যতা এবং আয়নীয় বন্ধন

10.4.1 আয়নীয় বন্ধনের শর্ত

10.4.2 আয়নীয় যৌগের গঠন

10.4.3 আয়নীয় ব্যাসার্ধের অনুপাত সূত্র

10.4.4 ব্যাসার্ধের অনুপাত গণনা

10.4.5 ব্যাসার্ধ-অনুপাত সূত্রের সমীকরণ

10.5 জালকশক্তি ও বর্ণল্যাভে সমীকরণ

10.5.1 জালকশক্তি

10.5.2 বর্ণ-ল্যাভে সমীকরণ

10.6 বর্ণ হেবার চক্র

10.7 আয়নের বিকৃতি ও ফ্যাজানের সূত্র

10.8 সমযোজী বন্ধনী ও অসমযোজী বন্ধনী

10.8.1 সমযোজী বন্ধন

10.8.2 অসমযোজী বন্ধন

10.9 সময়োজ্জী বন্ধনের আধুনিক মতবাদ

10.9.1 ইলেকট্রন জোড়তত্ত্ব

10.9.2 পরমাণুর কক্ষক বা অরবিটাল ও তার আকৃতি (Shape)

10.9.3 যোজ্যতা বন্ধনতত্ত্ব

10.9.4 পাউলিং এর সংকরায়নতত্ত্ব

10.10 যোজ্যতা কক্ষের আন্তঃ ইলেকট্রন জোড় বিকর্ষণ ও যৌগের গঠনশৈলীর ব্যাখ্যা

10.11 একযোগে সংকরায়ন ও VSEPR তত্ত্ব

10.12 হাইড্রোজেন বন্ধনী

10.12.1 হাইড্রোজেন বন্ধন গঠনের শর্ত

10.12.2 যৌগের ধর্মের উপর হাইড্রোজেন বন্ধনীর প্রভাব

10.13 ধাতব বন্ধন

10.14 অনুগুলির মধ্যে বিভিন্ন ধরনের আকর্ষণ বল বা ভ্যান্ডারওয়াল বল

10.15 সারাংশ

10.16 সর্বশেষ প্রস্তাবনী

10.17 উত্তরমালা

10.17.1 অনুশীলনী

10.17.2 সর্বশেষ প্রস্তাবনী

10 কক : রাসায়নিক বন্ধনী এবং গঠন আকৃতি (Chemical bonding and Structure)

10.1 প্রস্তাবনা

রাসায়নিক বন্ধনী বা যোজ্যতা রসায়ন বিদ্যার একটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ বিষয়। যখন দুটি পরমাণু কোন যণুতে বা আয়নীয় জোটে একত্রে যুক্ত অবস্থায় থাকে তখন স্বভাবতই ওদের মধ্যে কোনরূপ আকর্ষণ বলক্রিয়া করে যার ফলে জোটবন্ধ অবস্থায় পরমাণু দুটি বা অণুটি বা আয়নীয় জোটটি বিশেষভাবে সুস্থিত হয়। এই বলকে আমরা সাধারণভাবে রাসায়নিক বন্ধন বা বন্ধনী বলে থাকি।

বিজ্ঞানী লিউইস (Lewis) এবং কোসেল (Kossel) সর্বপ্রথম আলাদাভাবে রাসায়নিক বন্ধনীর ইলেকট্রনীয় মতবাদ বা তত্ত্ব দেন। এই তত্ত্ব অনুযায়ী রাসায়নিক সংযোগের সময় বিক্রিয়ক পরমাণুর বহিঃস্থ কক্ষের ইলেকট্রনের পূর্ণবিন্যাস হয়। প্রতিটি পরমাণু স্থিতি ইলেকট্রন বিন্যাস অর্থাৎ নিকটবর্তী স্থিতি মৌল নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রন বিন্যাস লাভ করে। এর একটি উপায় হল ইলেকট্রন জোড় গঠন এবং সেই সঙ্গে ইলেকট্রন জোড়ের আদান প্রদানের মাধ্যমে যোজ্যতার সৃষ্টি। ইহাকে সমযোজী বন্ধনী বলে। বন্ধন জোড়টি সমযোজী পরমাণু দুটির মধ্যে সীমাবদ্ধ (localised) থাকে এবং দিক নির্দেশী হয় (directional)। সমযোজী বন্ধনীর এরূপ দিকনির্দেশী ধর্মের জন্য বহু পরমাণুক অণুগুলি বিভিন্ন আকৃতির হয়। কেন্দ্রীয় পরমাণুর বহিঃস্থ কক্ষের বন্ধনজোড় ও নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়গুলির মধ্যে ক্রিয়াশীল বিকর্ষণের মাধ্যমে অণুর আকৃতি নির্ণীত হয়। অসমযোজী বন্ধনীর (Co-ordinate bond) ক্ষেত্রেও ইলেকট্রন জোড় আদান প্রদান হয়, কিন্তু সেক্ষেত্রে একটি দাতা পরমাণু ইলেকট্রন জোড়দান করে এবং গ্রহীতা পরমাণুটি ইলেকট্রন জোড় গ্রহণ করে। আকর্ষণ বল কিন্তু তড়িৎ নিরপেক্ষ হয়। আবার যখন দুটি অত্যন্ত ভিন্ন ধর্মী মৌলের পরমাণু যেমন তীব্র পরাতড়িৎধর্মী ক্ষার ধাতুর পরমাণু, তীব্র তড়িৎ ঋণাত্মক মৌল যেমন হ্যালোজেনের সঙ্গে যুক্ত হয় তখন তীব্র পরাতড়িৎধর্মী মৌলের পরমাণুর বহিঃস্থ কক্ষের ইলেকট্রন তীব্রতড়িৎ ঋণাত্মক মৌলের পরমাণুর বহিঃস্থ কক্ষে স্থানান্তরিত হয়, ফলে পরাতড়িৎ ধর্মী মৌলের পরমাণুটি ধনাত্মক আধান এবং অপরা তড়িৎধর্মী মৌলের পরমাণুটি অপরা তড়িৎ আধান প্রাপ্ত হয়। উহারা পরস্পরের সঙ্গে স্থির তড়িৎ আকর্ষণ বল দ্বারা যুক্ত হয়। উভয় আয়নই এইভাবে নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় গ্যাসের কাঠামো লাভ করে এবং স্থিতি হয়। প্রকৃতপক্ষে কোন আয়নীয় যৌগে ঋতন্ত্র অণুর সৃষ্টি হয় না। কেলাসে আয়নগুলি জালিকাকারে সুসজ্জিত থাকে। এই এককে ইলেকট্রনীয় তত্ত্বের আলোকে, তড়িৎযোজী যৌগ ও সমযোজী যৌগের বিভিন্ন ধর্ম, সমযোজী যৌগের গঠন ইত্যাদি বিষয়ে আলোচনা করব। একটা কথা মনে রাখা দরকার যে একশ শতাংশ তড়িৎযোজী যৌগ দুর্লভ। ক্যাটায়ন দ্বারা অ্যানায়নের বিকৃতির ফলে আয়নীয় যৌগে সমযোজী চরিত্রের সৃষ্টি হয়।

আবার সমযোজ্যতার ক্ষেত্রে আবদ্ধ পরমাণু দুটির মধ্যে তড়িৎ ঋণাত্মকতার তফাৎ থাকলে ইলেকট্রন জোড়ের সমবন্টন সম্ভব হয় না এবং বন্ধনী ধ্রুবীয় হয়। এই এককে বিভিন্ন তড়িৎযোজী যৌগে কিভাবে সমযোজী চরিত্রের সৃষ্টি হয় আবার সমযোজী যৌগ কিভাবে ধ্রুবীয় হয় এবং উহাদের ধর্ম ইহাতে কিভাবে পরিবর্তিত হয় তাহা ইলেকট্রনীয় তত্ত্বের আলোকে আলোচনা করা হবে।

উপরের দুটি প্রধান বন্ধনী ছাড়াও কয়েকটি নির্দিষ্ট ধরনের বন্ধনী বিভিন্ন যৌগে দেখা যায় যার যৌথের ধর্মকে বিশেষভাবে প্রভাবিত করে। এগুলি হল : হাইড্রোজেন বন্ধনী, বিভিন্ন ভ্যান্ডার ওয়ালস বন্ধনী, ধাতুগুলির ক্ষেত্রে ধাতব বন্ধনী বিশেষ উল্লেখযোগ্য।

10.2 উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করে আপনি যে বিষয়গুলি জানতে পারবেন তা হল :

- ইলেকট্রনীয় তত্ত্বের আলোকে রাসায়নিক বন্ধনের সৃষ্টি ও তার প্রকৃতি।

- আয়নীয় বন্ধনের শর্ত, আয়নীয় যৌগের আয়ন-ব্যাসার্ধের অনুপাত সূত্র ও ইহার ব্যবহার।
- জালকশক্তি, বর্ণল্যাভে সমীকরণ ও বর্ণ হেবার চক্র এবং তার প্রয়োগ।
- আয়নীয় যৌগে সমযোজী চরিত্রের সৃষ্টি, আয়ন বিকৃতি ও ফ্যাজানের সূত্র।
- সমযোজী ও অসমযোজী বন্ধন, বহিঃস্থকক্ষের ইলেকট্রন জোড়ের বিকর্ষণ তত্ত্ব ও সঙ্করায়ণ তত্ত্ব দ্বারা সমযোজী যৌগের গঠনের ব্যাখ্যা।
- সমযোজী বন্ধনের আধুনিক তত্ত্ব, σ -এবং π -বন্ধন
- হাইড্রোজেন বন্ধন ও যৌগের ধর্মের উপর উহার প্রভাব।
- ধাতব বন্ধন ও ধাতব বন্ধনের পটি তত্ত্ব।
- অণু মধ্যে বিভিন্ন ধরনের দুর্বল আকর্ষণ যাদের ভ্যান্ডার ওয়ালস্ বন্ধন বলে।

10.3 রাসায়নিক বন্ধনী

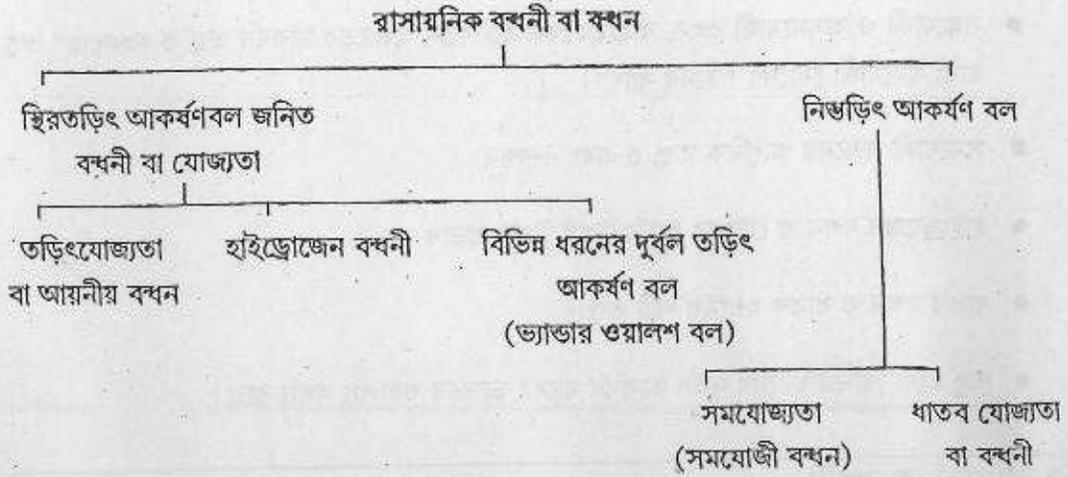
10.3.1 ইলেকট্রনীয় মতবাদ

পরমাণুগুলি যুক্ত হয়ে একটি অণু বা আয়নীয় জোট তখনই তৈরী করে যখন তা সুস্থিত হয় এবং উৎপন্ন অণু বা আয়নীয় জোটের অন্তর্নিহিত শক্তি, উপাদান পরমাণু সমূহের অন্তর্নিহিত শক্তির, সমষ্টি অপেক্ষা কম হয়। দেখা গেছে যে সুস্থিত যৌগ উৎপাদনে শক্তির অবনমন মোল প্রতি 10 কিলো ক্যালরির বেশি হয়। অর্থাৎ তখনই রাসায়নিক বন্ধনীর সৃষ্টি হয়।

নিষ্ক্রিয় গ্যাস যেমন হিলিয়াম, নিয়ন, আর্গন, ক্রিপ্টন ও ব্যাডন প্রভৃতি মৌলগুলি সাধারণ ভাবে নিষ্ক্রিয় প্রকৃতির এরা এক পরমানুক অণু। এর কারণ এদের অন্তর্নিহিত শক্তি অনেক কম। অন্য মৌলের পরমাণুর সঙ্গে যৌগ গঠিত হলে বিশেষ বিশেষ যৌগবাদের (যেমন জেনন ফ্লুরাইড) উৎপন্ন যৌগের অন্তর্নিহিত শক্তি মৌল অবস্থায় অন্তর্নিহিত শক্তি থেকে আর কম হয় না। এদের বহিঃস্থ কক্ষে আটটি করে ইলেকট্রন থাকে, s^2p^6 (হিলিয়ামের দুটি অর্থাৎ $1s^2$ ইলেকট্রন বিন্যাস) ইহাকে অষ্টক ইলেকট্রনীয় বিন্যাস বলে (Octet electronic configuration)। মনে করা হয় নিষ্ক্রিয় গ্যাস গুলির বহিঃস্থ কক্ষের এরূপ ইলেকট্রন বিন্যাসের জন্যই এরা সুস্থিত। অতএব মৌলের পরমাণুগুলি যখন বিক্রিয়া করে তখন তাদের বহিঃস্থ কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাসের পুনর্বিন্যাস হয় এবং এই পুনর্বিন্যাস এরূপভাবে হয় যাতে প্রত্যেকেই নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রনীয় পরিকাঠামো পায়। এরফলেই রাসায়নিক বন্ধনীর সৃষ্টি হয়।

10.3.2 রাসায়নিক বন্ধনের শ্রেণী বিভাগ (Types of Chemical bonds)

পরমাণুপুঞ্জ বা অণু অথবা আয়নীয় জোটে আকর্ষণ বলের প্রকৃতি অনুসারে রাসায়নিক বন্ধনকে প্রধানত কয়েকটি ভাগে ভাগ করা যেতে পারে। এগুলি হল —



অতএব সাধারণভাবে রাসায়নিক বন্ধন তিন ভাগে ভাগ করা হয় এবং তা নির্ভর করে বিক্রিয়ক পরমাণুর তড়িৎ ঋণাত্মক বা তড়িৎ ঋণাত্মক ধর্মের উপর।

- (1) তড়িৎ ঋণাত্মক মৌল + তড়িৎ ঋণাত্মক মৌল = আয়নীয় বন্ধন
- (2) তড়িৎ ঋণাত্মক মৌল + তড়িৎ ঋণাত্মক মৌল = সমযোজী বন্ধন
- (3) তড়িৎ ঋণাত্মক মৌল + তড়িৎ ধনাত্মক মৌল = ধাতব বন্ধন (Metallic bond)

এছাড়া হাইড্রোজেন বন্ধন (Hydrogen bond), ভ্যানডার ওয়ালস্ বল (Vand der Waal's force) প্রকৃতি দুর্বল প্রকৃতির বন্ধনীগুলি অণুগুলির মধ্যে দেখা যায়। অনেকসময় ওরা এককভাবে কাজ করেন। একাধিক শ্রেণীর বন্ধন একইসঙ্গে কাজ করে অণুর ধর্মকে প্রভাবিত করে।

10.4 তড়িৎ যোজ্যতা এবং আয়নীয় বন্ধন (Electrovalency and ionic bond)

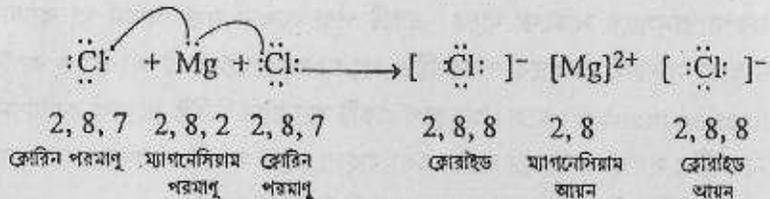
সাধারণত ক্ষার ধাতু ও মৃত্তিকা ধাতুর হ্যালাইড ও অক্সাইড যৌগে এই ধরনের বন্ধন দেখা যায়। এই বন্ধনে তীব্র তড়িৎ ধনাত্মক মৌলের পরমাণুর সর্ববহিঃস্থ কক্ষের এক বা একাধিক ইলেকট্রন অন্য একটি তীব্র তড়িৎ ঋণাত্মক মৌলের সর্ববহিঃস্থ কক্ষে স্থানান্তরিত হয়। ফলে প্রথমোক্ত পরমাণুটি সর্ববহিঃস্থকক্ষে স্থানান্তরিত হয়। ফলে প্রথমোক্ত পরমাণুটি পরা আধান এবং দ্বিতীয় পরমাণুটি অপরা আধান প্রাপ্ত হয় অর্থাৎ যথাক্রমে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়ন। উভয় আয়নই নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রন বিন্যাস লাভ করে সুস্থিত হয়। এই

বিপরীত আয়নগুলি পরস্পর পরস্পরকে স্থির তড়িৎ আকর্ষণ বল বা কুলম্বীয় বল দ্বারা আকর্ষণ করে এবং আয়নীয় বন্ধনের মাধ্যমে আয়নীয় যৌগ উৎপন্ন হয়। উদাহরণ হিসাবে তড়িৎ যোজ্য যৌগ সোডিয়াম ক্লোরাইডের তৈরি হওয়ার প্রক্রিয়াটি আলোচনা করা হল। সোডিয়াম এর ইলেকট্রন বিন্যাস হল $[\text{Ne}]3s^1$ এবং ক্লোরিনের বিন্যাস হল $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ । সোডিয়ামের সর্ববহিঃস্থ কক্ষে নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় গ্যাস অপেক্ষা একটি ইলেকট্রন বেশি আছে। ইহা আকারে বড় ও তীব্র পরাতড়িৎ ধর্মী। ফলে সহজেই ইলেকট্রন ত্যাগ করে Na^+ উৎপন্ন করে যার ইলেকট্রন বিন্যাস নিষ্ক্রিয় গ্যাস নিয়নের মত হয়। অপর দিকে তীব্রতড়িৎ ঋণাত্মক ক্লোরিনের নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় গ্যাস আরগন থেকে একটি ইলেকট্রন কম আছে। ইহার ইলেকট্রন আসক্তি তীব্র ফলে ক্লোরিন পরমাণুটি একটি ইলেকট্রন গ্রহণ করে Cl^- আয়ন উৎপন্ন করে যার ইলেকট্রন বিন্যাস আরগনের মত হয় $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6]$ । এই দুটি বিপরীত ধর্মী আয়ন কুলম্বীয় বলে NaCl কেলাস জালকে আবদ্ধ থাকে। এই প্রক্রিয়াটিকে ইলেকট্রন বিন্দুর সাহায্যে নিম্নরূপে দেখান যায় (যাকে লুইস ইলেকট্রন ডট চিত্র বলে)। প্রথম সোডিয়াম ও ক্লোরিন থেকে Na^+Cl^- তৈরী হওয়ার প্রক্রিয়াটি শক্তি মাত্রায় সহজ (energetically favourable) হওয়ার জন্য তাড়াতাড়ি তৈরি হয়। এ বিষয়ে বর্ণ-হেবার চক্র আলোচনা করা হয়েছে।



