

## প্রাককথন

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

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

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

এই অভিনব আয়োজনের বেশ কিছু প্রয়াসই এখনও পরীক্ষামূলক—অনেক ক্ষেত্রে একেবারে প্রথম পদক্ষেপ। 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.) শূভ শঙ্কর সরকার  
উপাচার্য

তৃতীয় পুনর্মুদ্রণ : এপ্রিল, 2016

---

বিশ্ববিদ্যালয় মঞ্জুরি কমিশনের দূরশিক্ষা ব্যুরোর বিধি অনুযায়ী ও অর্থানুকূলে মুদ্রিত।

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

## পরিচিতি

বিষয় : রসায়ন

সাম্মানিক স্তর

### পাঠক্রম : পর্যায় : ECH 07 : 01

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

### পাঠক্রম : পর্যায় : ECH 07 : 02

	রচনা	সম্পাদনা
একক 6	অধ্যাপক বিজয়কৃষ্ণ রায়	ড. পার্থ সেন
একক 7	ঐ	ঐ
একক 8	অধ্যাপক রাণা সেন	ঐ
একক 9	ঐ	ঐ
একক 10	অধ্যাপক বিজয়কৃষ্ণ রায়	ঐ

### প্রজ্ঞাপন

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

ড. অসিত বরণ আইচ  
কার্যনির্বাহী নিবন্ধক





নেতাজি সুভাষ মুক্ত বিশ্ববিদ্যালয়

ই. সি. এইচ — ০৭

ভৌত রসায়ন-II

পর্যায়

1

দ্রবণসমূহ ও দশা-নিয়ম

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

পর্যায়

2

বিক্রিয়া সাম্য

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



---

## একক - 1 □ দ্রবণ I

---

গঠন

- 1.1 প্রস্তাবনা
  - উদ্দেশ্য
- 1.2 দ্রবণের প্রকারভেদ
- 1.3 দ্রবণের গাঢ়ত্ব প্রকাশের বিভিন্ন উপায় ও একক
- 1.4 গাঢ়ত্বের এক একক থেকে অন্য এককে পরিবর্তন
- 1.5 কঠিন দ্রাবের তরলে দ্রবণ
  - 1.5.1 কঠিন দ্রাবের আদর্শ দ্রাব্যতা গণনা
- 1.6 তরলে গ্যাসের দ্রবণ
  - 1.6.1 গ্যাসের দ্রাব্যতার উপর চাপের প্রভাব : হেনরীর সূত্র
  - 1.6.2 হেনরী সূত্রের তাপগতিক উপপাদন ও সূত্রটির প্রয়োগ
  - 1.6.3 গ্যাসের দ্রাব্যতার ওপর উষ্ণতার প্রভাব
  - 1.6.4 দ্রাব গ্যাস ও দ্রাবক তরলের প্রকৃতির ওপরে দ্রাব্যতার নির্ভরতা
- 1.7 তরলে তরলের দ্রবণ
  - 1.7.1. রাউল্ট সূত্র ও সূত্রের তাপগতিক উপপাদন
  - 1.7.2. রাউল্ট সূত্রের লেখ
  - 1.7.3. ডুহেম-মারগিউলস সমীকরণ
- 1.8 আদর্শ দ্রবণ, প্রকৃত দ্রবণ ও অমিশ্রণীয়তা
- 1.9 তরল, বাষ্প ও সমগ্র সংযুক্তির সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন
- 1.10 স্ফুটনাংক - সংযুক্তি লেখচিত্র
- 1.11 সংক্ষিপ্তসার
- 1.12 সর্বশেষ প্রপ্রাবলি
- 1.13 উত্তরমালা

## 1.1 প্রস্তাবনা

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

### উদ্দেশ্য

এই এককটি পাঠ করলে আপনি —

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



## 1.2 দ্রবণের প্রকারভেদ (Different Types of Solutions)

জলে পদার্থের দ্রবণকে জলীয় দ্রবণ (aqueous solution) এবং অন্যান্য দ্রাবকে পদার্থের দ্রবণকে সাধারণত অ-জলীয় দ্রবণ (nonaqueous solution) বলে। পারদ ও ধাতুর দ্রবণকে পারদ মিশ্র বা অ্যামালগাম (amalgam) বলে। যেমন জিঙ্ক, অ্যাম্যালগাম, পটাশিয়াম অ্যামালগাম ইত্যাদি। পারদমিশ্রণের (amalgamation) ফলে ধাতুর ধর্ম-সংযত (modify) হয়। যেমন ধাতব সোডিয়াম একটি শক্তিশালী বিজারক কিন্তু সোডিয়াম অ্যামালগাম একটি স্বল্পক্ষমতার বিজারক।

একটি দ্রবণ কঠিন, তরল বা গ্যাসীয় হতে পারে। দ্রাব ও দ্রাবকের ভৌত অবস্থার উপর নির্ভর করে নানা প্রকার বিভিন্ন রকমের দ্রবণ পাওয়া যায়। এদের সারণী 1.1 দেখান হয়েছে।

সারণী 1.1 দ্রবণের প্রকারভেদ

প্রকার	দ্রাবের প্রকৃতি	দ্রাবকের প্রকৃতি	উদাহরণ
1.	গ্যাস	গ্যাস	গ্যাস মিশ্রণ, যেমন বায়ু
2.	গ্যাস	তরল	কার্বনেটেড পানীয় বা বায়ুপূর্ণ জল (aerated water) যা আসলে উচ্চচাপে CO <sub>2</sub> এর জলীয় দ্রবণ; যেমন সোডা, লেমনেড, ইত্যাদি।
3.	গ্যাস	কঠিন	ধাতু বা খনিজ পদার্থ দ্বারা গ্যাসের দ্রবণ বা বহিষ্কৃতি (adsorption); যেমন Pd তে H <sub>2</sub>
4.	তরল	গ্যাস	
5.	তরল	তরল	জলে ইথাইল অ্যালকোহল, তেলে-বেঞ্জিন
6.	তরল	কঠিন	দস্তার পারদ (জিঙ্ক অ্যামালগাম)
7.	কঠিন	গ্যাস	
8.	কঠিন	তরল	জলে নুন, শরবৎ (জলে চিনির দ্রবণ)
9.	কঠিন	কঠিন	সঙ্কর ধাতু যেমন ব্রাস (পিতল), কাঁসা

সাধারণভাবে গ্যাসের মধ্যে তরলের (4নম্বর উদাহরণ) ও কঠিনের (7নম্বর উদাহরণ) মিশ্রণকে ঠিক প্রকৃত দ্রবণ ধরা হয় না। আবার অনেকসময় গ্যাসের বা তরলের মধ্যে তরলের বা কঠিনের অবদ্রবণকে প্রকৃত দ্রবণ বলে ভুল হয়। যেমন ধোঁয়া (smoke), তুষার ইত্যাদি। ধোঁয়া হল বাতাসে অতিক্রম কঠিন যথা কার্বন কণার অবদ্রবণীয় মিশ্রণ বা বিকীর্ণন (dispersion)। আবার তুষার হল বাতাসে অতিক্রম জলকণার অবদ্রবণীয় বিকীর্ণন (dispersion) একইরকমভাবে দুধ হল জলে বিভিন্ন তরল ফ্যাট বা জেলের বিকীর্ণন - যাকে ইমালসান (emulsion) বলা হয়।

এই এককটিতে আমরা কঠিন-তরল, গ্যাস-তরল এবং তরল-তরল দ্রবণের বিষয়ে আলোচনা করব।

আত্মসমীক্ষার প্রশ্ন

1. নিম্নলিখিত সংমিশ্রণগুলিতে কোন প্রকারের দ্রবণ বর্তমান বলুন
  - i) সোডা জল
  - ii) কয়েন (Coin)
  - iii) অ্যাসিটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণ
  - iv) পটাসিয়াম অ্যামালগাম

---

### 1.3 দ্রবণের গাঢ়ত্ব প্রকাশের বিভিন্ন একক ও মাপ (Different units & measures of expressing concentration of solution)

---

দ্রবণে দ্রাব ও দ্রাবকের আপেক্ষিক পরিমাণকে দ্রবণে দ্রাবের গাঢ়ত্বের সাহায্যে প্রকাশ করা হয়। গাঢ়ত্ব প্রকাশের কতকগুলি একক (unit) ও মাপ (measure) নীচে দেওয়া হলো।

#### 1. মোলারিটি (Molarity) (M)

দ্রবণের মোলারিটি (M) বলতে দ্রাবের যত সংখ্যক মোল  $1 \text{ dm}^3$  দ্রবণে (অর্থাৎ প্রতি লিটার দ্রবণে) দ্রবীভূত থাকে, তাকে বোঝায়। দ্রাবের  $x$  মোল  $1 \text{ dm}^3$  দ্রবণে দ্রবীভূত হলে দ্রবণটি হবে  $x$  মোলার বা  $x(M)$  বা  $x \text{ mol dm}^{-3}$

$$\text{অর্থাৎ মোলারিটি (M) = } \frac{\text{দ্রাবের মোলসংখ্যা}}{\text{dm}^3 \text{ এককে দ্রবণের আয়তন}} \dots\dots\dots (1)$$

#### 2. মোল্যালিটি (molality) (m)

দ্রবণের মোল্যালিটি (m) বলতে দ্রাবের যত সংখ্যক মোল  $1 \text{ Kg}$  দ্রাবকে দ্রবীভূত থাকে, তাকে বোঝায়। দ্রাবের  $x$  মোল  $1 \text{ Kg}$  দ্রাবকে দ্রবীভূত হলে দ্রবণটি হবে  $x$  মোল্যাল বা  $x (m)$  বা  $x \text{ mol Kg}^{-1}$

$$\text{অর্থাৎ মোল্যালিটি (m) = } \frac{\text{দ্রাবের মোলসংখ্যা}}{\text{kg এককে দ্রাবকের ভর}} \dots\dots\dots (2)$$

#### 3. নর্মালিটি (Normality) (N)

দ্রবণের নর্মালিটি (N) বলতে দ্রাবের যত সংখ্যক গ্রাম তুল্যাক (gram equivalent)  $1 \text{ dm}^3$  দ্রবণে দ্রবীভূত থাকে, তাকে বোঝায়। দ্রাবের  $x$  গ্রাম তুল্যাক  $1 \text{ dm}^3$  দ্রবণে দ্রবীভূত হলে দ্রবণটি হবে  $x$  নর্মাল বা  $x (N)$  বা  $x \text{ gm-equiv dm}^{-3}$  অর্থাৎ

---

$$\text{দ্রষ্টব্য : } 1 \text{ dm}^3 = 1 (\text{decimeter})^3 = (10 \text{ centimeter})^3 = 10^3 \text{ cm}^3 \approx 1 \text{ লিটার}$$

$$\text{নর্মালিটি (N)} = \frac{\text{দ্রাবের গ্রাম তুল্যাংকের সংখ্যা}}{\text{dm}^3 \text{ এককে দ্রবণের আয়তন}} \dots\dots\dots (3)$$

লক্ষণীয় যে মোলারিটি ও নর্মালিটির সংজ্ঞায় দ্রাবের দ্রবীভূত হওয়ার কথা বলা হয়েছে। কিন্তু মোল্যালিটির সংজ্ঞায় দ্রাবের দ্রবীভূত হওয়ার কথা বলা হয়েছে 1 Kg. দ্রাবকে।

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

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

$$\text{একইভাবে দ্রবণে দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশ, } x_1 = n_1 / (n_1 + n_2) \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{কাজে কাজেই } x_1 + x_2 = 1 \dots\dots\dots (6)$$

$$\text{দ্রবণে দুই বা তার বেশী উপাদান থাকলে সাধারণভাবে } i \text{ উপাদানের মোল ভগ্নাংশ, } x_i = n_i / \sum n_i \dots\dots\dots (7)$$

যেখানে  $n_i = i$  উপাদানের মোল সংখ্যা এবং

$$\sum n_i = \text{দ্রবণে সমস্ত উপাদানের মোল সংখ্যার যোগফল।}$$

দ্রষ্টব্য :- মোল ভগ্নাংশে কিংবা মোল্যালিটিতে প্রকাশিত গাঢ়ত্ব তাপমাত্রার সাথে পরিবর্তিত হয় না। কিন্তু মোলারিটি ও নর্মালিটি তাপমাত্রার সাথে কিছুটা পরিবর্তিত হয় না।