ম্যাগনেসিয়াম ক্লোরাইডের (MgCl_2) তৈরী হওয়া একইভাবে ব্যাখ্যা করা যায়। চিত্রে ইহা দেখান হল—

এখানে মনে রাখবেন একই মৌলের একাধিক আয়নীয় বা তড়িৎযোজ্যতা থাকতে পারে। সম্বিগত মৌলগুলির ক্ষেত্রে ইহা বিশেষ ভাবে প্রযোজ্য। যেমন ফেরাস ক্লোরাইড এবং ফেরিক সালফেট। আয়নগুলি যথাক্রমে Fe^{2+} এবং Fe^{3+} নিষ্ক্রিয় গ্যাসের মৌলের মত ইলেকট্রন বিন্যাস লাভ করে না।



অনুশীলনী - 1

(ক) আয়নীয় যৌগ CaCl_2 এর তৈরী হওয়ার প্রক্রিয়াটি আলোচনা করুন।

(খ) রাসায়নিক বন্ধনের ইলেকট্রনীয় তত্ত্বটি লিখুন।

10.4.1 আয়নীয় বন্ধনের শর্ত :

আয়নীয় বা তড়িৎযোজ্য যৌগগুলি পরীক্ষা করে আয়নীয় যৌগ গঠনে নিচের শর্তগুলি দেওয়া যায়।

(1) ক্যাটায়ন সৃষ্টিকারী পরমাণুটি আকারে বড় এবং উহার আয়নীয় বিভব (Ionisation potential) কম হওয়া প্রয়োজন।

(2) অ্যানায়ন সৃষ্টিকারী পরমাণুটি আকারে ছোট হবে। উহার ইলেকট্রন আসক্তির মান বেশি হলে তা আয়ন গঠনের ক্ষেত্রে সুবিধাজনক।

(3) আয়নীয় বন্ধন সৃষ্টিকারী পরমাণু দুয়ের মধ্যে তড়িৎ ঋণাত্মকতার পার্থক্য অন্ততঃপক্ষে 2 এর কাছাকাছি হওয়া প্রয়োজন।

(4) কম আধানযুক্ত ক্যাটায়ন ও অ্যানায়ন আয়নীয় বন্ধনে আবদ্ধ হয়ে আয়নীয় যৌগ গঠনে বিশেষ উপযোগী হয়। ইহার কারণ বেশি আধানযুক্ত আয়ন সৃষ্টিতে অনেক বেশি আয়নাইজেশন শক্তির প্রয়োজন হয় এবং ইহার সুস্থিতিও কম হয়। আবার উচ্চ আধান যুক্ত অ্যানায়নের ক্যাটায়ন দ্বারা সহজেই বিকৃতি ঘটে (polarised)। ফলে আয়নীয় যৌগ অপেক্ষা সমযোজী যৌগ গঠনের সম্ভাবনা বাড়ে।

(5) সবশেষে বলা যায় আয়নগুলি কেলাসে এমন ভাবে বিন্যস্ত হবে যাতে কেলাস গঠন করলে নির্গত শক্তি (জালকশক্তি বা ল্যাটিস শক্তি) যৌগটিকে সুস্থিত করে। কেলাস গঠন কালে নির্গত শক্তির পরিমাণ যত বেশি হয় আয়নীয় যৌগের সুস্থিতি তত বেশি হবে।

অনুশীলনী - 2

1. আয়নীয় যৌগ গঠনের প্রধান প্রধান শর্তগুলি লিখুন।

10.4.2 আয়নীয় যৌগের গঠন (Formation of ionic compounds)

অক্সিজেন যৌগের একটি বৃহৎ অংশ আয়নীয় যেমন ধাতব লবণ, ক্ষার ধাতু ও মুক্তিকা ধাতুর অক্সাইড, হাইড্রক্সাইড, সালফাইড সন্ধিগত মৌলের হ্যালাইড, সালফেট প্রভৃতি। আয়নীয় কেলাসে আয়নগুলি পরপর একটি সুনির্দিষ্ট নকশা অনুসারে সজ্জিত থাকে। একটি পরা আধান যুক্ত আয়ন বা ক্যাটায়ন একটি নির্দিষ্ট সংখ্যক অ্যানায়ন দ্বারা সুনির্দিষ্ট আকারে পরিবেষ্টিত থাকে। অ্যানায়নের ঐ সংখ্যাকে ক্যাটায়নটির সর্বগাঙ্ক সংখ্যা (Co-ordination number) বলে। অনুরূপে একটি অ্যানায়ন নির্দিষ্ট সংখ্যক ক্যাটায়ন দ্বারা পরিবেষ্টিত থাকে যাকে অ্যানায়নটির সর্বগাঙ্ক সংখ্যা বলে। বলা বাহুল্য কোন আয়নীয় কেলাসে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের সর্বগাঙ্ক সংখ্যা আয়নগুলির ব্যাসার্ধ অনুপাতের দ্বারা নির্ণয় করা সম্ভব।

10.4.3 আয়নীয় ব্যাসার্ধের অনুপাত সূত্র (Radius ratio rules) :

একটি আয়নীয় কেলাসের গঠনে আয়নীয় ল্যাটিস বা জালকে আয়নগুলি এরূপ ভাবে সজ্জিত হবে যাতে উহা সর্বাপেক্ষা বেশি সুস্থিতি লাভ করে। এই সুস্থিতির জন্য প্রয়োজনীয় শর্তগুলি নিম্নরূপ —

1. আয়নগুলিকে নিরেট বল হিসাবে ধরা হয়।

2. প্রতিটি আয়ন সর্বাপেক্ষা অধিক সংখ্যক অন্য আয়ন দ্বারা পরিবেষ্টিত হবে যাতে প্রতিটি আয়নের

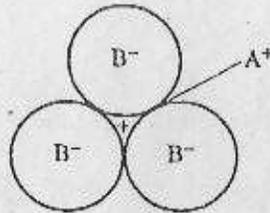
সর্বগাঙ্ক সংখ্যা সবথেকে বেশি হয়।

3. আয়নগুলি জালকে পরস্পর পরস্পরকে স্পর্শ করে থাকবে।
4. জালকে আয়নগুলির সর্বাপেক্ষা বেশি সর্বগাঙ্ক সংখ্যা থাকা অবস্থায় বিকর্ষণজনিত বল সর্বাপেক্ষা কম হবে।

উপরের শর্তগুলির ভিত্তিতে আয়নীয় কেলাসের বিভিন্ন জ্যামিতিক আকৃতির জন্য বা আয়নগুলির বিভিন্ন সর্বগাঙ্ক সংখ্যার মানের জন্য ক্যাটায়ন এবং অ্যানায়নের ব্যাসার্ধের অনুপাতের নূনতম মান বা নিম্নতম সীমার মান জ্যামিতিক গণনা থেকে সহজেই পাওয়া যায়।

মনেকরি একটি আয়নীয় যৌগে (A^+B^-), কেন্দ্রীয় আয়ন A^+ কে ঘিরে তিনটি B^- আয়ন এমনভাবে সজ্জিত আছে যাতে সব আয়নগুলি পরস্পর পরস্পরকে স্পর্শ করে আছে। (চিত্র 10.1) সুতরাং A^+ আয়নের সর্বগাঙ্ক 3 এবং r_+ / r_- কে যথাক্রমে A^+ ও B^- আয়নের ব্যাসার্ধ ধরলে জ্যামিতিক গণনা থেকে সহজেই বলা যায় যে r_+ / r_- এর মান 0.155। (গণনা পরে দেওয়া আছে)

অতএব, ক্যাটায়নের (A^+) সর্বগাঙ্ক 3 হতে হলে r_+ / r_- নিম্নতম সীমার মান 0.155 হবে।



চিত্র : 10.1

এই ব্যাসার্ধ অনুপাতের মান 0.155 এর কম হলে ক্যাটায়নটি ঠিকভাবে তিনটি অ্যানায়নের মধ্যে স্পর্শ করে থাকে না অথবা তিনটি B^- আয়নের মধ্যের ছিদ্র দিয়ে সহজেই গলে যায়। ফলে এই গঠনটি সুস্থিত হয় না। যদি r_+ / r_- এর মান 0.155 বেশি হয় তাহলে তিনটি B^- আয়নের মধ্যে A^+ আয়নটি পরস্পর পরস্পরকে স্পর্শ করে থাকে। যখন এইমান বাড়তে বাড়তে চতুঃস্তলকের নিম্নতম সীমার মানের সমান হয় তখন সর্বগাঙ্ক বৃদ্ধির ফলে কেলাসটির গঠন আকৃতি ত্রিভুজাকৃতি না হয়ে চতুঃস্তলক হয়।

A^+ আয়নের সর্বগাঙ্ক 4 হলে A^+ আয়নকে ঘিরে 4টি B^- চতুঃস্তলকের আকারে সজ্জিত থাকে। এবং r_+ / r_- অনুপাতের মান নূনতম 0.225 হয়। এইরূপে অষ্টতলকে (NaCl) জন্য এবং বডি সেন্টার ঘনাকার (Body centred cubic) (CsCl) এর জন্য মানগুলি পাওয়ায় যথাক্রমে 0.414 এবং 0.732। যদি কোন আয়নীয় যৌগে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের ব্যাসার্ধের মান মাপা সম্ভব হয়, তাহলে তাদের অনুপাত গণনা করে সেই যৌগের কেলাসের আকৃতি কেমন হবে তা অনুমান করা যায়। নিম্নের সারণীতে r_+ / r_- এর মান এবং কেলাসের গঠনাকৃতির সম্পর্ক দেওয়া হল।

সারণী 10.1

| Radius ratio = r_+/r_- | সর্বগাঙ্ক | আয়নীয় কেলাসের জ্যামিতিক আকৃতি |
|--------------------------|-----------|---|
| 0.155 – 0.225 | 3 | ত্রিকোণ সামতলিক B_2O_3 (Trigonal planar) |
| 0.225 – 0.414 | 4 | চতুষ্টলক (Zn s) (Tetrahedral) |
| 0.414 – 0.732 | 6 | অষ্টতলক (NaCl) |
| 0.732 – 1.00 | 8 | বডি সেন্টার ঘনাকার (CsCl) (Body Centred Cubic) |

10.4.4 ব্যাসার্ধের অনুপাত গণনা :

(ক) সর্বগাঙ্ক = 3 (সমতলিক ত্রিভুজাকৃতি বিশিষ্ট কেলাস)

নিচের চিত্র 10.2 থেকে দেখা যায় ক্যাটায়ন A^+ যার ব্যাসার্ধ r_+ , r_- ব্যাসার্ধ বিশিষ্ট তিনটি অ্যানায়নের দ্বারা পরিবেষ্টিত আছে এবং পরস্পর পরস্পরের সঙ্গে ঠিকভাবে স্পর্শ করেছে। এখন চিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে $AB = BC = AC = 2r_-$

আবার $BE = r_-$; DBE ত্রিভুজের $\angle DBE = 30^\circ$

ত্রিকোণোমিতির সূত্র অনুযায়ী,

$$\cos 30^\circ = \frac{BE'}{BD}$$

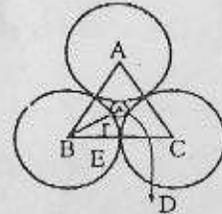
$$0.866 = \frac{r_-}{r_+ + r_-}$$

$$\text{Or } 0.866(r_+ + r_-) = r_-$$

$$\text{Or } r_+ + r_- = \frac{1}{0.866} r_- = 1.155 r_-$$

$$\text{Or } r_+ = 0.155 r_-$$

$$\therefore \frac{r_+}{r_-} = 0.155$$



চিত্র : 10.2

এভাবেই অন্যান্য গঠন আকৃতির জন্য r_+/r_- এর নূনতম মান গণনা করা যায়।

10.4.5 ব্যাসার্ধ অনুপাত সূত্রের সীমাবদ্ধতা (Limitations of radius ratio rule)

ব্যাসার্ধ অনুপাত সূত্রের সাহায্যে কিছু কিছু কঠিন আয়নীয় যৌগের গঠন আকৃতি বলা গেলেও অনেক ক্ষেত্রে এই অনুপাতভিত্তিক অনুমান বাস্তবের সঙ্গে মেলেনি। ইহার কারণ ব্যাসার্ধ অনুপাত সূত্রে আয়নগুলিকে নিরেট বলের মত ধরা হলেও কোনো কোনো ক্ষেত্রে ক্যাটায়ন দ্বারা অ্যানায়নের বিকৃতির ফলে উহার ব্যাসার্ধের পরিবর্তন হয় এবং গঠন আকৃতির অনুপাত সূত্র মানেনা। প্রকৃত আয়নীয় যৌগের ক্ষেত্রে ইহা প্রযোজ্য। যেমন

ZnS এর $\frac{r_+}{r_-} = \frac{88\text{pm}}{170\text{pm}} = 0.52$ । এই মান Zn²⁺ এবং S²⁻ উভয় আয়নের সর্বগাঙ্ক সংখ্যা = 6 নির্দেশ করে।

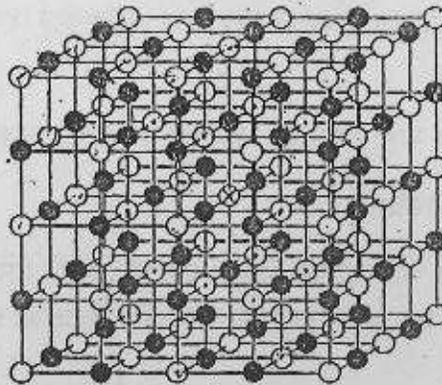
কিন্তু প্রকৃতপক্ষে ZnS চতুষ্তলকীয়। এক্ষেত্রে Sp³ সংকারায়িত Zn সালফারের সহিত সমযোজী বন্ধনীতে আবদ্ধ আছে এবং সমযোজী জালক তৈরি করে। সবসময় মনে রাখা দরকার যে জালক আকৃতি আয়নীয় কেলাসের সর্বাপেক্ষা বেশি সুস্থিতি দেয় আয়নীয় যৌগটি সেই গঠন আকৃতির হয়। যেমন RbBr। ইহার $\frac{r_+}{r_-}$ এর মান সর্বগাঙ্ক সংখ্যা 8 নির্দেশ করে। কিন্তু ইহাতে আয়নদ্বয়ের দূরত্ব বেড়ে যাওয়ায় জালকশক্তির মান বেশি কমে যাবে মেডেলুং ধ্রুবকের মান বাড়া সত্ত্বেও। সেই কারণে RbBr এ আকৃতি সোডিয়াম ক্লোরাইডের ন্যায় সর্বগাঙ্ক 6), CsCl এর মত নয় (সর্বগাঙ্ক সংখ্যা 8)

অনুশীলনী-3

1. MgO যৌগে Mg²⁺ আয়নের সর্বগাঙ্ক সংখ্যা গণনা করুন। দেওয়া আছে : $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.65 \text{ \AA}$ এবং $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$
2. ব্যাসার্ধ অনুপাত সূত্রের একটি সীমাবদ্ধতা লিখুন।

10.5 জালকশক্তি ও বর্নল্যান্ডে সমীকরণ (Lattice energy and Born-Landé equation)

10.5.1 জালক শক্তি : আয়নীয় কেলাস গঠনে আয়নগুলি কেলাসে জালকের আকারে সুশৃঙ্খলভাবে সজ্জিত হয় যাতে প্রতিটি ক্যাটায়ন একটি নির্দিষ্ট সংখ্যক অ্যানায়ন এবং প্রতিটি অ্যানায়ন একটি নির্দিষ্ট সংখ্যক ক্যাটায়ন দ্বারা বেষ্টিত থাকে। এর ফলে আয়নগুলির যে জোটবদ্ধ অবস্থার সৃষ্টি হয় তার স্থিতি শক্তি সবথেকে কম হয়। যে ক্ষুদ্রতম সুস্থম বিন্যাসের পুনরাবৃত্তিতে কেলাস জাফরি (crystal lattice) তৈরী হয় সেই অংশকে একক কোষ বা একক জাফরি (unit lattice) বলে। চিত্র 10.3 তে NaCl এর গঠন আকৃতি ও ল্যাটিস দেখান হল।



চিত্র : 10.3 সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসের বিবর্ধিত চিত্র।

NaCl এর গঠন কাঠামো থেকে বোঝা যায় যে প্রতিটি Na⁺ আয়ন নিকটবর্তী ছয়টি Cl⁻ আয়ন দ্বারা এবং প্রতিটি Cl⁻ আয়ন নিকটবর্তী ছয়টি Na⁺ দ্বারা বেষ্টিত থাকে এবং উহাদের মধ্যে তীব্র আকর্ষণ বল ক্রিয়া করে।

অন্যান্য Na^+ বা Cl^- আয়ন নির্দিষ্ট সংখ্যায় আরও দূরে দূরে থাকে এবং সম আয়নগুলির মধ্যে কিছু বিকর্ষণ বল ক্রিয়া করে। যখন Na^+ আয়ন এবং Cl^- আয়ন তাদের গ্যাসীয় অবস্থা থেকে কেলাস জালকে তাদের নির্দিষ্ট অবস্থানে গ্রথিত হয় তখন একটি নির্দিষ্ট পরিমাণ শক্তি নির্গত হয় ইহার ফলে কেলাস জালকটি সুস্থিত হয়। এবং কেলাস জালকটির উক্ত পরিমাণ শক্তি কমে যায়। ইহাই NaCl এর জালকশক্তি। সুতরাং একমোল কোন আয়নীয় যৌগের কেলাস তৈরীর জন্য প্রয়োজনীয় সংখ্যক গ্যাসীয় ক্যাটায়ন ও গ্যাসীয় অ্যানায়ন অসীম দূরত্ব থেকে কেলাস জালকে তাদের নির্দিষ্ট অবস্থানে গ্রথিত করার সময় যে, পরিমাণ শক্তি নির্গত হয় তাকে ঐ কেলাসটির জালকশক্তি বলে। অপরপক্ষে একমোল কেলাসকে ভেঙে ক্যাটায়ন এবং অ্যানায়নকে মুক্ত অবস্থায় আনতে ঐ একই পরিমাণ শক্তির প্রয়োজন হয়। NaCl এর জালকশক্তি 778 KJ mol^{-1} এবং KCl এর জালক শক্তি 709 কিলো জুল মোল $^{-1}$

জালকশক্তি আয়নীয় যৌগের কেলাসের সুস্থিতির পরিমাপ। যে আয়নীয় কেলাসের জালকশক্তি যত বেশি সাধারণতঃ সেই কেলাসের গলনাঙ্ক ততবেশি এবং জলীয় দ্রাব্যতা তত কম।

আয়ন দুটির আধানের গুণফলের বৃদ্ধির সঙ্গে ইহার মান বৃদ্ধি পায়। অপর দিকে আয়নদুটির কেন্দ্রকের নূনতম দূরত্ব যত বৃদ্ধি পায় ইহার মানও তত হ্রাস পায়। নিম্নের সমীকরণ দ্বারা জালকশক্তি গণনা করা যেতে পারে। সমীকরণটি বর্ণ-ল্যান্ডে সমীকরণ হিসাবে পরিচিত।

$$U (\text{জালকশক্তি}) = -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

যেখানে N = অ্যাভোগাড্রো সংখ্যা; Z_+e ও Z_-e = ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের আধান, r_0 = ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের কেন্দ্রকের মধ্যে নূনতম দূরত্ব।