#### 5. শতাংশ (Percentage, %)

দ্রাবের যত ভর বা আয়তন দ্রবণের 100 ভর বা 100 আয়তনাংশে দ্রবীভূত থাকে, তাকে ঐ দ্রবণে দ্রাবের শতাংশ (%) বলে। এই মাপ চার রকমে প্রকাশ করা যায়।

দ্রবণের মাত্রা

i)  $x$  ml ইথানল 100 ml দ্রবণে উপস্থিত =  $x$  % (V/V)

ii)  $x$  gm চিনি 100 ml দ্রবণে উপস্থিত =  $x$  % (W/V)

iii)  $x$  ml ইথানল 100 gm দ্রবণে উপস্থিত =  $x$  % (V/W)

iv)  $x$  gm চিনি 100 gm দ্রবণে উপস্থিত =  $x$  % (W/W)

বলে দেওয়া না থাকলে  $x$  % মাত্রা বলতে  $x$  % (weight/weight) অর্থাৎ  $x$  % (ভর/ভর) মাত্রাই বোঝাবে।

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

যখন কোন দ্রাব কোন একটি দ্রবণে খুবই অল্প পরিমাণে থাকে, তখন তার গাঢ়ত্ব সাধারণত মিলিয়ামে বা ppm এ প্রকাশ করা হয়। যেমন  $10^6$  kg সমুদ্র জলে 5.8 kg অক্সিজেন থাকলে তার অর্থ 5.8 অংশ অক্সিজেন এক মিলিয়ন বা  $10^6$  অংশ সমুদ্র জলে আছে। সুতরাং সমুদ্র জলে অক্সিজেনের গাঢ়ত্ব 5.8 ppm। বায়ুমণ্ডলকে যেসব গ্যাস দূষিত করে যেমন  $SO_2$ , Co ইত্যাদি কিংবা পানীয় জলকে যারা দূষিত করে যথা As, Pb ইত্যাদি তাঁদের গাঢ়ত্বও সাধারণত ppm প্রকাশ করা হয়।

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{অর্থাৎ } x_2 = \frac{m_2}{m_2 + (1/M_1)} = \frac{m_2 M_1}{1 + m_2 M_1} \dots\dots\dots (10)$$

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

$$1 \text{ dm}^3 \text{ দ্রবণে দ্রাবকের ভর} = (1 \times e - C_2 M_2) \text{ kg}$$

$$\therefore 1 \text{ dm}^3 \text{ দ্রবণে দ্রাবকের মোলসংখ্যা} = \frac{1 \times e - C_2 M_2}{M_1} \text{ mol}$$

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

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

10 ও 11 সমীকরণ দুটি দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ, মোলারিটি ও মোল্যালিটির মধ্যে সম্পর্ক নির্ধারণ করে।

এখন দ্রবণটি অসীম - লঘু (infinitely dilute) হলে  $m_2$  বা  $C_2$  প্রায় শূন্যের কাছাকাছি। এখন রাশির মাথায় 0 চিহ্ন অসীম - লঘু অবস্থাকে এবং  $\approx$  চিহ্ন 'প্রায় সমান' কথাটি বোঝাতে ব্যবহৃত হলে, অসীম - লঘু অবস্থায় 10 সমীকরণের ডান অংশের হর (denominator)  $1 + m_2 M_1 \approx 1$  আবার (11) সমীকরণের ডান অংশের হর  $C_2 M_1 + C_2 M_2 + e \approx P$  কাজেই (10) ও (11) সমীকরণ দুটির থেকে পাই

$$x_2^{\circ} = m_2^{\circ} M_1 = c_2^{\circ} M_1 / P^{\circ} \dots\dots\dots (12)$$

এখানে  $P = P^{\circ}$  যেখানে  $P^{\circ}$  মানে অসীম-লঘু অবস্থায় দ্রাবকের অর্থাৎ বিশুদ্ধ দ্রাবকের ঘনত্ব।

সমীকরণ (12) দেখায় যে অসীম লঘু বা খুব লঘু দ্রবনে মোল ভগ্নাংশ, মোলারিটি ও মোল্যালিটি পরস্পরের সমানুপাতিক।

উদাহরণ 1 : একটি গাড় সালফিউরিক অ্যাসিডে দ্রবনে ভর হিসাবে 98% (W/W) অ্যাসিড আছে। দ্রবনের ঘনত্ব  $1.85 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$  হলে দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মাত্রা মোলারিটি ও মোল ভগ্নাংশে প্রকাশ করুন। জলকে দ্রাবক হিসাবে ধরে সালফিউরিক অ্যাসিডের মাত্রা মোল্যালিটিতেও বার করুন। এক্ষেত্রে মোল্যালিটি এত বেশি কেন ?

সমাধান :

●  $1 \text{ m}^3$  দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোলসংখ্যা

$$= \frac{1 \text{ m}^3 \text{ দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের ভর}}{\text{সালফিউরিক অ্যাসিডের মোলার ভর}}$$

$$= \frac{(98/100) \times 1.85 \times 10^3 \text{ Kg}}{0.098 \text{ Kg-mole}^{-1}} = 1.85 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$\therefore 1 \text{ dm}^3 \text{ দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোলসংখ্যা} = \frac{1.85 \times 10^4}{10^3} \text{ mol}$$

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

● দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোল ভগ্নাংশ

$$= \frac{\text{নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোল সংখ্যা}}{\text{ঐ নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রবনে মোট মোল সংখ্যা}}$$

$$= \frac{100 \text{ kg দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোল সংখ্যা}}{\text{ঐ দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোলসংখ্যা} + \text{ঐ দ্রবনে জলের মোল সংখ্যা}}$$

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

কারণ গ্রন্থ অনুযায়ী  $100 \text{ kg}$  দ্রবনে  $98 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$  ও  $2 \text{ kg}$  জল আছে।

● দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোল্যালিটি

$$\frac{\text{নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রবনে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোল সংখ্যা}}{\text{ঐ নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রবনে kg এককে দ্রাবকের ভর}}$$

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

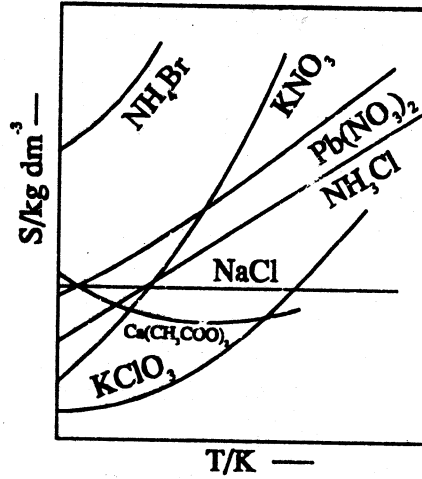
গাঢ় সালফিউরিক অ্যাসিডে জলের পরিমাণ অত্যন্ত কম থাকায় এবং তাকেই দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করায় এক্ষেত্রে সালফিউরিক অ্যাসিডের মোল্যালিটি এত বেশি হয়েছে।

### আম্বাসমীকার প্রশ্ন

2. 0.100 kg জলে 0.010 kg ইথানল মিশিয়ে একটি দ্রবণ তৈরী করা হয়েছে। ডালে ইথানলের মোল্যালিটি ও উভয় সংঘটকের মোল ভগ্নাংশ বার করুন।
3. 0.03% (W/V) মাত্রার ক্রিস্টাল ভায়োলেটের (crystal violet) এর একটি জলীয় দ্রবণ থেকে 0.002 dm<sup>3</sup> নিয়ে জল দিয়ে তার আয়তন 0.1 dm<sup>3</sup> করা হ'ল। শোষণে এই দ্রবণে ক্রিস্টাল ভায়োলেটের মাত্রা মোলারিটি, মোল্যালিটি ও মোল ভগ্নাংশে বার করুন। ধরে নিন জলের দ্রবণটি খুব লঘু এবং জলের ঘনত্ব = 1 Kg dm<sup>-3</sup> এবং ক্রিস্টাল ভায়োলেটের মোলার ভর = 0.40799 Kg mol<sup>-1</sup>

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

নির্দিষ্ট উষ্ণতায় যখন কোন কঠিন দ্রাব কোন তরল দ্রাবকে দ্রবীভূত করার জন্য কঠিনটিকে ধারাবাহিকভাবে একটু একটু করে তরলে যুক্ত করা হয়, তখন কঠিন দ্রাবটি দ্রবীভূত হ'তে হ'তে অবশেষে এমন একটি অবস্থা আসে, যখন আর কোন দ্রাব তরলে দ্রবীভূত হয় না এবং কিছু অতিরিক্ত কঠিন দ্রাব তরলে অদ্রবীভূত অবস্থায় থেকে যায়। নির্দিষ্ট তাপমাত্রার এই অবস্থায় সর্বোচ্চ পরিমাণ দ্রাব তরল দ্রাবকে উপস্থিত থাকে। কঠিন দ্রাবের এই অবস্থার দ্রবণটিকে ঐ নির্দিষ্ট তাপমাত্রার সংপূর্ণ (saturated) দ্রবণ বলে। নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যত ভরের দ্রাব প্রতি 0.100 kg দ্রাবকে উপস্থিত থেকে সংপূর্ণ দ্রবণ তৈরী করে, তাকে ঐ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় ঐ দ্রাবকে দ্রাবের দ্রাব্যতা (solubility) বলে। এই দ্রাব্যতা প্রধানত: নির্ভর করে তরলের ও কঠিনের প্রকৃতি ও উষ্ণতার ওপর। সাধারণত: দুটি পদার্থের রাসায়নিক চরিত্র বা ধরণ এবং সংরচনা (Structure) একজাতীয় (alike) হলে তারা পরস্পরের মধ্যে সহজে দ্রবণীয় হয়। যেমন জৈব কঠিনগুলি তরল জৈব দ্রাবক যথা বেঞ্জিন, টলুইন, অ্যালকোহলে সহজে দ্রবণীয় হয় - কিন্তু জলে সহজে দ্রবণীয় হয় না। আবার অজৈব পদার্থগুলি ও জৈব হাইড্রক্সি সকল জলে কম বেশি দ্রবণীয়। ব্যতিক্রম হল ভারী ধাতব হাইড্রক্সাইড গুলো, এগুলি জলে অদ্রব্য। তাপমাত্রার সহিত দ্রাব্যতার পরিবর্তন - তরল দ্রাবকে কঠিন দ্রাবের দ্রাব্যতা উষ্ণতার উপর নির্ভরশীল। দ্রাব্যতা (s) বনাম উষ্ণতা (T) র লেখচিত্রকে দ্রাব্যতা-লেখ (solubility curve) বলে। চিত্র (1) এ কিছু বিশেষ পদার্থের দ্রাব্যতা -লেখ দেখান হয়েছে। বেশীর ভাগ কঠিনের দ্রাব্যতা উষ্ণতা বাড়ার সাথে বাড়ে। যেমন KNO<sub>3</sub>, KCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH ইত্যাদি। এইসব দ্রাব দ্রবীভূত হ'লে সিস্টেমে তাপ শোষিত হয় অর্থাৎ দ্রবীভূত হওয়ার প্রক্রিয়াটি তাপগ্রাহী (endothermic)। আবার ক্যালসিয়াম অ্যাসিটেট ও অন্যান্য জৈব অ্যাসিডের ক্যালসিয়াম লবণের দ্রাব্যতা উষ্ণতা বাড়ার সাথে কমে। এইসব লবণের দ্রবণে তাপ বার হয় অর্থাৎ এইসব লবণের দ্রবীভূত হওয়ার প্রক্রিয়াটি তাপ উদগারী (exothermic) উষ্ণতা বাড়ার সাথে কোনো লবণের দ্রাব্যতা বাড়ে না কমবে তা বৃদ্ধিতে গেলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সংপূর্ণ দ্রবণে বিরাজমান জৈব-সাম্যাবস্থা (Physical equilibrium) টিকে বোঝা প্রয়োজন। এই সাম্যাবস্থাটিকে নিম্নলিখিত জৈব বিক্রিয়া দ্বারা প্রকাশ করা যায়।