A = মেডেলুং ধ্রুবক (Madelung Constant)। ইহার মান কেলাসের গঠন আকৃতির উপর নির্ভর করে এবং n = বর্ণ ধ্রুবক যার মান আয়নের বিকর্ষণ বলের উপর নির্ভর করে। সোডিয়াম ক্লোরাইড কেলাসের $A = 1.7476$ এবং $n = 8$

জালকশক্তি পরীক্ষা করে মাপা সম্ভব হয় না। কিন্তু বর্ণ হেবার চক্রের সাহায্যে গণনা যায়।

10.5.2 বর্ণ-ল্যান্ডে সমীকরণ

আয়নীয় যৌগের জালকে আয়নগুলিকে বিন্দুবৎ ধরা হয়। একটি আয়ন জোড়ে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের আধান যথাক্রমে Z_+e ও Z_-e হলে আয়ন দ্বয়ের মধ্যে কুলম্বীয় স্থিরতড়িৎ শক্তি (electrostatic energy) E

$$E = -\frac{Z_+e \times Z_-e}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

$$= -\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \dots\dots\dots(1)$$

যেখানে Z_+ এবং Z_- ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের আধান সংখ্যা।

e = ইলেকট্রনের আধান।

r = আয়ন দুটির মধ্যে দূরত্ব।

ϵ_0 = মাধ্যমের ডাইইলেকট্রিক ধ্রুবক।

দুটি আয়নের বেশি হলে স্বভাবতই এই শক্তি আয়নের সংখ্যার উপর এবং আয়নগুলির ত্রিমাত্রিক (three dimensional structure) বিন্যাসের উপর নির্ভর করে। একমোলের জন্য এই আকর্ষণ জনিত শক্তি হয়

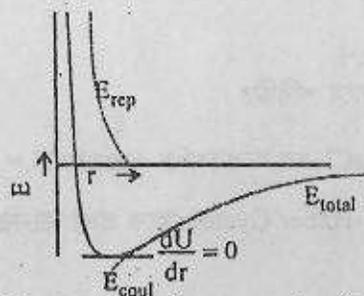
$$E = -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \dots\dots\dots(2)$$

এখানে N = অ্যাভোগ্যাডরো সংখ্যা (Avogadro number)

A = ম্যাডেলুঞ্জ ধ্রুবক যাহা কেলাসের গঠন আকৃতির উপর নির্ভর করে। কেলাসগুলির বিভিন্ন গঠন আকৃতির জন্য ম্যাডেলুঞ্জ ধ্রুবকের মান নির্ণয় করা হয়েছে। বর্তমানে এ ব্যাপারে কমপিউটার প্রোগ্রামিং এর (Programming) সাহায্য নেওয়া হয়।

যখন অসীম দূরত্ব থেকে আয়নগুলিকে এনে কেলাস জালকে তাদের নিজ নিজ স্থানে স্থাপন করা হয় তখন শক্তি নির্গত হয়। এবং ঐ অবস্থানে শক্তি কমে যায়। উপরের সমীকরণ দুটিতে শক্তির ঋণাত্মক মান এটাই নির্দেশ করে।

সমীকরণ (2 নং) থেকে বলা যায় যে আয়নদুটির মধ্যে যত দূরত্ব কমে তত বেশি শক্তি নির্গত হয় এবং r এর মান শূন্য হলে, ইহার মান অসীম হয়। কিন্তু এটা কখনই সম্ভব নয়। দুটি বিপরীত আধানযুক্ত আয়নের মধ্যে যখন দূরত্ব কম হয়ে পরস্পর পরস্পরকে স্পর্শ করে তখন ওদের মধ্যে বিকর্ষণ বল ক্রিয়া করতে শুরু করে যাহা অত্যন্ত দূততার সঙ্গে বাড়ে। এরূপ একটি আয়ন জোড়ের শক্তি লেখ দেওয়া হল। এই বিকর্ষণ বল আয়ন দ্বয়ের ইলেকট্রন মেঘের পরস্পর পরস্পরকে বিকর্ষণ করার ফলে সৃষ্টি হয়। এই বিকর্ষণ জনিত শক্তি $\frac{B}{r^n}$ দ্বারা প্রকাশ করা হয় যেখানে B একটি ধ্রুবক যাহা গঠনের উপর নির্ভর করে এবং n কে বর্ণ ঘাতাঙ্ক ধ্রুবক বলে যার মান আয়ন সমূহের সংনম্যতা (Compressibility) সংক্রান্ত তথ্য থেকে নির্ণয় করা হয়।



চিত্র - 10.4 : একটি আয়ন জোড়ের শক্তি লেখ

এক গ্রাম মোলের জন্য এই বিকর্ষণ জনিত শক্তি

$$E_r = \frac{NB}{r_0^n}$$

মুক্ত গ্যাসীয় আয়ন থেকে এক মোল আয়নীয় জালক গঠনের জন্য উৎপন্ন শক্তিকে কেলাস জালক শক্তি বলে যা আকর্ষণ ও বিকর্ষণ শক্তির যোগফল।

$$U = E_c + E_r = -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{NB}{r_0^n} \dots\dots\dots(3)$$

লেখচিত্র থেকে বলা যায় সুস্থিত অবস্থায় সাম্যের জন্য

$$\frac{du}{dr} = 0$$

এবং সাম্য অবস্থায় আন্তঃআয়নীয় দূরত্ব $r = r_0$ হলে

$$\frac{du}{dr} = -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} - \frac{nNB}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$\therefore B = \frac{AZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$$

B এর মান সমীকরণ (3) বসালে হয়

$$\begin{aligned} U &= -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{NAZ_+Z_-e^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n r_0^n} \\ &= -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \times \frac{1}{n} \\ U &= -\frac{NAZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

ইহাই বর্ণ ল্যান্ডের সমীকরণ নামে পরিচিত।

এই সমীকরণ দ্বারা গণনায় NaCl এর জালকশক্তি পাওয়ায় $U = -755$ কিলো জুল মোলপ্রতি

ইহা বর্ণ হাবার চক্রের (Born-Haber Cycle) থেকে প্রাপ্ত মানের খুব কাছাকাছি (-770 কিলো জুল মোল⁻¹)

সুতরাং বর্ণ-ল্যান্ডে সমীকরণটি যথেষ্ট সরল ও ব্যবহারোপযোগী।

বর্ণ-ল্যান্ডে সমীকরণ থেকে ক্ষার ধাতুর হ্যালাইডগুলির জালকশক্তির যে মান পাওয়া যায় তা পরীক্ষালব্ধ জালকশক্তির মানের খুব কাছাকাছি। এর থেকে মনে হতে পারে যে সমীকরণটি সঠিক। কিন্তু প্রকৃতপক্ষে তা ঠিক নয়। তার কারণ সমীকরণে এমন কিছু পদ আছে যা কিছু ভুল জিনিসকে নিজে নিজে ঠিক করে নেয়। যেমন সমীকরণে দেখা যায় যে আন্তর আয়নীয় দূরত্ব r_0 বৃদ্ধি পাওয়ার সঙ্গে জালকশক্তি কমে যাবে। কিন্তু এইসঙ্গে r_0 এর মান কমার সঙ্গে ক্যালাসের গঠন কাঠামোর পরিবর্তন হয়, ম্যাডেল্যান্ড স্ফরকের মানের পরিবর্তন হয়। A র মান বৃদ্ধি পেলে জালকশক্তি বৃদ্ধি পায়। সুতরাং r_0 এবং A এর পরিবর্তনের প্রভাব পরস্পর পরস্পরকে সমতায় আনে।

অনুশীলনী - 4

1. ব্যাখ্যা দিন

(ক) CaF_2 যৌগটি জলে অদ্রব্য কিন্তু CaCl_2 যৌগটি জলে দ্রব্য।

(খ) MgO একটি উচ্চ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট আয়নীয় যৌগ।

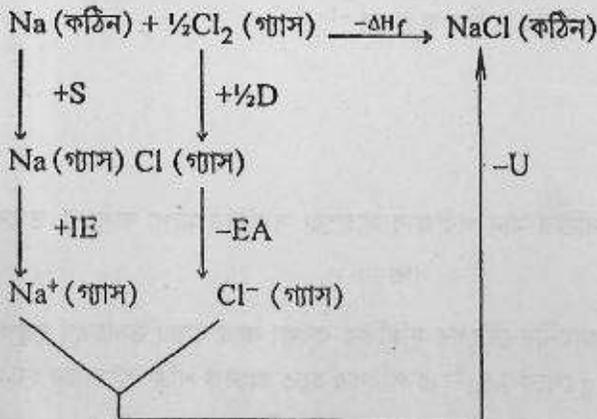
2. NaCl এর জালকশক্তি গণনা করুন।

দেওয়া আছে $e = 1.60218 \times 10^{-19} \text{C}$; $\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$

$r_0 = 2.814 \times 10^{-10} \text{m}$; $n = 8$; $A = 1.74756$ $N = 6.023 \times 10^{23}$

10.6. বর্ণ-হেবার চক্র (Born-Haber Cycle)

বর্ণ-হেবার তাপ রসায়ন বিদ্যার হেসের (Hess's) সূত্র প্রয়োগ করে আয়নীয় যৌগের সংগঠন তাপ (Heat of formation) নির্ণয় করেন। ইহাকে সাধারণভাবে বর্ণ-হেবার চক্র বলা হয়। হেসের সূত্র অনুযায়ী কোন একটি বিক্রিয়া এক বা একাধিক ধাপে সংঘটিত হলেও উভয়ক্ষেত্রে তাপের পরিবর্তন একই হয়। উদাহরণ স্বরূপ কঠিন ধাতব সোডিয়াম ক্লোরাইড প্রস্তুতিতে বর্ণ-হেবার চক্রের গঠনটি নিম্নরূপে করা যায়।



চক্রের প্রতিধাপে প্রয়োজনীয় তাপশক্তি দেওয়া হয়।

হেসেব সূত্রমতে সমস্ত তাপশক্তির যোগফল NaCl এর সংগঠন তাপের ($-\Delta H_f$) সমান।

$$\text{অর্থাৎ } -\Delta H_f = S + IE + \frac{1}{2}D - EA - U \dots\dots\dots (5)$$

NaCl (কঠিন) তৈরীতে প্রয়োজনীয় বিভিন্ন ধাপগুলি হল :

| ধাপ / পদ্যতি | তাপশক্তির নাম |
|---|---------------------------------|
| Na (কঠিন) \longrightarrow Na (গ্যাস) | বাষ্পীভবন তাপ (+S) |
| Na (গ্যাস) \longrightarrow Na ⁺ (গ্যাস) | আয়নন শক্তি বা বিভব (+IE) |
| $\frac{1}{2}$ Cl ₂ (গ্যাস) \longrightarrow Cl (গ্যাস) | বিয়োজন তাপ ($+\frac{1}{2}D$) |
| Cl (গ্যাস) \longrightarrow Cl ⁻ (গ্যাস) | ইলেকট্রন আসক্তি (-EA) |
| Na ⁺ (গ্যাস) + Cl ⁻ (গ্যাস) \longrightarrow NaCl (কঠিন) | জালিকা শক্তি (-U) |

$$\text{যোগ করে, Na (কঠিন) + } \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{ (গ্যাস) } \longrightarrow \text{NaCl (কঠিন) + S + IE + } \frac{1}{2} D - EA - U$$

$$= -\Delta H_f \text{ (সংগঠন তাপ)}$$

অতএব সমীকরণ (5) থেকে NaCl এর জালিকাশক্তি হবে,

$$U = \Delta H_f + S + IE + \frac{1}{2}D - EA \dots\dots\dots (6)$$

উপরের সমীকরণে (6) অন্যান্য রাশিগুলির মান জেনে বসালে জালিকাশক্তি (U) পাওয়া যাবে।

$$U = (414 + 109 + 494 + 12.1 - 347) \text{ কিঃ জু মোল}^{-1}$$

$$= 791 \text{ কিঃ জু মোল}^{-1}$$

বর্ণ-হেবার চক্রের ব্যবহার :

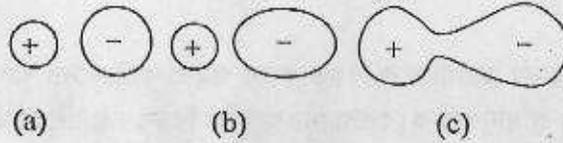
(1) যে সব মৌলের ইলেকট্রন আসক্তির মান পরীক্ষার সাহায্যে সরাসরি মাপা যায় না, তাদের বর্ণ-হেবার চক্রের সাহায্যে গণনা করা যায়।

(2) এই চক্রের সাহায্যে একাধিক আয়নীয় যৌগের সুস্থিতির ব্যাখ্যা করা যায়। উদাহরণ স্বরূপ MgO যৌগের উল্লেখ করা যায়। কঠিন ধাতব Mg থেকে Mg²⁺ এ পরিণত হতে অনেক শক্তি প্রয়োজন হয়। আবার $\frac{1}{2}$ O₂ (গ্যাস) থেকে O²⁻ (গ্যাস) তৈরিতেও শক্তির প্রয়োজন হয় তথাপি MgO (কঠিন) এর অতি উচ্চ

জালকশক্তির জন্য গঠন তাপ অধিক তাপ উৎসারী হয়। MgO (কঠিন) এর জালকশক্তি অতি উচ্চ হওয়ার কারণ হল উভয় আয়নের আধান মাত্রা দুই একক করে এবং আণুঃআয়নীয় দূরত্ব অনেক কম।

10.7 আয়নের বিকৃতি ও ফ্যাজানের সূত্র (Deformation of Ions and Fajan's rules)

একটি আয়নীয় যৌগে কিছু সমযোজী চরিত্র সৃষ্টি হতে পারে। যেমন LiCl যৌগটির ইথানলে দ্রাব্যতা প্রমাণ করে যে LiCl যৌগটি আয়নীয় হওয়া সত্ত্বেও উহার মধ্যে কিছু সমযোজী চরিত্র আছে। আয়নীয় যৌগে ক্যাটায়ন এবং অ্যানায়নের মধ্যে সমযোজী চরিত্রের সৃষ্টি আয়ন-বিকৃতি (Ion-deformation) বা পোলারাইজেশন (Polarisation) এর মাধ্যমে ব্যাখ্যা করা যায়। সাধারণত তুলনামূলকভাবে ক্যাটায়নগুলি আকারে ছোট এবং অ্যানায়নগুলি আকারে বড় হয়। আয়নীয় যৌগে যখন একটি অপেক্ষাকৃত আকারে ছোট ক্যাটায়ন এবং অপেক্ষাকৃত আকারে বড় অ্যানায়ন জালকে পাশাপাশি থাকে তখন ক্যাটায়নটি অ্যানায়নের ইলেকট্রন অঞ্চলকে তীব্রভাবে আকর্ষণ করে। যেহেতু ক্যাটায়নের তুলনায় বড় অ্যানায়নের বহিঃস্থ ইলেকট্রনগুলি দৃঢ়ভাবে আবদ্ধ থাকে না সেজন্য অ্যানায়নের বহিঃস্থ ইলেকট্রন অঞ্চলটি ক্যাটায়নের দিকে সরে আসে। এর ফলে অ্যানায়নের আদর্শ



চিত্র : 10.5

গোলকাকৃতির বিকৃতি ঘটে।

চিত্র : 10.5 (a) এবং (b) তে ক্যাটায়নের উপস্থিতিতে অবিকৃত ও বিকৃত অ্যানায়নকে দেখান হয়েছে।

অ্যানায়নের উপস্থিতিতে অনুরূপ ভাবে ক্যাটায়নের বিকৃতির সম্ভাবনা থাকে। কিন্তু ক্যাটায়নগুলি অ্যানায়নের তুলনায় আকারে ছোট এবং যেহেতু ক্যাটায়নের বহিঃস্থ ইলেকট্রন অঞ্চল অপেক্ষাকৃত দৃঢ়ভাবে আবদ্ধ তারফলে ক্যাটায়নের বিকৃতি নগণ্য ধরা হয়।

ক্যাটায়ন দ্বারা অ্যানায়নের বিকৃতি বেশী হলে অ্যানায়নের ইলেকট্রন জোড় বা ইলেকট্রন অঞ্চল ক্যাটায়নের দিকে সরে আসে ফলে অ্যানায়ন এবং ক্যাটায়নের মধ্য ইলেকট্রন জোড়ের আদান প্রদানের বা কক্ষকের অভিলেপনের সম্ভাবনা বৃদ্ধি পায়। ইহার ফলে সমযোজী চরিত্র বৃদ্ধি পায় এবং আয়নীয় চরিত্রের হ্রাস হয়; সবশেষে যৌগটি সমযোজী যৌগে পরিণত হবে। চিত্র 10.5(c) এর সাহায্যে সমযোজী যৌগে রূপান্তরটি বোঝান হয়েছে।

অ্যানায়নের বিকৃত হবার প্রবণতাকে অ্যানায়নের বিকৃতি বা পোলারাইজেবিলিটি (Polarisability) এবং ক্যাটায়নের অ্যানায়নকে বিকৃত করার ক্ষমতাকে পোলারাইজিং ক্ষমতা (Polarising power) বলা হয়। অ্যানায়নের আকার যত বড় এবং ঋণাত্মক আধান যত বেশি হয় অ্যানায়নটির বিকৃত হবার প্রবণতা তত বেশি হয়। আবার ক্যাটায়নের আকার যত ছোট হয় এবং আধান যত বেশি হয় ক্যাটায়নটির অ্যানায়নকে বিকৃত করার

ক্ষমতা তত বেশি হয়। এরূপ ক্যাটায়ন ও অ্যানায়ন যুক্ত যৌগ আয়নীয় না হয়ে সমযোজী চরিত্রের হয়।

আয়নের বিকৃতি ও আয়নীয় যৌগের সমযোজী যৌগে রূপান্তর সাধারণতঃ ফ্যাজানের (Fajan's) সূত্রের সাহায্যে নিম্নলিখিত ভাবে ব্যাখ্যা করা যায়।

আয়নীয় যৌগ

সমযোজী যৌগ

বড় আকৃতি বিশিষ্ট ও কম আধান যুক্ত
ক্যাটায়ন ছোট আকৃতি বিশিষ্ট ও কম
আধান যুক্ত অ্যানায়ন

ছোট আকৃতির ও বেশি আধান যুক্ত ক্যাটায়ন
বড় আকৃতিরও বেশি আধানযুক্ত অ্যানায়ন
বহিঃস্থকক্ষে ১৮ ইলেকট্রন বিশিষ্ট ক্যাটায়ন

ক্যাটায়নের বিকৃতি ঘটানোর ক্ষমতা আধান বাড়ার সাথে বাড়ে এবং আকার বাড়ার সাথে কমে। এই দুটিকে একসাথে আয়নীয় বিভবের (Ionic potential) মাধ্যমে ক্যাটায়নের এই বিকৃত করার (Polarising) ধর্মকে প্রকাশ করা হয়।

$$\text{আয়নীয় বিভব, } \phi = \frac{\text{আয়নের আধান}}{\text{আয়নের ব্যাসার্ধ}}$$

অতএব কোন ক্যাটায়নের অ্যানায়নকে বিকৃত করার ক্ষমতা ক্যাটায়নের আধানের সমানুপাতিক এবং ক্যাটায়নের ব্যাসার্ধের ব্যাস্তানুপাতিক। ক্যাটায়নের আয়নীয় বিভব যতবেশি হয় ঐ ক্যাটায়নের অ্যানায়নকে বিকৃত করার ক্ষমতা তত বেশি হয় এবং ঐ ক্যাটায়নের সহিত যুক্ত আয়নের যৌগে সমযোজী চরিত্র বেশি হয়।

ফ্যাজানের সূত্রের প্রয়োগ : আয়নীয় যৌগে যত সমযোজী চরিত্র বৃদ্ধি পায় যৌগটির গলনাঙ্ক ও স্ফুটনাঙ্ক কম হয় এবং জৈব দ্রাবকে দ্রাব্যতা তত বৃদ্ধি পায়। ফ্যাজানের সূত্র থেকে সহজেই বলা যায় কেন SnCl_2 কঠিন এবং SnCl_4 তরল। SnCl_4 যৌগে Sn^{4+} ক্যাটায়নের পরা আধান বেশি এবং আয়নটির ব্যাসার্ধ কম। ফ্যাজানের সূত্র অনুযায়ী Sn^{4+} আয়ন Cl^- কে Sn^{2+} অপেক্ষা বেশি বিকৃত করে এবং SnCl_4 যৌগটি সমযোজী চরিত্রের হয়। তাই SnCl_4 এর গলনাঙ্ক অনেক কম। SnCl_2 যৌগটি অনেক বেশি আয়নিক কারণ Sn^{2+} ক্যাটায়নটির আধান কম থাকার জন্য Cl^- এর বিকৃতি তুলনা মূলকভাবে অনেক কম হয়।

এই ভাবেই বলা যায় HCl সমযোজী LiCl আয়নীয় হয়েও কিছু সমযোজী চরিত্র থাকে, কিন্তু NaCl আয়নীয় হয়।

অনুশীলনী - 5 :

ফ্যাজানের সূত্রের সাহায্যে ব্যাখ্যা করুন :

1. SnCl_2 কঠিন কিন্তু SnCl_4 তরল।
2. HCl সমযোজী কিন্তু NaCl তড়িৎযোজী যৌগ।

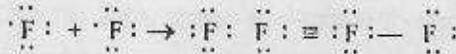
10.8.1 সমযোজী ও অসমযোজী বন্ধন

সমযোজী বন্ধন : রাসায়নিক সংযোগের সময় মৌলের পরমাণু তার যোজ্যতা কক্ষে নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় গ্যাসের ইলেকট্রন বিন্যাসে উপনীত হবার প্রবণতা দেখায়। নিষ্ক্রিয় গ্যাসের যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস $1s^2$ (He) অথবা ns^2np^6 (Ne, Kr, Ar, Xe)। এরূপ প্রবণতার জন্য যদি একটি পরমাণু অপর পরমাণুর সহিত এক বা একাধিক ইলেকট্রন জোড় সমভাবে ব্যবহার (Share) করে, তখন ঐ অংশীকৃত ইলেকট্রন জোড়গুলিকে বলা হয় সমযোজী বন্ধন। অংশীকৃত ইলেকট্রন জোড়ের সংখ্যানুসারে আমরা বলি, একযোজী, দ্বিযোজী বা ত্রিযোজী বন্ধন ইত্যাদি।

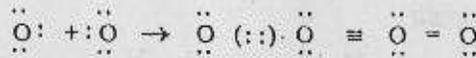
উদাহরণ :

মৌলিক অণু

F_2 : F এর ইলেকট্রন বিন্যাস $1s^2 \boxed{2s^2 2p^5}$ । অর্থাৎ যোজ্যতা কক্ষে সাতটি ইলেকট্রন আছে ($2s^2 2p^5$)। নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় বিন্যাস অর্থাৎ অষ্টক পূর্তির উদ্দেশ্যে দুটি F পরমাণু একটি ইলেকট্রন জোড় সমভাবে ব্যবহার (Share) করে; অর্থাৎ একযোজী বন্ধন তৈরি করে।

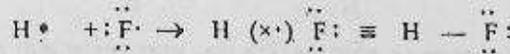


O_2 : অনুরূপে O পরমাণুর ইলেকট্রন বিন্যাস $1s^2 \boxed{2s^2 2p^4}$ এবং দুটি O পরমাণু দুটি ইলেকট্রন জোড় সমভাবে ব্যবহার করে দ্বিবন্ধন তৈরি করে।



যৌগিক অণু :

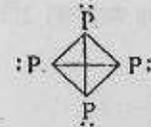
HF : H পরমাণু নিকটবর্তী He এর ইলেকট্রন বিন্যাসে (অর্থাৎ $1s^2$) উপনীত হতে সচেষ্ট হয়।



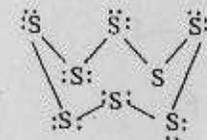
NH_3 অণু : $:\ddot{N}\cdot + 3 H\cdot \rightarrow H(\cdot\cdot)\ddot{N}(\cdot\cdot)H \equiv H-\ddot{N}-H$

CO_2 অণু : $\ddot{O} = C = \ddot{O}$

P_4 অণু :



S_8 অণু :

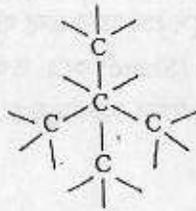


অতিকায় অণু : (Giant molecule) :

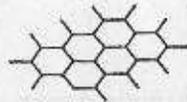
স্ফটিক সালফার :



হীরক :



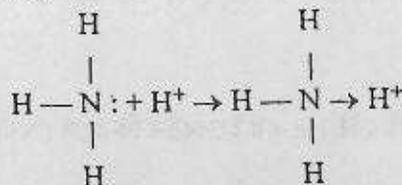
গرافাইট :



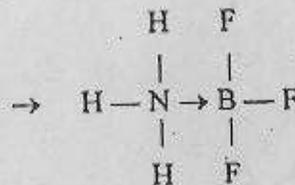
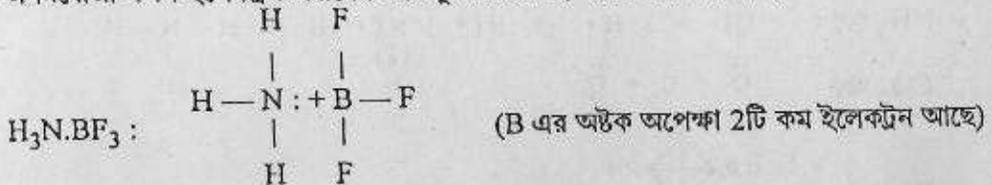
10.8.2 অসমযোজী বন্ধন :

সমযোজী যৌগ অনেক সময় এরূপ যৌগ গঠন করে যেখানে একটি যৌগের কোনও পরমাণুর ব্যবহৃত ইলেকট্রন জোড় অপর যৌগ বা আয়নের কোনও পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষের শূন্য কক্ষকে প্রদান করে এবং উভয়ে সমভাবে ব্যবহার করে। এর ফলে ইলেকট্রন গ্রাহক পরমাণুটির যোজ্যতা কক্ষ অষ্টক প্রাপ্ত হয়। এক্ষেত্রে দাতা পরমাণুটির অন্ততঃ একটি অব্যবহৃত ইলেকট্রন জোড় অবস্থানের একটি কক্ষক (Orbital) এবং গ্রাহক পরমাণুটিরও যোজ্যতা কক্ষে শূন্য কক্ষক থাকা প্রয়োজন।

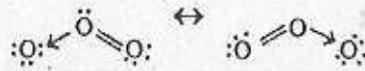
উদাহরণ :



অসমযোজী বন্ধন ইলেকট্রন প্রদানের অভিমুখে তীর চিহ্ন দ্বারা প্রকাশ করা হয়।

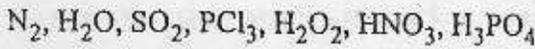


O₃:



উপরে বর্ণিত গঠনগুলিকে G. N. Lewis এর নামানুসারে লিউইস গঠন বলা হয়ে থাকে।

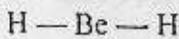
অনুশীলনী 6 : নীচের যৌগগুলির লিউইস গঠন লিখুন।



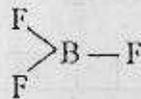
সমযোজী বন্ধন ও যৌগের বৈশিষ্ট্য :

সমযোজী বন্ধন ও এই যৌগের বৈশিষ্ট্য পূর্ববর্তী অধ্যায়ে সবিস্তার আলোচিত হয়েছে। এখানে কেবলমাত্র এই অধ্যায়ের সঙ্গে সম্পর্তিপূর্ণ বিষয়গুলিই আলোচিত হবে। সমযোজী বন্ধনের অভিমুখী ধর্ম আছে। যার ফলে, সমযোজী যৌগে যুক্ত পরমাণুগুলি নির্দিষ্ট অভিমুখেই কেবল যুক্ত হয় এবং এই যৌগে পারস্পরিক বন্ধন কোণগুলি নির্দিষ্ট থাকে এবং নির্দিষ্ট আকৃতির যৌগ গঠন করে। যেমন—

- গ্যাসীয় BeH₂ অণুটি সরলরৈখিক অর্থাৎ $\angle H BeH = 180^\circ$ । অতএব BeH₂ এর গঠনাকৃতি বা গঠনশৈলী :



- BF₃ অণু সুসম ত্রিকোণাকৃতি এবং $\angle F BF = 120^\circ$ । BF₃ এর আকৃতি :



- CH₄ অণুটি চতুঃশূলকীয় এবং $\angle HCH = 109^\circ 28'$

10.9 সমযোজী বন্ধনের আধুনিক মতবাদ :

অষ্টক মতবাদ অনেক যৌগের ক্ষেত্রে সফল হলেও অনেক ক্ষেত্রেই ব্যর্থ। পরবর্তী কালে নিষ্ক্রিয় গ্যাস জেননের বিভিন্ন যৌগ আবিষ্কারের ফলে অষ্টক মতবাদ গুরুত্ব হারায়; যদিও নিষ্ক্রিয় মৌলের ইলেকট্রনীয় গঠনের বিশেষ সুস্থিতি অনস্বীকার্য। যোজ্যতা কক্ষে অষ্টক উপনীত হয়নি এরূপ যৌগের কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া হল।

অষ্টক অপেক্ষা কম ইলেকট্রন আছে : BeCl₂, BeH₂ ইত্যাদি।

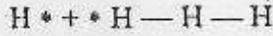
অষ্টক অপেক্ষা বেশী ইলেকট্রন আছে : PCl₅, SF₆, XeF₂, ClF₃ ইত্যাদি।

অযুগ্ম ইলেকট্রন আছে : NO, NO₂, ClO₂

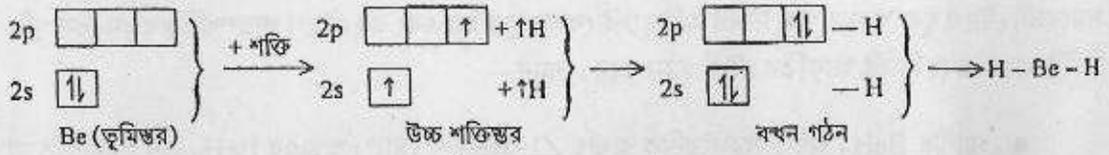
একাধিক অযুগ্ম ইলেকট্রন আছে : সম্বিগত ধাতু, ল্যাঙ্ঘানাইড ও অ্যাক্টিনাইড ধাতুর জটিল যৌগ। যেমন, K₃[Fe(CN)₆], [Cu(NH₃)₄] SO₄, Na₃[FeF₆] ইত্যাদি।

10.9.1 ইলেকট্রন জোড় তত্ত্ব :

এই ধারণা অনুসারে, সমযোজী বন্ধন গঠনে পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষ অষ্টক বিন্যাসে উপনীত হওয়ার কোনও প্রয়োজন নেই। দুটি পরমাণুর দুই কক্ষকে উপস্থিত দুটি অযুগ্ম ইলেকট্রন সমযোজী বন্ধনে যুক্ত হয়। যেমন



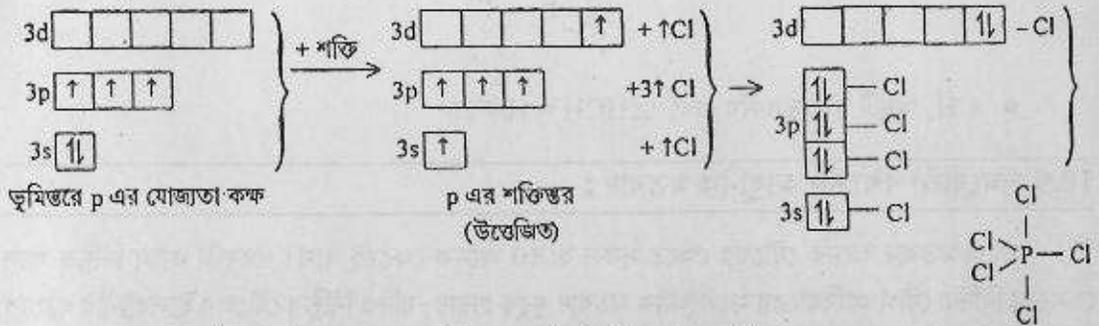
Be পরমাণু যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস $2S^2$ এবং Be পরমাণু BeH_2 গঠন করে। ইলেকট্রন জোড় তত্ত্ব অনুসারে, ভূমিস্তরে Be পরমাণু সমযোজী বন্ধন গঠনে অক্ষম, কারণ এর কক্ষকে (অর্বিটাল) অযুগ্ম ইলেকট্রন অনুপস্থিত। যৌগ গঠনের প্রথম ধাপে Be পরমাণু অযুগ্ম ইলেকট্রনযুক্ত উচ্চ শক্তিস্তরে উপনীত হয় এবং তারপর H পরমাণুর সহিত সমযোজী বন্ধনে নিম্নরূপ যুক্ত হয়।



ভূমিস্তর থেকে উচ্চশক্তিস্তরে পৌঁছাতে প্রয়োজনীয় শক্তি মুক্ত বন্ধনশক্তি থেকেই লাভ করে।

অনুরূপে, PF_5 যৌগের গঠন দেখানো যেতে পারে :

ভূমিস্তরে P এর যোজ্যতা কক্ষের 5টি ইলেকট্রন নিম্নরূপে পাঁচটি সমযোজী বন্ধন তৈরি করে।



এতদ সত্ত্বেও, ইলেকট্রন জোড় তত্ত্ব যৌগের গঠন শৈলীর ব্যাখ্যা দিতে অক্ষম।

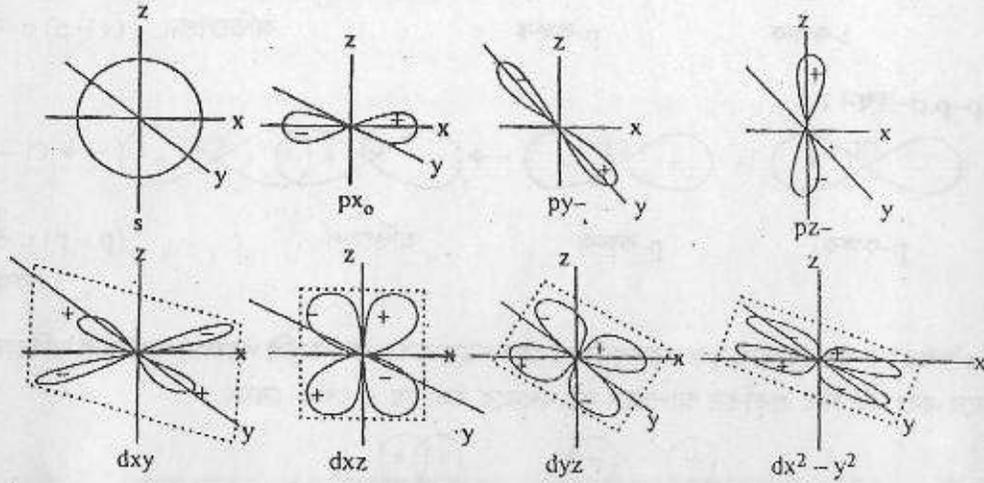
অনুশীলনী - 7 :

ইলেকট্রন জোড় তত্ত্ব অনুসারে NF_3 , SF_4 , SF_6 , ClF_3 , XcF_2 এর ইলেকট্রনীয় গঠন তৈরি করুন।

10.9.2 পরমাণুর কক্ষক বা অর্বিটাল ও তার আকৃতি (Shape) :

ইলেকট্রনের দৈত ধর্মের (তরঙ্গ ও কণাধর্ম) উপর ভিত্তি করে গড়ে ওঠে তরঙ্গ বলবিদ্যার (Wave

mechanics) মত একটি জটিল বিষয়। এর প্রয়োগে আমরা বিভিন্ন কক্ষকের আকৃতির সম্যক ধারণা পাই। এই আকৃতি মূলত (Cartesian) xyz অক্ষের সাপেক্ষে কক্ষকে ইলেকট্রনের কৌণিক বিস্তৃতি প্রকাশ করে, যার কেন্দ্র বিন্দুতে আছে পরমাণুর নিউক্লিয়াস। নীচে বিভিন্ন কক্ষকের আকৃতি দেওয়া হল

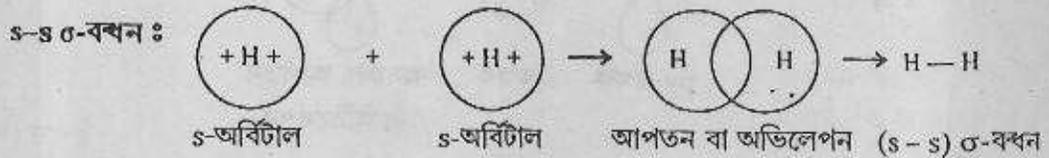


উপরে দেখানো বিভিন্ন অংশের কৌণিক বিস্তৃতি অর্থাৎ আকৃতিগুলি লক্ষ্য করলে দেখা যায়, কেবলমাত্র s-কক্ষক সুষম গোলকাকৃতি অর্থাৎ ইলেকট্রনের কৌণিক বিস্তৃতির (electron cloud) কোনও বিশেষ অভিমুখ নেই। অন্যদিকে p_x , p_y এবং p_z কক্ষ তিনটির নির্দিষ্ট অভিমুখ আছে, অর্থাৎ ত্রিমাত্রিক শূন্যে কিছু বিশেষ কৌণিক অবস্থানেই ইলেকট্রনকে পাওয়ার সম্ভাবনা বেশি। অতএব এরূপ অভিমুখী কক্ষক যদি কোনও পরমাণুর সহিত সমযোজী বন্ধনে লিপ্ত হয়, সৃষ্ট বন্ধনেও অভিমুখী ধর্ম আরোপিত হয়। এবং সমযোজী যৌগের অণুর গঠনশৈলী এবং আকৃতি বন্ধনে লিপ্ত কক্ষক (orbital) গুলির অভিমুখী ধর্ম দ্বারাই নির্ণিত হয়।

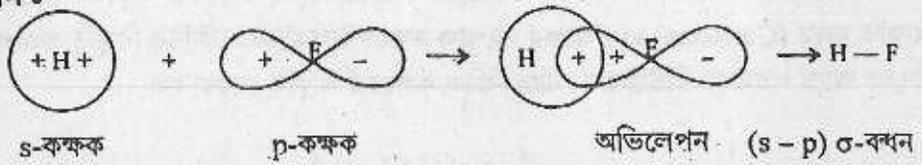
10.9.3 যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব :

পাউলিংয়ের যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব (valency bond) অনুসারে, দুটি পরমাণুর দুটি অর্বিটালের বিজোড় ইলেকট্রনের মেঘ (electron cloud) পরস্পরের উপর আপতিত হয়ে (overlap) পরমাণু দুটির মধ্যবর্তী অঞ্চলে ইলেকট্রনের ঘনত্বের বৃদ্ধি ঘটায় এবং গাঢ়ীকৃত এই ইলেকট্রন মেঘ (electron cloud) পরমাণুর নিউক্লিয়াস দুটিকে কুলম্বীয় বল দ্বারা আকৃষ্ট করে। এই আকর্ষণ বলই সমযোজী বন্ধন। কক্ষকের এই আপতন দুই রকমভাবে ঘটে এবং দুরকম বন্ধন তৈরি হয়। যেমন, সিগমা (σ -bond) বন্ধন এবং পাই বন্ধন (π -bond)। এদের গঠন নীচের চিত্রে দেখানো হল।