চিত্র : 1.1

চিত্র (1.1) বিভিন্ন কঠিন দ্রাবের দ্রাব্যতা লেখ।  
S মানে দ্রাব্যতা T মানে উষ্ণতা

$i$  (দ্রাব) +  $l$  (দ্রাবক)  $\rightleftharpoons$   $i$  (s) (দ্রবণ) ..... (13) এখন ল্য-শ্যাটেলীয়ারের নীতি (Le Chatelier's principle) হ'তে আমরা জানি যদি কঠিন দ্রাবের সংস্পর্শে থাকা কোন সংপৃক্ত দ্রবণের উষ্ণতা বাড়ান হয়, তবে ওই সিস্টেমে (13) নম্বর সাম্যাবস্থাটি এমনভাবে পরিবর্তিত হ'বে যাতে তাপ শোষিত হতে পারে। সুতরাং এটা সহজেই বোঝা যায় যে তাপ উদ্গারী প্রক্রিয়ায় সিস্টেমে তাপ দিলে (13) নম্বর ভৌত-সাম্যাবস্থাটি পশ্চাৎ-দিকে (backward direction) ধাবিত হবে অর্থাৎ দ্রাবের দ্রাব্যতা কমবে। আবার তাপগ্রাহী প্রক্রিয়ায় সিস্টেমে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে (13) নম্বর ভৌত বিক্রিয়াটি সামনের দিকে (forward direction) ধাবিত হবে অর্থাৎ দ্রাবের দ্রাব্যতা বাড়বে।

এখন সাম্য ধ্রুবকের (equilibrium constant) তাপগতিক রূপ থেকে আমার জানি যদি কঠিন দ্রাব ও তরল দ্রাবকের সক্রিয় ভর (বিশেষক্রমে  $a_i$  ও  $a_l$ ) এবং দ্রবণে অ-আয়নিত দ্রাবের সক্রিয় ভর গুণাক  $f_i(s)$  ধরা হলে (13) বিক্রিয়াটির

$$\text{সাম্য - ধ্রুবক, } K = \frac{a_i(s)}{a_i a_l} = \frac{S_i f_i(s)}{a_i a_l} = S_i(s) \dots \dots \dots (14)$$

[কারণ দ্রবণে দ্রাবের সক্রিয় ভর  $a_i(s) =$  দ্রাব্যতা বা  $i$ -এর গাঢ়ত্ব  $\cdot S_i$ ,  $X$  সক্রিয় ভর গুণাক,  $f_i(s)$  এবং  $a_i = a_l = 1$  ও লঘু দ্রবণে  $f_i(s) \approx 1$ .] সুতরাং সাম্যাবস্থার তাপগতিক শর্তানুসারে, প্রতি মোল দ্রাবের জন্য দ্রবণে গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,  $\Delta G_{\text{sol}}^n = -RT \ln K = -RT \ln S_{i(s)} \dots \dots \dots (15)$

তাপগতিক তথ্যানুসারে সমরূপ (corresponding) মোলার এনট্রপির পরিবর্তন  $\Delta S_{\text{sol}}^n = \left[ \frac{\delta (\Delta G_{\text{sol}}^n)}{\delta T} \right]_P$  অথবা

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

$$\therefore \text{সমরূপ এনথ্যালপির পরিবর্তন } \Delta H_{\text{sol}}^{\text{n}} = \Delta G_{\text{sol}}^{\text{n}} + T \Delta S_{\text{sol}}^{\text{n}}$$

$$\text{অথবা } \Delta H_{\text{soln}} = -RT \ln S_{i(s)} + RT \ln S_{i(s)} + RT^2 \left[ \frac{\delta \ln S_{i(s)}}{\delta T} \right]_p = RT^2 \left[ \frac{\delta \ln S_{i(s)}}{\delta T} \right]_p$$

$$\text{অথবা } \left[ \frac{\delta \ln S_{i(s)}}{\delta T} \right]_p = \frac{\Delta H_{\text{soln}}}{RT^2} \dots \dots \dots (17)$$

সূত্রাং বিভিন্ন উষ্ণতায় অবিয়োজিত বা অ-আয়নিত দ্রাবের দ্রাব্যতা মাপলে তার থেকে দ্রবীভূত হওয়ার ফলে বিভিন্ন তাপগতিক রাশির মাপ (measures of parameters) পাওয়া যাবে। 17 নম্বর সমীকরণ থেকে উষ্ণতা বাড়ার সাথে কোন দ্রাবের দ্রাব্যতা বাড়বে না কমবে এবং বাড়লে বা কমলে কতটা বাড়বে বা কমবে - এই উভয় তথ্যই জানতে পারা যায়। তাপগতিক নিয়মানুসারে তাপউৎপাদী প্রক্রিয়ায়  $\Delta H$  ধনাত্মক। সূত্রাং 17 সমীকরণ থেকে দেখা যায়  $\ln S_{i(s)}$  বনাম  $T$  লেখের নতি সেক্ষেত্রে হবে ঋণাত্মক অর্থাৎ তাপমাত্রা  $T$  বাড়লে  $S_{i(s)}$  কমবে। একইভাবে বলা যায় তাপগ্রাহী প্রক্রিয়ায় যেহেতু  $\Delta H$  ধনাত্মক, তাপমাত্রা বাড়লে, সেক্ষেত্রে  $S_{i(s)}$  বাড়বে। দ্রাব্যতা কতটা পরিমাণে বাড়বে বা কমবে তা বুঝতে গেলে 17 সমীকরণটিকে সমাকলিত (integration) করা প্রয়োজন। খুব অল্প তাপমাত্রার পরিবর্তনে  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{n}}$  এর বিশেষ পরিবর্তন হয় না। কাজে কাজেই  $\int d \ln S_{i(s)} = \int \frac{\Delta H_{\text{soln}}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_{\text{soln}}}{R} \int \frac{dT}{T^2}$

$$\text{অর্থাৎ } \ln S_{i(s)} = -\frac{\Delta H_{\text{soln}}}{RT} + z \dots \dots \dots (18) \text{ যেখানে একটি সমাকলন ধ্রুবক।}$$

আবার দুইটি বিভিন্ন উষ্ণতা  $T_1$  ও  $T_2$  তে  $i$  দ্রাবের দ্রাব্যতা যথাক্রমে  $S_{i(s,T_1)}$  ও  $S_{i(s,T_2)}$  হলে 1.18 থেকে পাই

$$\ln \left[ \frac{S_{i(s,T_1)}}{S_{i(s,T_2)}} \right] = \frac{\Delta H_{\text{soln}}}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \dots \dots \dots (19)$$