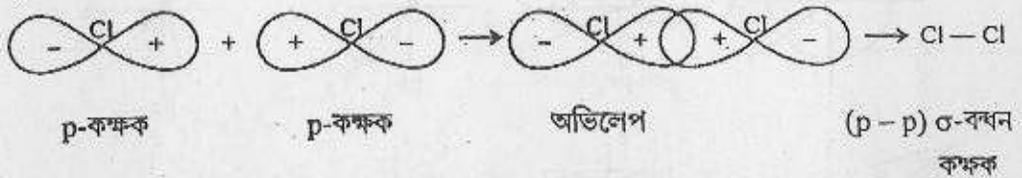
σ বন্ধন : দুটি কক্ষক (orbital) এর মুখোমুখি অভিলেপনে তৈরি হয় σ -বন্ধন। যেমন,



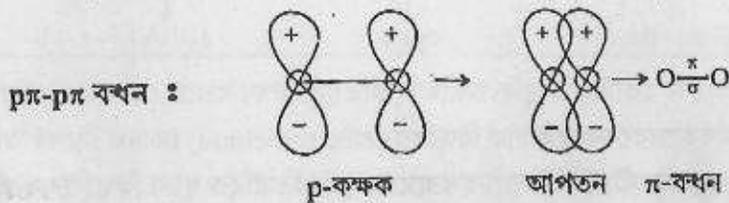
s-p σ -বন্ধন :



p-p σ -বন্ধন :

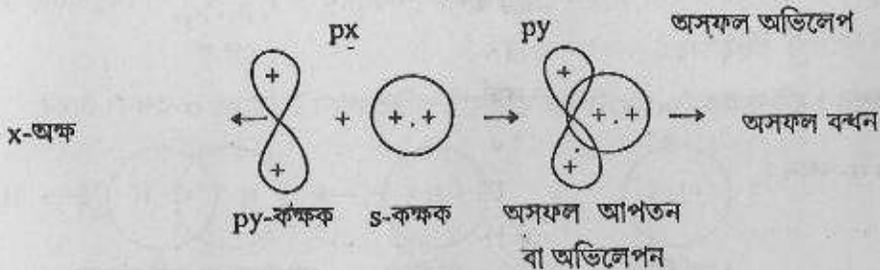
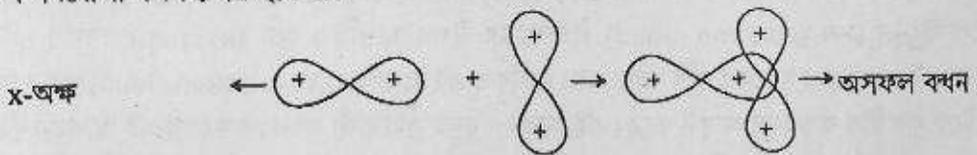


π -বন্ধন : σ -বন্ধন ছাড়াও যুক্ত পরমাণুর অব্যবহৃত সমান্তরাল p-কক্ষকগুলি পরস্পর পাশাপাশি অভিলেপিত হতে পারে এবং এই ভিন্ন প্রকৃতির আপতনে সৃষ্ট বন্ধনকে বলা হয় π -বন্ধন। যেমন,



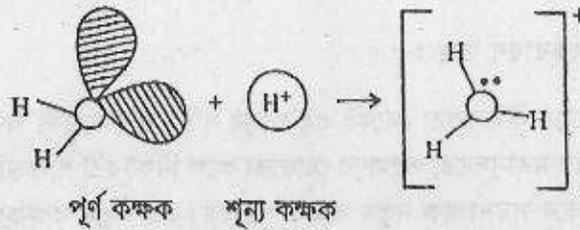
মনে রাখা দরকার, পরমাণুর p_x -কক্ষক (orbital) σ -বন্ধনে অংশ নিলে p_y এবং p_z কক্ষকদ্বয় সর্বোচ্চ দুটি π -বন্ধন গঠন করতে পারে। অর্থাৎ দুটি পরমাণুর মধ্যে সর্বোচ্চ একটি σ -বন্ধন ও দুটি π -বন্ধন তৈরি হতে পারে।

আরও জেনে রাখা প্রয়োজন, যদি p-p এবং s-p অভিলেপন (overlap) পারস্পরিক লম্বভাবে ঘটে। তাহলে সফল সমযোজী বন্ধন তৈরি হবে না।

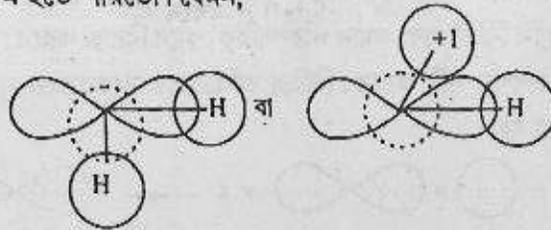


অর্থাৎ একটি পরমাণুর p_x এবং অপর পরমাণুর p_y বা p_z কক্ষক কখনও σ বা π বন্ধন তৈরি করবে না। পরিশেষে বলা যেতে পারে, σ বা π -বন্ধন অংশগ্রহণকারী কক্ষকের আপেক্ষিক অভিমুখের উপর নির্ভর করে।

যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব অনুসারে অসমযোজী বন্ধন একইভাবে সংঘটিত হয়। পার্থক্য এটুকুই, এক্ষেত্রে একটি পরমাণুর পূর্ণ কক্ষক ইলেকট্রন জোড় দান করে এবং অপর পরমাণুর একটি শূন্য কক্ষক তা গ্রহণ করে। অর্থাৎ পূর্ণ কক্ষকের ইলেকট্রন আধান গ্রাহক কক্ষকের দিকে ধাবিত হয় এবং সমযোজী বন্ধন গঠন করে। যেমন, H_2O এবং H^+ যুক্ত হয়ে তৈরি করে H_3O^+



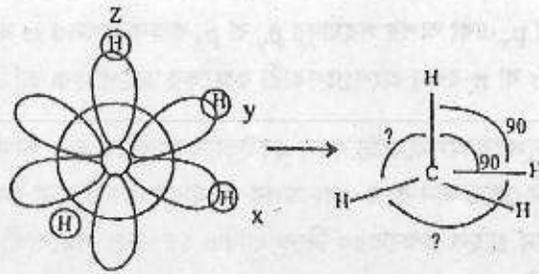
ইলেকট্রন জোড় তত্ত্বের সীমাবদ্ধতা : পূর্বে বর্ণিত BeH_2 বা $BeCl_2$ অণু গঠনের ক্ষেত্রে বলা হয়েছে, অনুচ্চ শক্তিস্তরে Be পরমাণুর s ও p কক্ষক অযুগ্ম ইলেকট্রন মেঘ (electron cloud) পৃথকভাবে 2টি সমযোজী বন্ধন তৈরি করবে। s কক্ষকটি সুসম গোলকাকার হওয়ায় যে কোন অভিমুখেই বন্ধন সৃষ্টি হতে পারে, কিন্তু p-কক্ষকটি কেবলমাত্র তার অক্ষের অভিমুখেই σ -বন্ধন তৈরি করবে। এক্ষেত্রে $\angle HBeH$ বা $\angle ClBeCl$ বন্ধন কোণের মান যে কোনও রকম হতে পারতো। যেমন,



প্রকৃতপক্ষে, বন্ধন কোণ 180° অর্থাৎ অণুটি সমরেখ বা সরল রৈখিক



অনুরূপে কার্বনের অনুচ্চ শক্তিস্তরে চারটি অযুগ্ম ইলেকট্রনযুক্ত s, p_x , p_y , p_z কক্ষকগুলি যদি অবিকৃত অবস্থায় H পরমাণুর সহিত চারটি σ -বন্ধন তৈরি করে, তাহলে তিনটি H এর পারস্পরিক $\angle HCH$ বন্ধন কোণ হওয়া উচিত 90° , কারণ p_x , p_y , p_z পরস্পর লম্বভিমুখী। s-অর্বিটালের বন্ধনটি অবশ্য যে কোনও অভিমুখেই তৈরি হতে পারে এবং s-s বন্ধন শক্তিও কম এবং বাকী তিনটি s-p বন্ধনশক্তি সমান হওয়া উচিত এবং s-s বন্ধ শক্তির চেয়ে বেশি হওয়া উচিত। ফলে CH_4 অণুর চারটি H পরমাণুই সমতুল্য (Equivalent) হওয়ার কথা নয়। প্রকৃতপক্ষে, মিথেনের চারটি H পরমাণুই সমতুল্য।

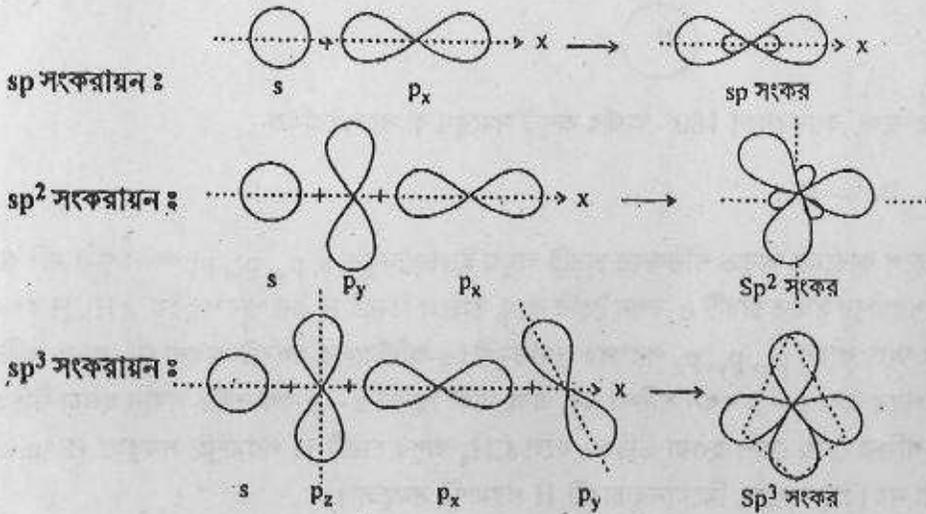


অর্থাৎ বিশুদ্ধ কক্ষকের অভিলেপন বা আপত্যন অণুর গঠনশৈলী ব্যাখ্যায় ব্যর্থ।

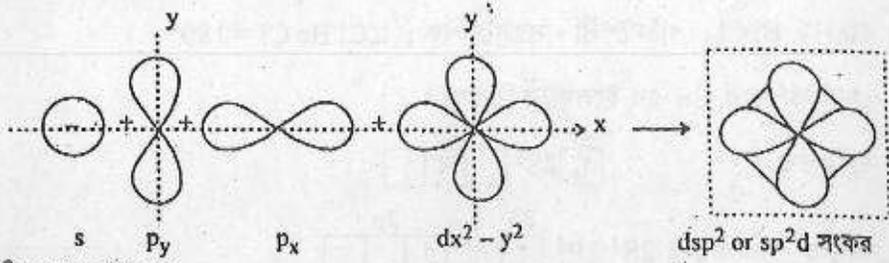
10.9.4 পাউলিংয়ের সংকরায়ণ তত্ত্ব :

ইলেকট্রন জোড় তত্ত্বের সীমাবদ্ধতা থেকেই এই তত্ত্বের সৃষ্টি। যা সমযোজী অণুর আকৃতি ও গঠন শৈলী ব্যাখ্যায় সমর্থ। পাউলিংয়ের মতানুসারে, পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষে নিকটবর্তী শক্তিস্তরে অবস্থিত নির্দিষ্ট সংখ্যক কক্ষকের পারস্পরিক মিলনে সমসংখ্যক নতুন কক্ষক সৃষ্ট হয়। এই নতুন কক্ষকগুলি সমশক্তির এবং সম আকৃতির সৃষ্ট এই নতুন কক্ষকগুলিকে সংকর কক্ষক বলে এবং এই প্রক্রিয়াকে কক্ষকের বা অরবিটালের সংকরায়ন বলে।

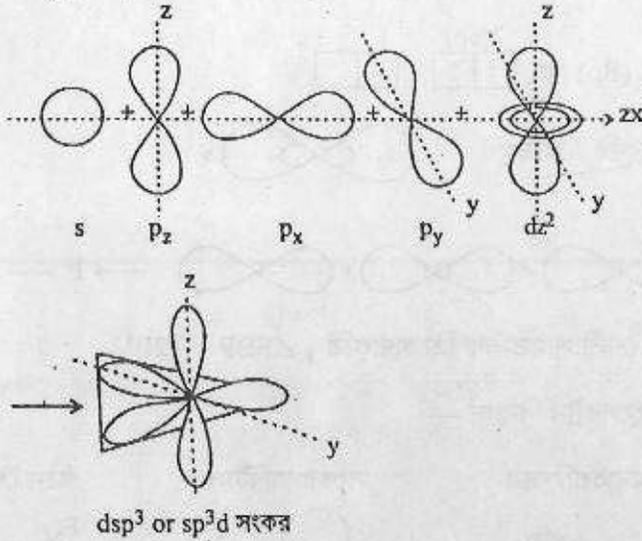
তাত্ত্বিকভাবে কল্পিত এই কক্ষকগুলি আসলে অংশগ্রহণকারী সকল কক্ষকের নির্দিষ্ট contribution এ তৈরি। ফলে নতুন কক্ষকগুলি পারস্পরিক শক্তি এবং আকৃতি সাপেক্ষে এক। এই কক্ষকগুলির ইলেকট্রন মেঘ (electron cloud) এর পারস্পরিক বিকর্ষণের ফলে পারস্পরিক সর্বোচ্চ কৌণিক দূরত্ব বজায় থাকবে এবং তারফলে কক্ষক বা অর্বিটালগুলি নির্দিষ্ট এবং সমান পারস্পরিক কোণে বিরাজ করবে। এই সংকরায়িত কক্ষকগুলি ওই একই পারস্পরিক কোণে-বন্ধন সৃষ্টি করবে। বিভিন্ন অর্বিটালের সংকরায়নে সৃষ্ট কক্ষকগুলির আকৃতি ও অভিমুখ নিচের চিত্রে দেখানো হল।



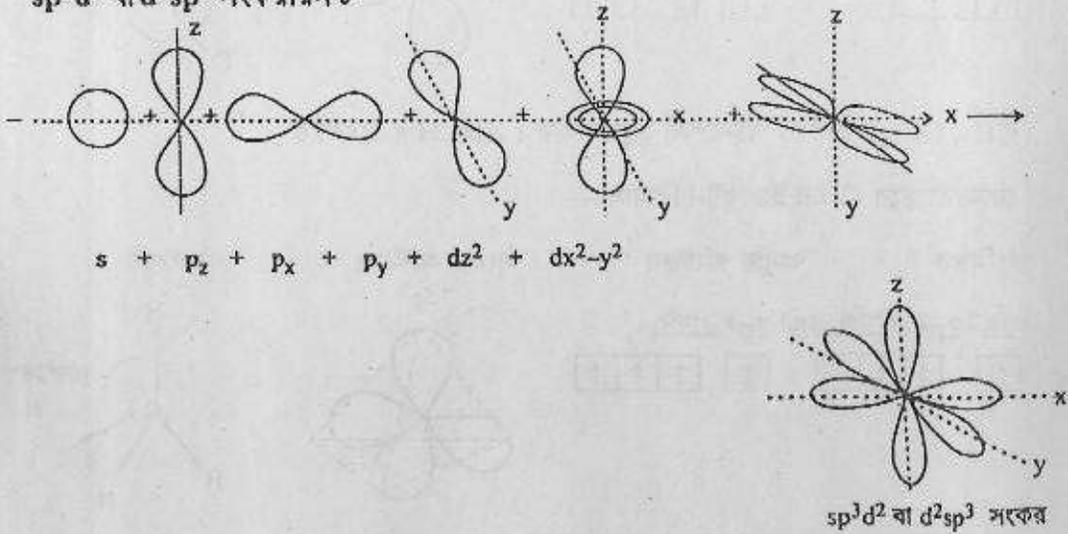
dsp^2 or sp^2d সংকরায়ন :



dsp^3 or sp^3d সংকরায়ন :



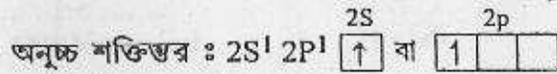
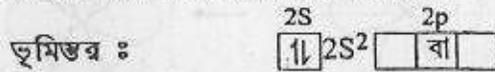
sp^3d^2 বা d^2sp^3 সংকরায়ন :



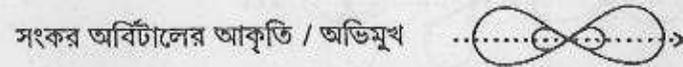
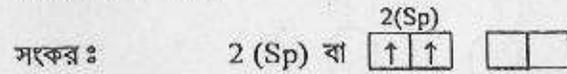
উদাহরণের সাহায্যে বোঝার চেষ্টা করা যাক।

$\text{BeH}_2, \text{BeCl}_2$: গঠনশৈলী - সরলরৈখিক ; $\angle \text{Cl Be Cl} = 180^\circ$

যোজ্যতা স্তরে Be এর ইলেকট্রন বিন্যাস :

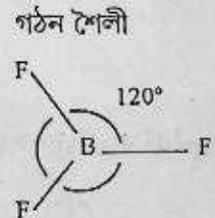
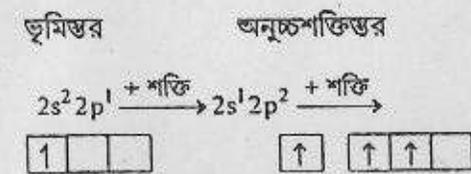


বা উত্তেজিত অবস্থা



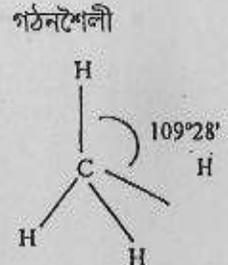
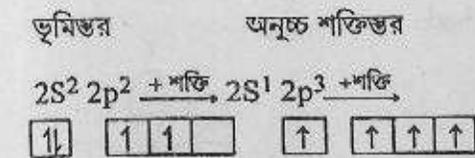
$\text{BF}_3, \text{BCl}_3$: গঠন শৈলী সামতলিক ত্রিকোণাকৃতি ; $\angle \text{FBF} = 120^\circ$

যোজ্যতা স্তরে B এর ইলেকট্রন বিন্যাস —



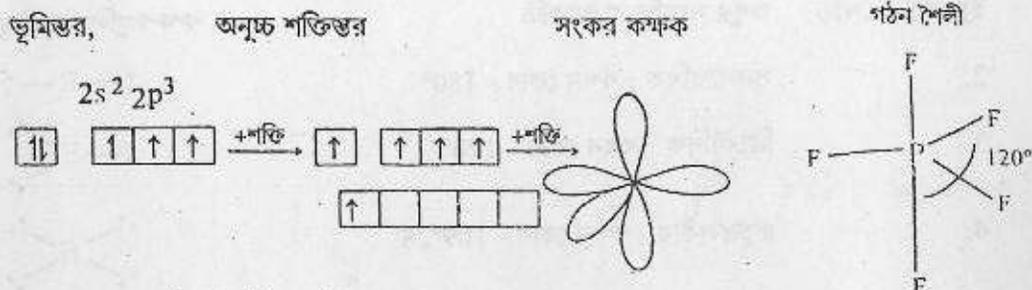
$\text{CH}_4, \text{CCl}_4$ ইত্যাদি : গঠনশৈলী-চতুষ্তলকীয় ; $\angle \text{HCH} = 109^\circ 28'$

যোজ্যতা স্তরে C এর ইলেকট্রন বিন্যাস —

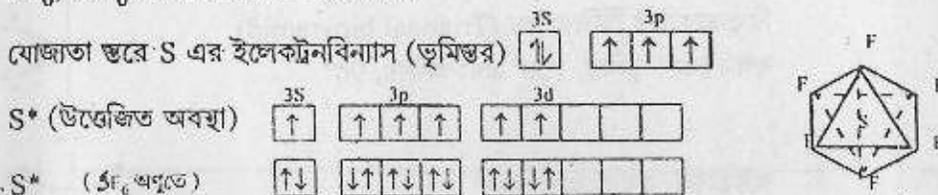


PF_5, PCl_5 : গঠনশৈলী : ত্রিভুজাকৃতির দ্বিপিরামিড (TBP)

যোজ্যতা স্তরে P এর ইলেকট্রন বিন্যাস



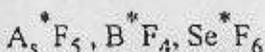
SF_6, SeF_6 : গঠন শৈলী — অষ্টতলক।



(6 টি F থেকে 6টি ইলেকট্রন গ্রহণ করে SF_6 অণুর গঠন)

অনুশীলনী : 8

1. নীচের যৌগগুলিতে চিহ্নিত পরমাণুর সংকরায়ন স্তর নির্ণয় করুন এবং গঠনশৈলী অনুমান করুন।



10.10 যোজ্যতা কক্ষের আন্তঃ ইলেকট্রন জোড় বিকর্ষণ তত্ত্ব (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory সংক্ষেপে VSEPR) ও যৌগের গঠন শৈলীর ব্যাখ্যা

মূল শ্রেণির মৌলের (Main Group Elements) দ্বারা গঠিত যৌগের গঠনশৈলীর ব্যাখ্যায় বিজ্ঞানী জিলেসপী (Gillespie) প্রতিষ্ঠিত এই তত্ত্বটি সরল এবং খুবই উপযোগী। তত্ত্বটি এইরূপ —

- সমযোজী বন্ধনের ফলে যৌগের কেন্দ্রীয় পরমাণু তার যোজ্যতা কক্ষে নিজেদের এবং অপর পরমাণু থেকে প্রাপ্ত ইলেকট্রনগুলি জোড় হিসাবে বিভিন্ন কক্ষকে অবস্থান করে।
- এরূপ ইলেকট্রন জোড় দুই প্রকার। যেমন, বন্ধন জোড় (Bond pair) — এই ইলেকট্রন জোড় পারিপার্শ্বিক পরমাণুর সঙ্গে সমযোজী বন্ধনে লিপ্ত থাকে।
নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় (Unshared pair, lone pair) — এগুলি কেন্দ্রীয় পরমাণুর নিজস্ব ইলেকট্রন জোড় যা সমযোজী বন্ধনে লিপ্ত নয়।
- বন্ধনে জোড় ও নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়ের পারস্পরিক বিকর্ষণে কক্ষগুলির অভিমুখগুলি পারস্পরিক সর্বোচ্চ কৌণিক দূরত্বে অবস্থান করে।

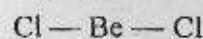
বন্ধন জোড়ের এই পরিবর্তিত অভিমুখই যৌগের গঠন শৈলী নির্দিষ্ট করে। মোট ইলেকট্রন জোড় সংখ্যার সঙ্গে কক্ষকগুলির অভিমুখ নীচের মত পরিবর্তিত হয়।

| ইলেকট্রন জোড় | অণুর সংযুক্তি বা আকৃতি | কক্ষকগুলির অভিমুখ |
|---------------|--|--|
| 2. | সরলরৈখিক ; বন্ধন কোণ - 180° | $:\text{---E---}:$ |
| 3. | ত্রিকৌণিক ; বন্ধন কোণ - 120° | $:\text{---E} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} :$ |
| 4. | চতুষ্তলকীয় ; বন্ধন কোণ - $109^\circ 28'$ | $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{E} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} :$ |
| 5. | ত্রিভুজাকৃতির দ্বিপিরামিড (Trigonal bipyramid) বন্ধন কোণ-ভূমিস্থ, 120° এবং অক্ষীয়, 90° | $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{E} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} :$ $ \text{---E---}:$ |
| 6. | অষ্টতলক; বন্ধন কোণ - 90° | $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{E} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} :$ $ \text{---E---}:$ |
| 7. | পঞ্চভুজীয় দ্বি-পিরামিড | $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{E} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} :$ $ \text{---E---}:$ |

- যোজ্যতা কক্ষে, নিঃসঙ্গ জোড় কক্ষক বন্ধন জোড় কক্ষক অপেক্ষা আয়তনে বড়, কারণ, নিঃসঙ্গ জোড় কেবল একই পরমাণুর প্রভাবক্ষেত্রে (Field) অবস্থিত। তার ফলে, যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন জোড়গুলির মধ্যে তিন ধরণের বিকর্ষণ সৃষ্ট হয়। তাদের বিকর্ষণের তুলনামূলক ধারা নিম্নবূপ —
নিঃসঙ্গ জোড়-নিঃসঙ্গ জোড় > নিঃসঙ্গ-জোড়-বন্ধন জোড় > বন্ধন জোড়-বন্ধন জোড়।
এরূপ ক্ষেত্রে বন্ধনকোন আদর্শ বন্ধনকোন থেকে ক্ষুদ্রতর হয়।
- π -বন্ধন জোড় σ -জোড়ের সঙ্গে একই বন্ধনে যুক্ত থাকায় উভয়ে একটি বন্ধন জোড়ের ন্যায় ব্যবহার করে। অর্থাৎ এই তত্ত্বে গঠন শৈলী নির্ণয়ে π -বন্ধনের পৃথক কোনও ভূমিকা নেই।
- অসম যোজী বন্ধনের দুটি ইলেকট্রনই এই গণনায় বিবেচ্য হবে।

উদাহরণ :

BeCl_2 অণুতে Be পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষের দুটি ইলেকট্রন এবং সমযোজী বন্ধনে দুটি Cl পরমাণু থেকে প্রাপ্ত দুটি ইলেকট্রন একযোগে দুটি বন্ধন জোড় সৃষ্টি করে, কিন্তু নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় অনুপস্থিত। অতএব BeCl_2 এর গঠন সরল রৈখিক এবং $\angle \text{Cl-Be-Cl} = 180^\circ$





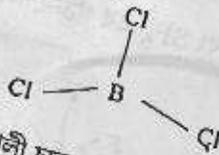
B এর যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন সংখ্যা = 3

সমযোজী বন্ধনে তিনটি Cl-পরমাণু থেকে প্রাপ্ত ইলেকট্রন = 3

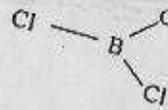
BCl_3 অণুতে B এর যোজ্যতা কক্ষের মোট ইলেকট্রন = 6

ইলেকট্রন জোড় সংখ্যা = $6 \div 2 = 3$

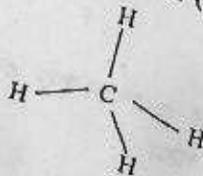
অতএব, ইলেকট্রন জোড়ের অভিমুখ সমতলিক ত্রিকোণাকার; নিঃসঙ্গ জোড় না
শৈলী সূসম ($\angle ClBCl = 120^\circ$)



বা,

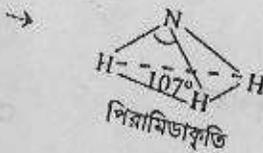
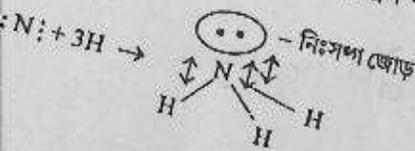


অনুরূপে, CH_4 , CCl_4 এর গঠনশৈলী চতুস্তলকীয় ($\angle HCH = 109^\circ 28'$)

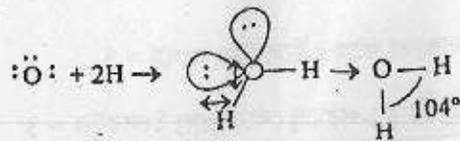


NH_3 : N এর যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন = 5
তিনটি N-H বন্ধনে H থেকে প্রাপ্ত ইলেকট্রন = 3
 NH_3 যৌগে N এর যোজ্যতা কক্ষের মোট ইলেকট্রন = 8 (একটি নিঃসঙ্গ ও তিনটি বন্ধন
জোড়)

ইলেকট্রন জোড় = $8 \div 2 = 4$ এবং এদের অভিমুখ চতুস্তলকীয়। বন্ধন জোড়-বন্ধন জোড় অপেক্ষা
জোড়-নিঃসঙ্গ জোড়-এর বিকর্ষণ অধিক হওয়ায় $\angle HNH$ বন্ধন কোণ $109^\circ 28'$ অপেক্ষা কমে 107°
X-ray diffraction পদ্ধতিতে গঠন নির্ণয়ে কেবলমাত্র যুক্ত পরমাণুর অবস্থানই নির্ণয় করা সম্ভব,
বহন বোঝা যায় না। অতএব, ইলেকট্রন ব্যতিরেকে NH_3 অণুর গঠন পিরামিডাকৃতি।



অণুটি কোণাকৃতি বা V-আকৃতি এবং $\angle HOH \cong 104^\circ$ এক্ষেত্রে দুটি নিঃসঙ্গ জোড়ের
ফল আরও সংকুচিত হয়ে মোটামুটি 104° তে স্থিত হয়।

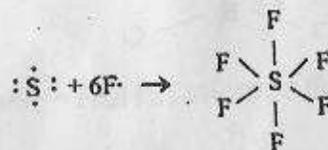


SF_6 : S এর যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন = 6

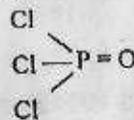
6টি F পরমাণু থেকে প্রাপ্ত ইলেকট্রন = 6

যৌগে S এর যোজ্যতা কক্ষের মোট ইলেকট্রন = 12 অর্থাৎ ইলেকট্রন জোড় সংখ্যা = 6

এক্ষেত্রে, সবকটিই বন্ধন জোড় এবং SF_6 এর গঠনশৈলী সুসম অষ্টতলকীয় (Octahedral)।

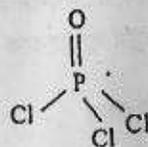


POCl_3 : এক্ষেত্রে O পরমাণু P এর সহিত π -বন্ধনে যুক্ত এবং O প্রদত্ত ইলেকট্রন গণনায় বিবেচ্য হবে না। POCl_3 এর লিউইস গঠন

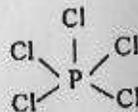


যৌগে P-এর যোজ্যতা কক্ষে মোট ইলেকট্রন সংখ্যা = P এর ইলেকট্রন + 3টি Cl পরমাণু থেকে প্রাপ্ত ইলেকট্রন = $5 + 3 \times 1 = 8$ (4 টি বন্ধন জোড়)

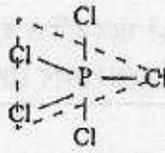
\therefore গঠনশৈলী চতুস্তলকীয়। π -বন্ধনের বিকর্ষণ অধিক হওয়ায় $\angle \text{ClPCl}$ বন্ধন কোণ $109^\circ 28'$ অপেক্ষা কম।



PCl_5 : লিউইস গঠন

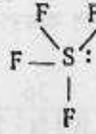


অতএব, যৌগে P এর যোজ্যতা কক্ষের মোট ইলেকট্রন = $5 + 5 \times 1 = 10$ অতএব 5টি বন্ধন জোড় নীচের ত্রিতলকীয় দ্বি-পিরামিড গঠন তৈরি করে।

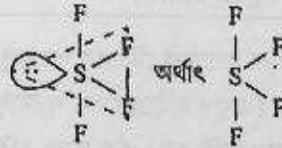


চিত্রে কিছু চিহ্নিত ত্রিভুজটি একটি অনুভূমিক তল এবং এই তলে অবস্থিত P — Cl বন্ধনকে বলা হয় অনুভূমিক (equatorial) বন্ধন যা পারস্পরিক 120° কোণে অবস্থিত। এই তলের অভিমুখে দুটি P — Cl বন্ধনকে অক্ষীয় (axial) বন্ধন বলে। অক্ষীয় অনুভূমিক বন্ধন কোণ = 90°

SF_4 : লিউইস গঠন



যৌগে S এর যোজ্যতা কক্ষের মোট ইলেকট্রন সংখ্যা = $6 + 4 = 10$ অর্থাৎ মোট ইলেকট্রন সংখ্যা = $6 + 4 = 10$ অর্থাৎ মোট ইলেকট্রন জোড় = 5, যার মধ্যে একটি নিঃসঙ্গ জোড়। অতএব ইলেকট্রন জোড়গুলির অভিমুখ PCl_5 এর ন্যায় ত্রিভুজাকৃতি দ্বি পিরামিড এক্ষেত্রে, নিঃসঙ্গ জোড় কক্ষকাস্থ অনুভূমিক তলে অবস্থান করে, অক্ষীয় অভিমুখে নয়। কারণ অনুভূমিক তলে নিঃসঙ্গ জোড় বন্ধন জোড়ের সঙ্গে 120° কোণে; অপরদিকে অক্ষীয় নিঃসঙ্গ-জোড় বন্ধন জোড়ের সঙ্গে 90° কোণে অবস্থিত। প্রথম ক্ষেত্রে, বিকর্ষণ কম হবে, ফলে গঠনটি অধিক সুস্থিত হবে। অতএব SF_4 এর গঠন নিম্নরূপ :



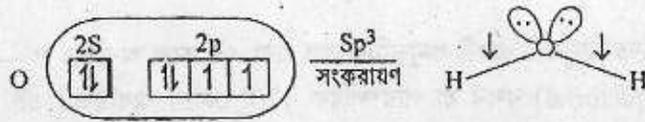
অনুশীলনী : VSEPR তত্ত্ব প্রয়োগে নীচের অণু / আয়নগুলির গঠন শৈলী অনুমান করুন।

XeF_2 , XeF_4 , ClF_3 , BF_4 , PF_6^- , SOF_4 , $AlCl_4^-$, SO_3 , SO_4^{2-} , BrF_5 , NO_2^+ , NO_2^- .

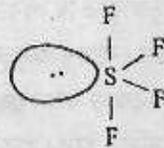
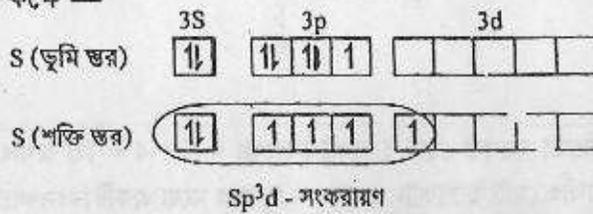
10.11 একযোগে সংকরায়ন ও VSEPR তত্ত্ব

সংকরায়ন তত্ত্ব প্রয়োগে আমরা সেই সব অণুর গঠনশৈলীর আলোচনা করেছি যার কেন্দ্রীয় পরমাণুর যোজ্যতা কক্ষে নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় অনুপস্থিত। যেমন, BCl_3 , CCl_4 , SF_6 ইত্যাদি। পাশাপাশি VSEPR তত্ত্বের সহায়তায় নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়যুক্ত কেন্দ্রীয় পরমাণু দ্বারা গঠিত অণুর গঠনশৈলী ব্যাখ্যা দেওয়া সম্ভব। যেমন,

H_2O অণুতে O পরমাণু নীচের মত sp^3 সংকরায়িত হয় এবং কৌণিক H_2O অণু তৈরি করে। কিন্তু নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোর কক্ষের বিকর্ষণ চাপে $\angle HOH$ কোণ $109^\circ 28'$ থেকে সংকুচিত হয়ে 104° তে স্থিত হয়।

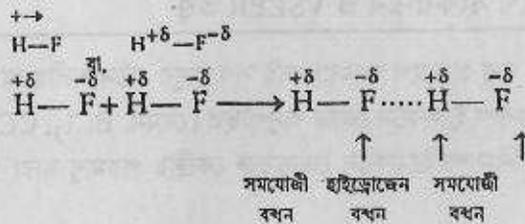


SF_4 যৌগে S পরমাণুর নিঃসঙ্গ জোড় Sp^3d সংকরায়িত এবং সংকর কক্ষকগুলি (Hybrid orbitals) ত্রিতলীয় দ্বি-পিরামিডের পাঁচটি কোণ অভিমুখে থাকে এবং চারটি কক্ষক সমযোজী বন্ধনে লিপ্ত হয়। পঞ্চম অবিটালটি VSEPR তত্ত্ব অনুসারে অনুভূমিক তলে অবস্থান করে। এক্ষেত্রে সংকরায়ণ তত্ত্বের প্রয়োগ নীচে দেখানো হলো। যোজ্যতা কক্ষে —

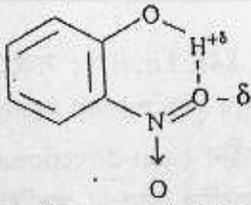


10.12 হাইড্রোজেন বন্ধনী (Hydrogen bond)

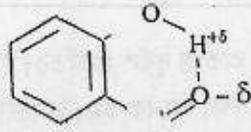
হাইড্রোজেন পরমাণু যখন তীব্র তড়িৎ ঋণাত্মক মৌলের পরমাণু যেমন N, O এবং F এর সহিত সমযোজী বন্ধনে যুক্ত থাকে তখন বন্ধনীটি ধ্রুবীয় হয়। এবূপ হাইড্রোজেন পরমাণুটিতে কিছু পরা আধান ও তড়িৎ ঋণাত্মক পরমাণুটিতে সম পরিমাণ অপরা আধানের সৃষ্টি হয়। এর ফলে হাইড্রোজেন পরমাণুটি তীব্র তড়িৎ ঋণাত্মক মৌলের পরমাণুর সহিত সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ থেকে ঐ যৌগের অন্য একটি অণুর বা অন্য যৌগের একটি অণুর তড়িৎ ঋণাত্মক মৌলের পরমাণু বা আয়নের সহিত দুর্বল স্থির তড়িৎ আকর্ষণ বল দ্বারা যুক্ত হয়ে, উহাদের মধ্যে একটি সেতুর সৃষ্টি করে। এই বন্ধনীকে হাইড্রোজেন বন্ধনী বলে। হাইড্রোজেন বন্ধনকে ভগ্নরেখা বা ডট দ্বারা প্রকাশ করা হয়।



একই অণুতে উপস্থিত দুটি মূলকের মধ্যে হাইড্রোজেন বন্ধনী হলে তাকে আন্তঃআণবিক হাইড্রোজেন বন্ধনী বলে। এর কয়েকটি উদাহরণ দেওয়া হল :



2 - নাইট্রো বা অর্থোনাইট্রো ফেনল



স্যালিসাইক হাইড্র
2-হাইড্রক্সি বেনজিনাইক

10.12.2 যৌগের ধর্মের উপর প্রভাব :

- (i) আন্তঃআণবিক হাইড্রোজেন বন্ধনের ফলে অণুগুলি সংযোজিত হয়, কার্যকরী আণবিক গুরুত্ব বৃদ্ধি পায় এবং স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি পায়।

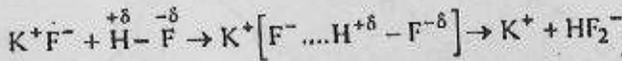
উদাহরণ : ইথাইল অ্যালকোহলের স্ফুটনাঙ্ক (78°C) ডাইমিথাইলে ইথারের স্ফুটনাঙ্ক (-140°C) অপেক্ষা অনেক বেশি।

অনুরূপভাবে সাধারণ তাপমাত্রায় জল তরল কিন্তু হাইড্রোজেন সালফাইড গ্যাসীয়

- (ii) আন্তঃ আণবিক হাইড্রোজেন বন্ধনীর ফলে অণুগুলির মধ্যে আকর্ষণ বল কমে যায়, বিচ্ছিন্ন অণুর (discrete molecule) সৃষ্টি হয়। ফলে উদ্বায়ীতা বৃদ্ধি পায়।

উদাহরণ : অর্থোনাইট্রোফেনল এই কারণে স্টীম উদ্বায়ী (steam volatile) কিন্তু প্যারা বা মেটা নাইট্রোফেনল স্টীম উদ্বায়ী নয়।

- (iii) একক্ষারীয় লবণ হওয়া সত্ত্বেও HF হাইড্রোজেন বন্ধনের মাধ্যমে অ্যাসিড লবণ উৎপন্ন করে।



- (iv) হাইড্রোজেন বন্ধনীর ফলে অনেক সময়োক্তী যৌগের জলীয় দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পায়।

যেমন — ইথানল জলের সহিত হাইড্রোজেন বন্ধনী সৃষ্টির কারণে জলে দ্রবীভূত হয় অপর দিকে ডাইইথাইলার জলে অদ্রবণীয় হয়।

অনুশীলনী : 10

- (i) অর্থোনাইট্রোফেনল স্টীম উদ্বায়ী কিন্তু প্যারানাইট্রোফেনল উদ্বায়ী নয় কেন?
(ii) অনার্দ্র তরল HF এ KF দিলে তরলের তড়িৎ পরিবাহিতা বৃদ্ধি পায় কেন?