সূত্রাং যে কোন একটি উষ্ণতায় দ্রাব্যতা জানা থাকলে (19) সমীকরণ ব্যবহার করে অন্য উষ্ণতায় দ্রাবটির দ্রাব্যতা জানা যাবে, যদি দ্রাবটির দ্রবণ এ মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন  $\Delta H_{\text{soln}}$  জানা থাকে। আবার বিভিন্ন উষ্ণতায় দ্রাবটির দ্রাব্যতা মেপে  $\ln S_{i(s)}$  বনাম  $T^{-1}$  লেখ আঁকলে (18) সমীকরণ অনুযায়ী সেই লেখ হবে একটি সরলরেখা যার নতি হবে  $-\Delta H_{\text{soln}}/R$  এর সঙ্গে সমান। সূত্রাং (18) সমীকরণ ব্যবহার করে  $\Delta H_{\text{soln}}$  এর মান জানা যায়। অবশ্যই একথা মনে রাখা দরকার যে (18) ও (19) সমীকরণদ্বয় পুরোপুরি সঠিক নয়। কারণ উষ্ণতার সাথে  $\Delta H_{\text{soln}}$  এর মানেরও পরিবর্তন হয় [ তাপগতিবিদ্যায় কিরচফ (Kirchhoff's) সমীকরণ দেখুন] এবং তাই সেক্ষেত্রে (17) এর সমাকলনে  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{n}}$  কে সমাকলন চিহ্নের বাইরে আনা ঠিক নয়। তবে দুটি উষ্ণতা খুব কাছাকাছি হলে  $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{n}}$  এর মানকে ধ্রুবক ও তাপমাত্রা নিরপেক্ষ ধরা যেতে পারে। সেক্ষেত্রে (18) ও (19) সমীকরণদ্বয় ব্যবহারযোগ্য হবে।

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

যখন অনেকটা কঠিন দ্রাব (i) কোন দ্রাবকে ( $\ell$ ) যোগ করা হয়, তখন ঐ কঠিনটি দ্রাবকে সংপৃক্ত না হওয়া পর্যন্ত দ্রবীভূত হয়। অবশেষে সংপৃক্ত দ্রবণ তৈরী হলে দ্রবণে 1.13 এর মতো সাম্যাবস্থা বজায় থাকে। [i (দ্রাব) +  $\ell$  (দ্রাবক)]



$$\xrightarrow{\quad} i(s) \text{ (দ্রবণ)} \quad (13)$$

এখন তাপগতিক নিয়মানুযায়ী সাম্যাবস্থায় বিশুদ্ধ কঠিন দ্রাব  $i$  এর রাসায়নিক বিভব (Chemical potential,  $\mu_i$ ),

$$\text{সংপূর্ণ দ্রবণে দ্রাবটির রাসায়নিক বিভবের } [\mu_{i(s)}] \text{ এর সঙ্গে সমান। অর্থাৎ } \mu_i = \mu_{i(s)} \quad (20)$$

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

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

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

এখন  $T$  উষ্ণতায়  $l$  গ্রাম মোল  $i$  এর গলনের জন্য গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন অর্থাৎ  $[\Delta G_{\text{গলন}(T)}]$  বিশুদ্ধ তরল ও কঠিন  $i$  এর রাসায়নিক বিভব পার্থক্যের সঙ্গে সমান। অর্থাৎ  $\Delta G_{\text{গলন}(T)} = \mu_i^\circ - \mu_i$   $\therefore$  22 থেকে পাই,

$$\ln x_{i(s)} = - [\Delta G_{\text{গলন}(T)} / RT] \quad (23)$$

এখন সমীকরণ (23) সকল উষ্ণতায় সত্য। সুতরাং এটি নিশ্চয় কঠিন দ্রাবের গলনাক্ষের (melting point) উষ্ণতাত্ত্বে ( $T_m$ ) সত্য।  $\therefore \ln x_{i(s)} = - [\Delta G_{\text{গলন}(T_m)} / RT_m]$   $\therefore$  23 থেকে পাই,

$$\ln x_{i(s)} = - [\Delta G_{\text{গলন}(T)} / RT] \quad (24)$$

কিন্তু গলনাক্ষের অর্থাৎ  $T_m$  উষ্ণতায় কঠিন ও তরল সাম্যাবস্থায় থাকে। কাজে কাজেই এই উষ্ণতায় গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,  $\Delta G_{\text{গলন}(T_m)} = 0$   $\therefore$  24 থেকে পাই,

$$\ln x_{i(s)} = 0 \quad (25)$$

$$\text{সুতরাং (24) সমীকরণ থেকে পাই } T_m \text{ উষ্ণতায় } \ln x_{i(s)} = 0 \quad (26)$$

$$\text{(23), (24) ও (26) থেকে পাই } \ln x_{i(s)} = - \{ [\Delta G_{\text{গলন}(T)} / RT] - [\Delta G_{\text{গলন}(T_m)} / RT_m] \} \quad (27)$$

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

$$\therefore \ln x_{i(s)} = - \{ [\Delta H_{\text{গলন}(T)} / RT] - [\Delta H_{\text{গলন}(T_m)} / RT_m] \} + \frac{\Delta S_{\text{গলন}(T)} - \Delta S_{\text{গলন}(T_m)}}{R} \quad (28)$$

এখন উষ্ণতায় পরিবর্তনের সাথে  $\Delta H$  ও  $\Delta S$  এর খুব বেশি পরিবর্তন না হওয়ায়  $\Delta H_{\text{গলন}(T)} \approx \Delta H_{\text{গলন}(T_m)}$  এবং  $\Delta S_{\text{গলন}(T)} \approx \Delta S_{\text{গলন}(T_m)}$   $\therefore$  (28) সমীকরণ থেকে পাই,

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

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

সুতরাং গলনাক্ষের খুব কাছাকাছি কোন উষ্ণতায় (T) -য়,  $T \approx T_m$

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

সুতরাং কোন কঠিন দ্রাবের গলনাক্ষ ( $T_m$ ) ও গলনের শীতলতা  $\Delta H_{\text{গলন}(T_m)}$  জানা থাকলেই দ্রাব্যতা  $x_i$  বার করা যাবে। সমীকরণ (31) দেখায় যে সংপূর্ণ দ্রবণে  $i$  দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ  $i$  দ্রাবের গলনের এনথ্যালপি পরিবর্তন ও গলনাক্ষ হতে উষ্ণতা পার্থক্যের সাথে সূচকীয় সম্পর্কের (exponential relation) ভিত্তিতে হ্রাস পায়। অর্থাৎ (31) পরিমাপগতভাবে