10.13 ধাতব বন্ধন (Metallic bond)

প্রায় সব ধাতুই নির্দিষ্ট কেলাস আকৃতির হয়। সাধারণতঃ ধাতুগুলির কেলাসে দেখা গেছে একটি পরমাণু ৪টি অথবা 12টি পরমাণু দ্বারা বেষ্টিত থাকে অর্থাৎ সর্বগাঙ্ক ৪ অথবা 12। ধাতুর পরমাণুর বহিঃস্থ কক্ষ অল্প সংখ্যক ইলেকট্রন থাকে অতএব একটি ধাতুর কেলাসে একটি পরমাণু ৪টি বা 12টি পরমাণুর সঙ্গে সমযোজী বন্ধনে যুক্ত থাকতে পারে না। আবার যেহেতু যুক্ত পরমাণুগুলির তড়িৎ ঋণাত্মকতা সমান অতএব তড়িৎ যোজ্যতার সম্ভাবনা নেই। সেই কারণে ধাতুর ক্ষেত্রে একটি বিশেষ ধরনের বন্ধনের কথা ভাবা হয়ে থাকে যাকে ধাতব বন্ধন বলে।

ধাতুগুলির বিশেষ কিছু পরিচায়ক ধর্ম আছে যেমন উষ্ণতা, তড়িত ও তাপ পরিবাহিতা, নমনীয়তা ও প্রসারণক্ষমতা (malleability ও ductility) ইত্যাদি। বর্তমানে ধাতব বন্ধনের আনব কক্ষ তত্ত্ব বা পটিতত্ত্ব (Molecular orbital theory or Band Theory of solids) ধাতুর এই ধর্মগুলির ব্যাখ্যা দিতে পারে।

মনে করুন ক্ষার ধাতু Li এর কেলাস জালকে অ্যাভোগ্যাড্রো সংখ্যক লিথিয়াম ধাতু উপস্থিত আছে। Li ধাতুর বহিঃস্থ কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস $2S^1$ এখন আনব কক্ষ তত্ত্ব অনুসারে N সংখ্যক 2S কক্ষ যুক্ত হয়ে $\frac{N}{2}$ সংখ্যক বন্ধন কক্ষ এবং $\frac{N}{2}$ সংখ্যক প্রতিবন্ধন কক্ষ তৈরি করে। এই কক্ষগুলি ত্রিমাত্রিক স্তরে বিন্যস্ত হয়। এর ফলে সর্বনিম্ন শক্তিস্তর থেকে সর্বোচ্চ শক্তিস্তর পর্যন্ত কক্ষগুলির অতি ঘনিষ্ঠ অবস্থানের জন্য ইহার পটি (Band) আকারে বিন্যস্ত হয়। নিচের চিত্রটি লক্ষ্য করুন।



ক্ষার ধাতুর ক্ষেত্রে যেহেতু যোজ্যতা কক্ষে একটি করে ইলেকট্রন ns কক্ষকে থাকে অতএব পটির অর্ধেক অংশ, যাকে s-band বলা হয়, ইলেকট্রন দিয়ে পূর্ণ হয় বাকি অর্ধেক ফাঁকা থাকে। নিম্নশক্তি সম্পন্ন ইলেকট্রন পূর্ণ কক্ষগুলিকে যোজ্যতাপটি (valence band) এবং উচ্চশক্তি সম্পন্ন ফাঁকা কক্ষগুলিকে পরিবাহি পটি (conduction band) বলে [চিত্র 10.6 (a)]। প্রকৃতপক্ষে পটিতে নিম্নস্তরে উপস্থিত ইলেকট্রনগুলিকে উপযুক্তভাবে উত্তেজিত করলে অর্থাৎ তড়িৎ ক্ষেত্রের প্রভাবে তারা পটির ফাঁকা অঞ্চলে বা পরিবাহি পটিতে উন্নীত হতে পারে। যেহেতু পটিগুলি ধাতব কেলাসের বিস্তীর্ণ অঞ্চল জুড়ে থাকে অতএব ইলেকট্রনগুলি কেলাসের মধ্যে একস্থান থেকে অন্যস্থানে সহজেই সঞ্চারিত হয় এবং তড়িৎ পরিবাহিত হয়। ক্ষার মুক্তিকা ধাতুর ক্ষেত্রে S-পটি (S-band) এবং p-পটি (p-band) গঠিত হয়। ইহাদের প্রান্তিক অংশ একে অপরকে অতিক্রম করে যায়। ইহার ফলে সামগ্রিক ভাবে পটিটি নিম্নতম স্তর থেকে উচ্চতম অংশ পর্যন্ত প্রায় নিরবিচ্ছিন্নভাবে বিন্যস্ত হয়। ইহার

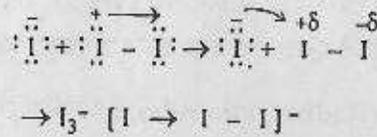
10.14 অণুগুলির মধ্যে বিভিন্ন ধরনের আকর্ষণ বল বা ভ্যান্ডারওয়াল বল (Vander waal's force of attraction)

পদার্থের বিভিন্ন ধর্মের মাধ্যমে ইহা প্রমাণিত যে অণুগুলির মধ্যে একধরনের আকর্ষণ বল ক্রিয়া করে যা অণু ও আয়নীয় যৌগ তৈরিতে ব্যবহৃত প্রাথমিক বল অপেক্ষা ভিন্নতর। ইহাদের সাধারণভাবে ভ্যান্ডারওয়াল বল বলে। ইহা বিভিন্ন ধরনের হয়। তারই কিছু নমুনা এখানে দেওয়া হল।

(i) দ্বিমেরু-দ্বিমেরু আকর্ষণ জনিত বল (Dipole-Dipole attraction)

দ্বিমেরু আমক যুক্ত অণুগুলি পরস্পরের সাথে একটি দুর্বল স্থির তড়িৎ আকর্ষণ বল দ্বারা আকর্ষিত হয়। এরফলে উহাদের স্ফুটনাঙ্ক ও গলনাঙ্ক বৃদ্ধি পায়। উদাহরণ হিসাবে বলা যায় অ্যালডিহাইড এবং কিটোনগুলির স্ফুটনাঙ্ক তাদের অনুরূপ অ্যালকেন থেকে বেশি। ইহার কারণ কার্বনিল যৌগে উপস্থিত ধ্রুবীয় $\text{C}^{+\delta} = \text{O}^{-\delta}$ মূলকের উপস্থিতির জন্য অণুগুলি পরস্পরের সঙ্গে দ্বিমেরু-দ্বিমেরু আকর্ষণ জনিত বল দ্বারা আকর্ষিত হয় এবং ফলে স্ফুটনাঙ্ক বৃদ্ধি পায়।

(ii) আয়ন-আবেশিত ধ্রুবীয়তা আকর্ষণ বল (Ion-induced dipole attraction)। আয়োডিন জলে দ্রব হয়। কিন্তু KI দ্রবণে দ্রবীভূত হয়। ইহার কারণ I^- আয়ন বড় আকারের অধ্রুবীয় I_2 অণুতে আবিষ্ট ধ্রুবীয়তার সৃষ্টি করে। পরস্পর পরস্পরের আকর্ষণের মাধ্যমে I_3^- আয়ন তৈরি করে, এবং জলে দ্রবীভূত হয়।



(iii) ক্ষণস্থায়ী পরিবর্তনশীল ধ্রুবীয়তা জনিত আকর্ষণ (London dispersion force or instantaneous dipoles attraction)

অধ্রুবীয় অণু যেমন H_2 , N_2 , Cl_2 , O_2 ইত্যাদি এবং নিষ্ক্রিয় গ্যাসগুলিতে ভ্যান্ডারওয়াল এই ধরনের আকর্ষণ বলের উপস্থিতির ধারণা দেন এবং ইহার সাহায্যে উক্ত অণুগুলির তরলীভবন এবং কঠিন অবস্থার ব্যাখ্যা দেন। ইলেকট্রনের আবেশনের জন্য যে কোন মুহূর্তের সময়োচ্চী বস্তুনের ইলেকট্রন দুটি কোন একটি নিউক্লিয়াসের কাছে এলে মুহূর্তের জন্য হলেও অণুতে ধ্রুবীয়তার সৃষ্টি হবে এবং পরমুহূর্তের উহা ভেঙে ইহা অন্যদিকে তৈরি হবে। অর্থাৎ উহার অভিমুখের পরিবর্তন হবে। ইহাকে পরিবর্তনশীল (fluctuating) ধ্রুবীয়তা বলে। ইহার ফলে ইহাদের মধ্যে একটি অতি দুর্বল আকর্ষণ বলের সৃষ্টি হয় এবং অণুগুলিকে চাপ প্রয়োগে এবং উষ্ণতা কমিয়ে তরল এবং কঠিনে পরিণত করা যাবে।

10.15 সারাংশ (Summary)

তীব্র পরাতড়িৎ ধর্মীমৌলের পরমাণুর সহিত তীব্র অপরাতড়িৎ ধর্মী মৌলের পরমাণুর সংযোগে আয়নীয় যৌগের সৃষ্টি হয়। পরাতড়িৎ ধর্ম মৌলের পরমাণু ইলেকট্রন ভাগ করে ক্যাটায়ন এবং অপরা তড়িৎ ধর্মীমৌলের পরমাণু সেই ইলেকট্রনের গ্রহণ করে অ্যানায়ন তৈরি করে। উহারা পরস্পর পরস্পরকে কুলম্বীয় বলদ্বারা আকর্ষণ করে আবদ্ধ অবস্থায় কেলাস জালকে অবস্থান করে। এই বন্ধনকে আয়নীয় বন্ধন বলে। যেমন Na^+Cl^-

- **জালকশক্তি :** আয়নীয় কেলাসের জালকে গ্রথিত আয়নগুলির সুস্থিতির পরিচায়ক জালক শক্তি। জালকশক্তি যত বেশি হয় যৌগের আয়নীয় ধর্ম তত বাড়ে। একমোল আয়নীয় যৌগের কেলাসকে ভেঙে বিপরীত আধান বিশিষ্ট মুক্ত গ্যাসীয় আয়ন তৈরি করতে যে শক্তির প্রয়োজন হয় তাকে জালক শক্তি বলে।
- **বর্ণ-হ্রাবার চক্র :** তাপরসায়নের হেসেস এর নীতির অনুসরণে আয়নীয় যৌগের গঠনতাপ নির্ণয় করার পদ্ধতি আলোচনা করা হয়েছে।
- **আয়নীয় যৌগের সমযোজী ধর্ম :** আয়ন বিকৃতি ও মেরু প্রবণতা (Deformation and polarisation)। আয়নীয় যৌগে অ্যানায়নের আকৃতি বড় এবং ক্যাটায়নের আকৃতি ছোট হলে অ্যানায়নের বিকৃতি হয় এবং তার ফলে আয়নীয় যৌগে কিছু সমযোজী চরিত্রের সৃষ্টি হয়। ক্যাটায়নের আকার যত ছোট হয়, আধান যত বেশি হয় এবং অ্যানায়নের আকার যত বড় হয়, আয়নীয় যৌগের সমযোজী যৌগে পরিণত হবার প্রবণতা তত বাড়ে।
- **ব্যাসার্ধ অনুপাত সূত্র (Radius ratio rules) :** আয়নীয় যৌগে আয়নদ্বয়ের ব্যাসার্ধের অনুপাত (r_+ / r_-) থেকে ক্যাটায়ন ও অ্যানায়নের সর্বগাঙ্ক নির্ণয় করা যায় এবং তার থেকে কি ধরনে কেলাস জালকে আয়নগুলি গ্রথিত আছে তা জানা যায়।
- **সমযোজী বন্ধন (Covalent bond) :** দুটি প্রায় সম অপরাধর্মী মৌল বা তড়িৎ ঋণাত্মকতার পার্থক্য খুব বেশি না হলে মৌল দুটির পরমাণুর ইলেকট্রন জোড়গঠন এবং আদানপ্রদান বা সম বন্টনের মাধ্যমে যে বন্ধনের সৃষ্টি হয় তাকে সমযোজী বন্ধন বলে। যোজ্যতা বন্ধন তত্ত্ব অনুযায়ী দুটি পারমাণবিক কক্ষকের অভিলেপনের ফলে পরমাণু দুটির নিউক্লিয়াস দ্বয়ের মধ্যে ইলেকট্রন ঘনত্ব বৃদ্ধি পায়; নিউক্লিয়াস দ্বয়ের মধ্যে বিকর্ষণ বল কমে যায় এবং জোটবদ্ধ অবস্থাটির শক্তি কমে যায় এবং পরমাণু দুটি অণুর সৃষ্টি করে।
- **সংকরায়ন (Hybridisation) :** কোনো অণুর কেন্দ্রীয় পরমাণুর বহিঃস্থ কক্ষের কক্ষকগুলি অণুর গঠনের প্রয়োজনে মিশে গিয়ে সমসংখ্যক মিশ্র কক্ষক গঠনকে সংকরায়ন বলে। সংকরায়নের মাধ্যমে অণুর গঠন আকৃতির ব্যাখ্যা দেওয়া যায়।

- যোজ্যতা কক্ষের আন্তঃ ইলেকট্রন জোড় বিকর্ষণ তত্ত্ব (VSEPR Model)।

অণুর কেন্দ্রীয় পরমাণুর বহিঃস্থ কক্ষের নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় ও একক বন্ধন জোড়ের পারস্পরিক বিকর্ষণের ফলে ইহাদের ত্রিমাত্রিক বিন্যাস এমন হবে যাতে বিকর্ষণ জনিত বল কম হয়। ইহার সাহায্যে অণুর গঠন ও বন্ধনকোণের পরিবর্তনের ব্যাখ্যা করা যায়।

- হাইড্রোজেন বন্ধন (Hydrogen bond) : তীব্র তড়িৎ মৌলের পরমাণুর সহিত সমযোজী বন্ধনে আবদ্ধ হাইড্রোজেন পরমাণু দুর্বল স্থির তড়িৎ আকর্ষণ বল দ্বারা অন্য একটি তড়িৎ ঋণাত্মক পরমাণুর সহিত যুক্ত হয়ে উভয়ের মধ্যে সেতু সৃষ্টি করে। ইহাকে হাইড্রোজেন বন্ধনী বলে। সাধারণতঃ HF, H₂O, NH₃ যৌগগুলিতে হাইড্রোজেন বন্ধনী হয়।
- ধাতব বন্ধন (Metallic Bond) : ধাতুগুলি বিশেষ পরিচায়ক ধর্মগুলি পটিতত্ত্বের মাধ্যমে ব্যাখ্যা করা যায়। আনব কক্ষক তত্ত্ব (Molecular orbital theory) ধাতুর ক্ষেত্রে বিশেষ ভাবে প্রয়োগ করা হয় এবং আনবকক্ষকগুলি পটির আকারে বিন্যস্ত হয়।
- ভ্যান্ডারওয়াল বল (Vander Waal's force) : অণুগুলির মধ্যে বিভিন্ন ধরনের অত্যন্ত দুর্বল আকর্ষণ বল ক্রিয়া করে তাঁদের ভ্যান্ডার ওয়াল বল বলা হয়।

10.16 সর্বশেষ প্রশ্নাবলী

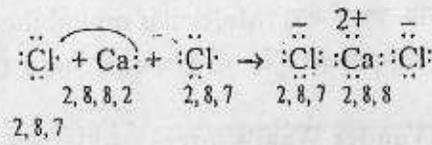
1. আয়নীয় কেলাসের জালকশক্তি বলতে কি বোঝায়? বর্ণ-ল্যাঞ্চে সমীকরণটি লিখুন ও উহাতে উপস্থিত বিভিন্ন পদের ব্যাখ্যা করুন।
2. MgS-র জালকশক্তি গণনা করুন। দেওয়া আছে : $\Delta H_f(\text{MgS}) = -82.2$, $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Mg}) = +36.5$; $I_1 + I_2 = +520.6$, $\Delta H_A(\text{S}) = +133.2$; $EA_1 + EA_2 = -72.4$ (সমস্ত মানগুলি K. C_A mol⁻¹ এ দেওয়া হল)
3. কক্ষক সংকরায়ন বলতে কি বোঝায়? BeF₂ ও CH₄ যৌগের সাহায্যে ইহা ব্যাখ্যা করুন।
4. ফ্যাজানের সূত্র ব্যাখ্যা করুন।
5. নিম্নের অণু / আয়নগুলির VSEPR তত্ত্ব দ্বারা সম্ভাব্য গঠনের অনুমান করুন।
XeF₂, BH₄⁻, ICl₄⁻, XeF₄.
6. BF₃ ও NF₃ অণুদুটির বিভিন্ন গঠন আকৃতির ব্যাখ্যা দিন।
7. 2-নাইট্রোফেনল ও 4-নাইট্রোফেনলের উদ্বায়ীতার তফাত কেন? কারণ দিন।

10.17 উত্তরমালা

10.17.1 অনুশীলনী

অনুশীলনী-1

1. Ca এর ইলেকট্রন বিন্যাস – $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^6 4S^2$ ইহার বহিঃস্থ কক্ষে নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় গ্যাস আরগনের থেকে দুটি ইলেকট্রন বেশি আছে। Cl এর ইলেকট্রন বিন্যাস $1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3p^5$, ইহার বহিঃস্থ কক্ষে আরগনের থেকে একটি ইলেকট্রন কম আছে। এখন Ca তীর তড়িৎ ধণাত্মক এবং Cl তীর তড়িৎ ঋণাত্মক। ফলে Ca দুটি ইলেকট্রন ত্যাগ করে Ca^{2+} আয়ন এবং প্রতিটি Cl পরমাণু একটি ইলেকট্রন গ্রহণ করে Cl^- আয়ন দেবে এবং উহারা স্থির তড়িৎ আকর্ষণ বল দ্বারা যুক্ত হবে। ইহার ফলে প্রত্যেকেই নিকটবর্তী নিষ্ক্রিয় গ্যাস আরগন এর ন্যায় সুস্থিত ইলেকট্রন বিন্যাস লাভ করবে। যৌগটি আয়নীয় হবে।