(quantitatively) এই সাধারণ জ্ঞানকেও বাখ্যা করে যে কোন দ্রাবের গলনাক্ষ অথবা গলনের লীনতাপ বা এনথ্যালপির পরিবর্তন বেশি হলে দ্রাবের দ্রাব্যতা কমে। সমীকরণ(31) কেবলমাত্র আদর্শ দ্রাব্যতাকেই গণনা করে, যেখানে দ্রাব অণুগুলির নিজেদের মধ্যে বা দ্রাবক অণুগুলির সাথে কোন মিথস্ক্রিয়া (interaction) হয় না। মিথস্ক্রিয়ার দরুণ প্রকৃত দ্রাব্যতা (31) সমীকরণ থেকে প্রাপ্ত তাত্ত্বিক দ্রাব্যতা থেকে আলাদা হয়, উপরন্তু (31) সমীকরণে দ্রাব্যতা দ্রাবকের চরিত্রের ওপর নির্ভর করে না। কিন্তু পরীক্ষার সাহায্যে প্রাপ্ত প্রকৃত দ্রাব্যতা বিভিন্ন দ্রাবকে বিভিন্ন হয়।

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

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

তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা (i) চাপ (ii) উষ্ণতা এবং (iii) গ্যাস ও তরলের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে। সিস্টেমে গ্যাসের আংশিক চাপ (partial pressure) বৃদ্ধি করলে গ্যাসের দ্রাব্যতা বাড়ে। কিন্তু উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে গ্যাসের দ্রাব্যতা কমে। কোন দ্রবণে গ্যাস ও তরলের অণুগুলির পারস্পরিক আকর্ষক মিথস্ক্রিয়া (attractive interaction) বেশি হলেও দ্রবণে গ্যাসের দ্রাব্যতা বাড়ে।

গ্যাসের দ্রাব্যতাকে অনেকসময় দ্রাব্যতা গুণক (solubility coefficient) দ্বারা প্রকাশ করা হয়। পরীক্ষণের উষ্ণতা ও চাপে প্রতি একক আয়তন তরল দ্রাবকে কোন গ্যাসের সর্বেচ্ছা আয়তন দ্রবীভূত হয়, তাকে ঐ দ্রাবকে গ্যাসের দ্রাব্যতা গুণক ( $\beta$ ) বলে। কিন্তু বিভিন্ন উষ্ণতা ও চাপে গ্যাসের আয়তন বিভিন্ন। সেইজন্য ঐ গুণকের দ্বারা পরীক্ষণের বিভিন্ন চাপ ও উষ্ণতার দ্রাব্যতা তুলনা করা কঠিন। তাই গ্যাসের দ্রাব্যতাকে সাধারণত বিশোষণ গুণক (absorbtion Co-efficient,  $\alpha$ ) বা বানসেন (Bunsen) গুণক দ্বারা প্রকাশ করা হয়। একক আয়তন তরলে গ্যাসের  $1.0133 \times 10^5$  Pa বা 1 আটমোসফেরার আংশিক চাপে এবং পরীক্ষণের উষ্ণতায় সর্বেচ্ছা যত আয়তন গ্যাস দ্রবীভূত থাকে, তার NTP তে পরিবর্তিত মান হ'ল ঐ তরলে ঐ গ্যাসের বিশোষণ গুণক। যদি P pascal আংশিক চাপে এবং 273.15K উষ্ণতায়  $V_{dm}^3$  আয়তন দ্রাবকে  $vdm^3$  আয়তন গ্যাস দ্রবীভূত হয়, তাহলে ঐ দ্রাবকে ঐ গ্যাসের বিশোষণ গুণক হ'ল

$$\alpha = \frac{v \times 1.0133 \times 10^5}{PV} \dots\dots\dots 1.32$$

বিভিন্ন তরলে কয়েকটি গ্যাসের বিশোষণ গুণক  $\alpha$  সারণী 1.2a তে 1.2b দেওয়া হ'ল।

সারণী 2a : 273.15K এবং 298.15K বিভিন্ন উষ্ণতায় বানসেন (Bunsen) বিশোষণ গুণক ( $\alpha$ ) :

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

সারণী 2b : 293.15K তে জলে কয়েকটি গ্যাসের বিশেষণ গুণাঙ্ক ( $\alpha$ ) :

দ্রাব গ্যাসের প্রকৃতি	জলের সাথে রাসায়নিক বিক্রিয়া করে না				জলের সাথে রাসায়নিক বিক্রিয়া করে			
দ্রাব গ্যাসের চিহ্ন বা সংকেত বিশেষণ গুণাঙ্ক ( $\alpha$ ),	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	NH <sub>3</sub>
	0.009	0.018	0.015	0.028	0.88	2.68	442	710

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

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

অন্যভাবে বলা যায় নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন গ্যাসের চাপ বা আংশিক চাপ বাড়ানর অর্থ হ'লো সিস্টেমের গ্যাসীয় দশায় অধিক সংখ্যক গ্যাস অণুর প্রবেশ ঘটান, যার অপর মান হ'লো গ্যাসীয় দশায় গ্যাস-অণুর রাসায়নিক বিভব (chemical potential) বাড়ান। এখন তাপগতিক নিয়মানুযায়ী সংপৃক্ত দ্রবণের সাম্যাবস্থায় দ্রাব-গ্যাসের রাসায়নিক বিভব গ্যাস ও তরল দশায় একই হবে। এর অর্থ হলো নির্দিষ্ট উষ্ণতায় গ্যাসের চাপ বা আংশিক চাপ বাড়ালে তরল দশায় অর্থাৎ দ্রবণে গ্যাস-দ্রাবের রাসায়নিক বিভব বাড়বে। এর মানে হলো দ্রবণে গ্যাস-দ্রাবের গাঢ়তা বা দ্রাব্যতা বাড়বে।