2 10.3.1 অনুচ্ছেদটি দেখুন

অনুশীলনী - 2 10.4.1 অনুচ্ছেদটি দেখুন।

অনুশীলনী - 3

$$1. \text{ ব্যাসার্ধ অনুপাত } \left(\frac{r_+}{r_-} \right) = \frac{0.65}{1.40} = 0.46$$

$$\text{সর্বগাঙ্ক} = 6$$

2. 10.4.5 অনুচ্ছেদ দেখুন

অনুশীলনী - 4

1. (ক) $r_{Ca^{2+}} + r_{F^-}$ অর্থাৎ r_0 এর মান CaF_2 যৌগে $r_{Ca^{2+}} + r_{Cl^-}$ অপেক্ষা কম হওয়ায় CaF_2 এর জালকশক্তি $CaCl_2$ এর থেকে অনেক বেশি। এই কারণে CaF_2 এর জালককে ভাঙতে অনেক বেশি শক্তির প্রয়োজন।
2. (খ) আয়নীয় যৌগ $Mg^{2+} O^{2-}$ এর আধানের গুণ ফল বেশি হওয়ায় জালক শক্তি অত্যন্ত বেশি।

$$\begin{aligned}
 U(\text{NaCl}) &= -\frac{6.023 \times 10^{23} \times 1.74756 \times 1 \times 1 (1.60218 \times 10^{-1})^2}{4 \times 3.14 \times 2.814 \times 10^{-10} \times 8.85418 \times 10^{-12}} \left(1 - \frac{1}{8}\right) \\
 &= -\frac{6.023 \times 1.74756 \times (1.60218)^2}{4 \times 3.14 \times 2.814 \times 8.854} \times 10^7 \times \frac{7}{8} \\
 &= -\frac{189.1322}{2503.474} \times 10^7 \text{ J mol}^{-1} \\
 &= -755.478 \text{ KJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

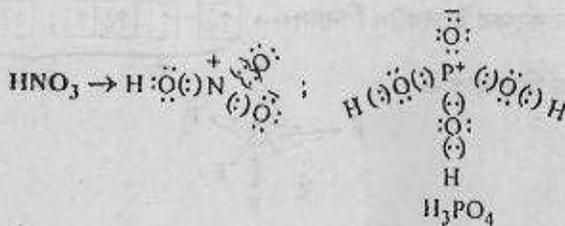
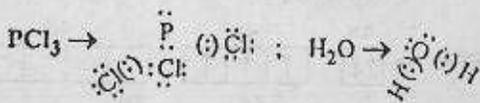
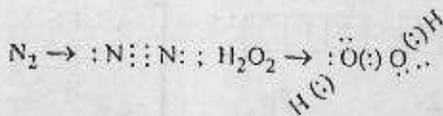
অনুশীলনী - 5

(i) অনুচ্ছেদ 10.7 এ ফ্যাজানের সূত্রের প্রয়োগ দেখুন।

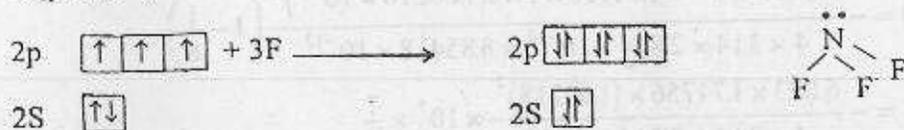
(ii) H^+ এর ব্যাসার্ধ খুবই কম। Cl^- এর ব্যাসার্ধ বেশি। HCl যৌগে Cl^- আয়নের বেশি বিকৃতির ফলে HCl যৌগটি সমযোজী হয়।

$r_{\text{Na}^+} \gg r_{\text{H}^+}$; NaCl যৌগে Cl^- আয়নের বিকৃতি হয়না।

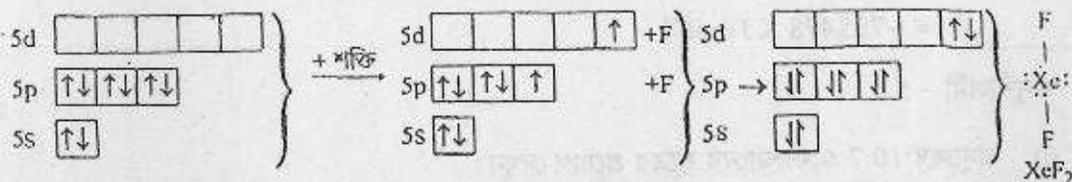
অনুশীলনী - 6



অনুশীলনী - 7



ভূমিভরের N এর যোজ্যতা কক্ষ

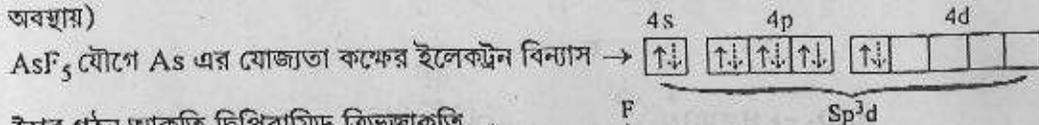
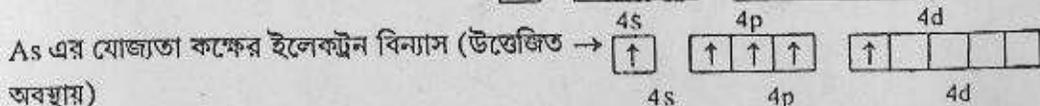
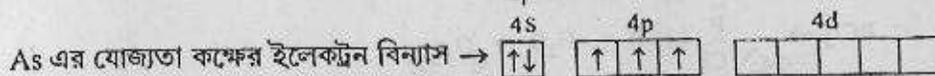
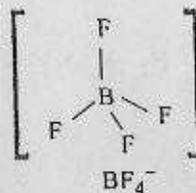
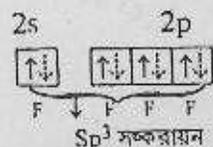
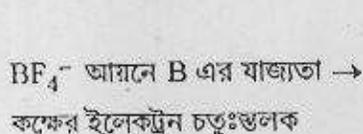
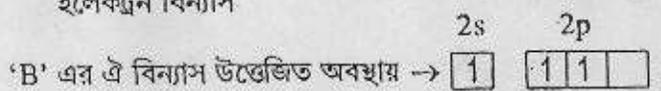
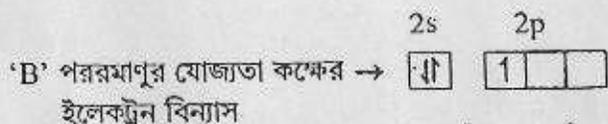


ভূমিভরে Xe এর
যোজ্যতা কক্ষ

উত্তেজিত অবস্থায়
Xe এর যোজ্যতা কক্ষ

অন্যগুলি উপরের পদ্ধতি অনুসরণ করে নিজে করুন :

অনুশীলনী - 8



ইহার গঠন আকৃতি দ্বিপিরামিড ত্রিভুজাকৃতি



SeF₆ টি নিজে করুন

অনুশীলনী - 9

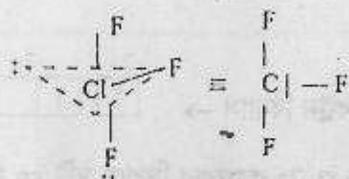
ClF₃ যৌগে Cl এর যোজ্যতা কক্ষে ইলেকট্রন সংখ্যা হল

$$7 + 3 = 10$$

ইলেকট্রন জোড় = 5 ;

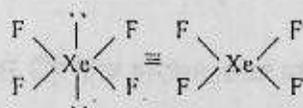
বন্ধন জোড় = 3 ; নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় = 2

√SEPR তত্ত্বমতে মতে ইলেকট্রন জোড়ের বিন্যাস হবে দ্বিপিরামিড ত্রিভুজা কৃতি। যেহেতু নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়ের Cl এর উপরিভাগে ত্রিমাত্রিক বিন্যাসের জন্য বেশি জায়গা লাগবে অতএব নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড় দুটি আনুভূমিক ত্রিভুজের দুটি কোণের দিকে বিস্তৃত হবে। এবং আকৃতি হবে T এর মত।



XeF₄ যৌগে Xe এর বহিঃস্থ কক্ষে ইলেকট্রন সংখ্যা = 8 + 4 = 12

ইলেকট্রন জোড় = $12/2 = 6$; ইহার মধ্যে 4টি বন্ধনজোড় ও দুটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়। উহাদের বিন্যাস অষ্টতলক। কিন্তু আকার হবে ষর্গাকারে।



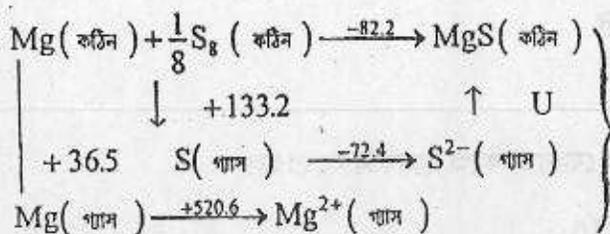
অন্যান্যগুলি নিজে চেষ্টা করুন

অনুশীলনী - 10 (i) ও (ii) উত্তরের জন্য অনুচ্ছেদ 10.9.3 দেখুন।

10.17.2 সর্বশেষ প্রধাবলী

1. অনুচ্ছেদ 10.5.1 এবং 10.5.2 দেখুন

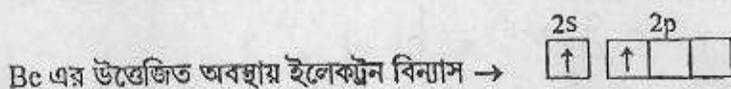
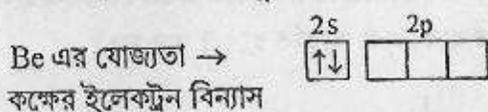
2.



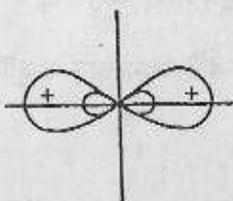
$$U = (-82.2) - (36.5 + 133.2 - 72.4 + 520.6) \text{ K Cal mol}^{-1}$$

$$= -700.1 \text{ K Cal mol}^{-1}$$

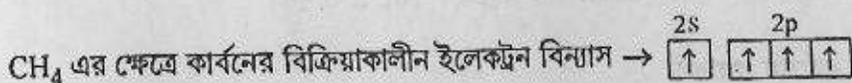
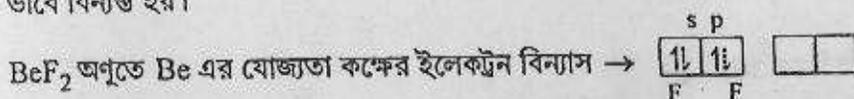
3. কক্ষক সংকরায়ন-পাঠ্যপুস্তকটিতে দেওয়া আছে।



এখন Be এর একটি 2p কক্ষক ও 2s কক্ষকের মিশ্রণে দুটি sp সংকর কক্ষক তৈরি হবে যাদের বিন্যাস সরল রৈখিক

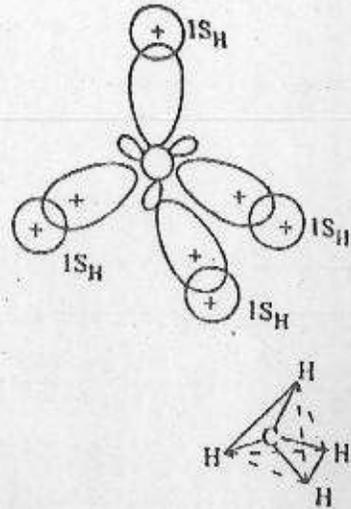


ঐ দুটি কক্ষকের সহিত দুটি ফ্লুরিন অভিলেপনের দ্বারা দুটি Be - F বন্ধনী হয় এবং সরলরৈখিক ভাবে বিন্যস্ত হয়।



চারটি কক্ষক পরস্পর মিশে গিয়ে চারটি সংকর কক্ষক তৈরি করে যারা চতুষ্ৰুঙ্কলের কোন বরাবর বিন্যস্ত হয়।

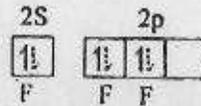
অতএব CH_4 হবে চতুঃস্তলক



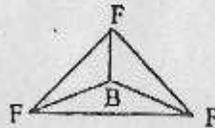
4 অনুচ্ছেদ 10.7 দেখুন।

5 পাঠ্য বইটি দেখুন।

6 BF_3 অণুতে B এর যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস \rightarrow



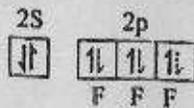
এখানে তিনটি বন্ধন জোড়ের বিন্যাস হবে সমতলিক ত্রিভুজ।



7 NF_3 অণুতে N এর যোজ্যতা কক্ষের ইলেকট্রন বিন্যাস \rightarrow

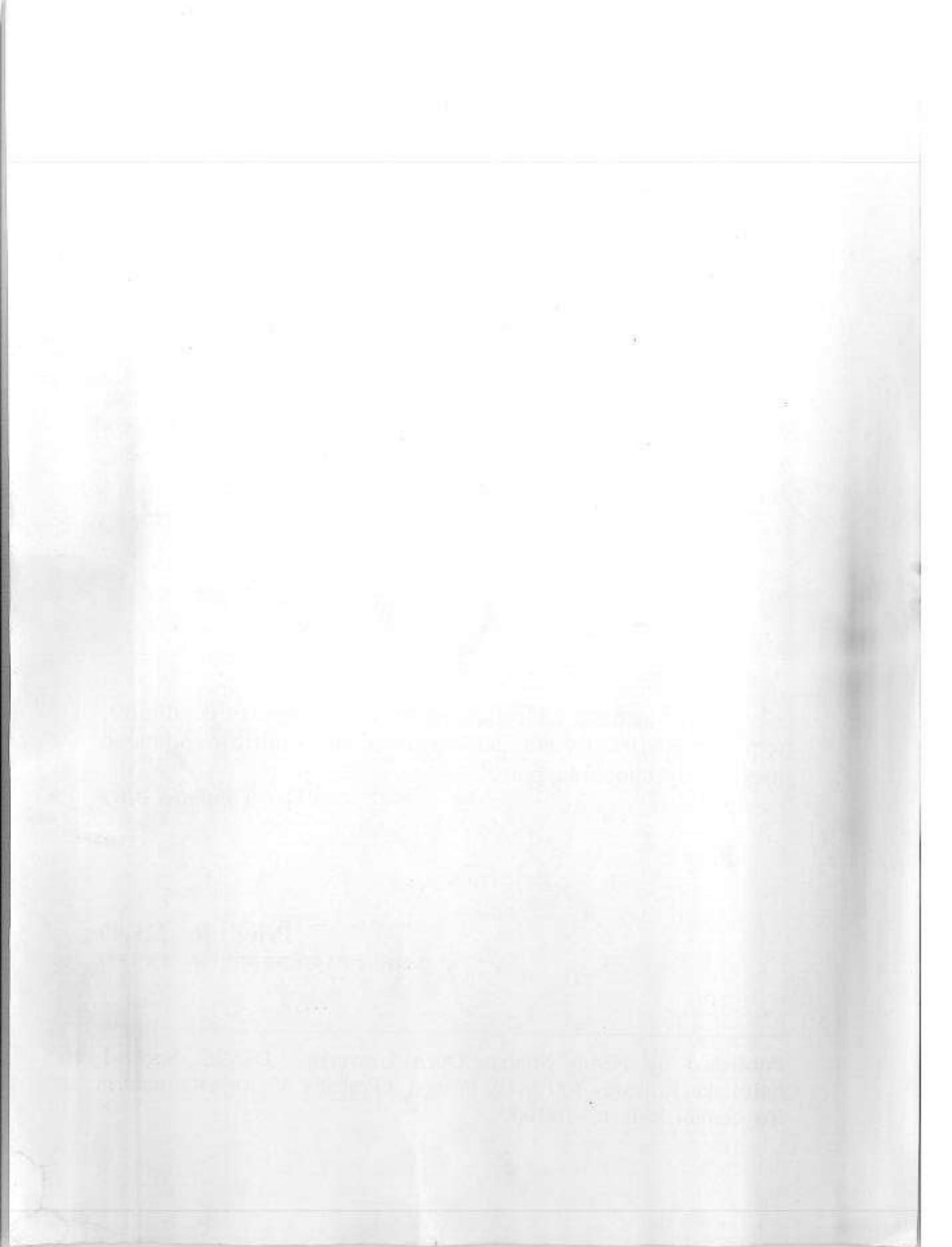
এই অণুতে নাইট্রোজেনের যোজ্যতা কক্ষে থাকে তিনটি বন্ধন জোড় এবং একটি নিঃসঙ্গ ইলেকট্রন জোড়; এদের বিন্যাস চতুঃস্তলকের চারটি কোণে। অতএব NF_3 হবে পিরামিডের মত।

7 2-নাইট্রোফেনলে অনুমধ্যস্থিত বা অন্ত আণবিক হাইড্রোজেন বন্ধনীর জন্য বিচ্ছিন্ন অণুর সৃষ্টি হয়। উদ্বায়ী হয়। 4-নাইট্রোফেনলে মূলক দুটি বেঞ্জিন বলয়ে সর্বাপেক্ষা দূরে থাকার জন্য অন্তঃ আণবিক হাইড্রোজেন বন্ধনী তৈরি করতে পারে না। অপরদিকে আন্তঃ আণবিক হাইড্রোজেন বন্ধনীর ফলে অণুগুলি সংযোজিত হয়। ফলে উদ্বায়ীতা কমে যায়।



Note

Note



মানুষের জ্ঞান ও ভাবকে বইয়ের মধ্যে সঞ্চিত করিবার যে একটা প্রচুর সুবিধা আছে, সে কথা কেহই অস্বীকার করিতে পারে না। কিন্তু সেই সুবিধার দ্বারা মনের স্বাভাবিক শক্তিকে একেবারে আচ্ছন্ন করিয়া ফেলিলে বুদ্ধিকে বাবু করিয়া তোলা হয়।

—রবীন্দ্রনাথ ঠাকুর

ভারতের একটা mission আছে, একটা গৌরবময় ভবিষ্যৎ আছে, সেই ভবিষ্যৎ ভারতের উত্তরাধিকারী আমরাই। নূতন ভারতের মুক্তির ইতিহাস আমরাই রচনা করছি এবং করব। এই বিশ্বাস আছে বলেই আমরা সব দুঃখ কষ্ট সহ্য করতে পারি, অন্ধকারময় বর্তমানকে অগ্রাহ্য করতে পারি, বাস্তবের নিষ্ঠুর সত্যগুলি আদর্শের কঠিন আঘাতে ধূলিসাৎ করতে পারি।

—সুভাষচন্দ্র বসু

Any system of education which ignores Indian conditions, requirements, history and sociology is too unscientific to commend itself to any rational support.

—Subhas Chandra Bose

Price : Rs. 225.00

(NSOU-র ছাত্র-ছাত্রীদের কাছে বিক্রয়ের জন্য নয়)

Published by Netaji Subhas Open University, DD-26, Sector-I, Salt Lake, Kolkata - 700 064 & Printed at Prabaha, 45, Raja Rammohan Roy Sarani, Kolkata - 700 009.