বিভিন্ন তরলে নানান গ্যাসের দ্রাব্যতা অনুসন্ধান করে 1803 খ্রীষ্টাব্দে ইংরেজ বৈজ্ঞানিক উইলিয়াম হেনরী (William Henry) বলেন : নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (T) প্রতি একক আয়তনের তরলে যত ভর (m) এর গ্যাস দ্রবীভূত হয়, তা গ্যাসের চাপ (p) এর সঙ্গে সমানুপাতিক। অর্থাৎ নির্দিষ্ট T তে  $m \propto p \therefore m/p = K_1$  ..... (33) যেখানে  $K_1$  একটি ধ্রুবক। এটিই হেনরীর সূত্র নামে পরিচিত। এখন যদি পরীক্ষণের তাপমাত্রা ও চাপে v আয়তনের গ্যাস একক আয়তনের তরলে দ্রবীভূত হয়, তবে গ্যাসটি আদর্শ সমীকরণ মেনে চললে  $v = \left(\frac{m}{M}\right) (RT/P)$  অথবা  $m = MPv/RT$  যেখানে M = গ্যাসের আণবিক ভর বা মোলার ভর।

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

যেখানে নির্দিষ্ট উষ্ণতায়  $k_2$  একটি নতুন ধ্রুবক।

এই সমীকরণ থেকে হেনরীর সূত্রকে এইভাবেও বলা যায় যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন নির্দিষ্ট তরলের প্রতি একক আয়তনে বিভিন্ন গ্যাসের যে বিভিন্ন আয়তন দ্রবীভূত হয়, তা চাপ স্বাধীন বা চাপ নিরপেক্ষ। (pressure independent) এবং গ্যাসের আণবিক ভরের ব্যস্তনুপাতিক। আবার প্রতি একক আয়তনের তরলে দ্রবীভূত গ্যাসের ভর (m) দ্রবণে গ্যাসের গাঢ়ত্বের ( $C_2$ ) সমানুপাতিক; অর্থাৎ  $m = k'c_2$  এবং গ্যাসের চাপ  $p = C_1 RT$ ,  $C_1$  = গ্যাস অবস্থায় এর গাঢ়তা। অতএব সমীকরণটি (33) লেখা যায়,  $K_1 = \frac{m}{p} = \frac{K'c_2}{C_1 RT}$  অর্থাৎ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়  $\frac{C_2}{C_1} = K$  (ধ্রুবক) সূত্রাং বলা যায়, “হির উষ্ণতায় গ্যাসের দ্রব অবস্থায় এবং গ্যাসীয় অবস্থায় গাঢ়ত্বের অনুপাত নির্দিষ্ট।” এটাও হেনরী সূত্রেরই প্রকারান্তর।

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

অথবা  $p_2 = x_2 \cdot K_H$ ..... (35)

যেখানে  $K_H$  একটি ধ্রুবক যাকে হেনরীসূত্রের ধ্রুবক বলা হয়।  $x_2$  দুটি মোলের অনুপাত হওয়ায় এককহীন। তাই খুব স্বাভাবিকভাবেই  $K_H$  এর ডাইমেনশন (Dimension) চাপ।

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

পারে  $K_H = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (p_2/x_2)$ ..... (36)

এইজন্য  $x_2=0$  বিন্দুতে পরীক্ষালব্ধ  $P_2$  বনাম  $x_2$  লেখের নতি (tangent) থেকে  $K_H$  এর মান নির্ণয় করা হয়। সারণী 3 তে কিছু গ্যাসের হেনরী সূত্রের ধ্রুবকের মান দেওয়া হয়েছে।

সারণী 3 : 298.15K উষ্ণতায় বিভিন্ন গ্যাসের হেনরী সূত্রের ধ্রুবক ( $K_H$ )

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

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

মনে করুন একটি দ্রবণে  $x_i$  মোল ভগ্নাংশের গ্যাসীয় দ্রাব  $i$  আছে,  $f_i$  ও  $P_i$  হলো যথাক্রমে ঐ দ্রবণের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকা  $i$  গ্যাস দ্রাবের ফুগসিটি ও আংশিক বাষ্পচাপ। দ্রবণ ও বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকায় আমরা বলতে পারি, দ্রবণে  $i$  দ্রাবের রাসায়নিক বিভব  $\mu_i$  বাষ্পাবস্থায়  $i$  দ্রাবের রাসায়নিক বিভব  $\mu_i^v$  এর সাথে সমান। অর্থাৎ

$$\mu_i(T, P, a) = \mu_i^v(T, P) \dots\dots\dots (37)$$

যেখানে বন্ধনী ( ) এর মধ্যে রাসায়নিক বিভবের মান নির্ধারণক চলরাশিগুলিকে লেখা হয়েছে।  $T, P$  ও  $a$  এখানে যথাক্রমে তাপমাত্রা চাপ ও গ্যাসের দ্রবণে সক্রিয় ভর। এখন তাপগতিক জ্ঞানানুসারে (37) থেকে পাই,  $\mu_i^v(T, P) +$

$$RT \ln a_i = \mu_i^{o,u} + RT \ln f_i ; \text{এক } i \text{ দ্রাবের বাষ্প আদর্শ গ্যাসের মত ব্যবহার করলে } f_i = p_i$$

$$\therefore RT \ln \frac{p_i}{a_i} = \mu_{i(T,P)}^o - \mu_i^{o,u} \text{ এখন দ্রবণটি আদর্শ লঘু(ideally dilute) হলে } i \text{ অণুগুলি পরস্পরের থেকে যথেষ্ট}$$

দূরে থাকে। ফলে তাদের মিথস্ক্রিয়া জনিত সক্রিয়তা গুণক হবে এক (1)। সুতরাং  $a_i = x_i$

$$\therefore \frac{p_i}{x_i} = e^{\frac{\mu_{i(T,P)}^o - \mu_i^{o,v}}{RT}} = K_H \text{ (ধ্রুবক)} \quad (38)$$

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

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

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

এসব ক্ষেত্রে হেনরী সূত্র প্রয়োগ করতে গেলে দ্রবীভূত অবস্থায় অবিকৃত গ্যাসীয় অণুর পরিমাণ জানা দরকার।

### 1.6.3. গ্যাসের দ্রাব্যতার উপর উষ্ণতার প্রভাব :

দ্রবীভূত হলে গ্যাস প্রায় তার তরলীভূত অবস্থার আয়তন প্রাপ্ত হয়। এখন গ্যাসের তরলীভবন (condensation) একটি বিপুল তাপ উৎসারী (exothermic) প্রক্রিয়া (process)। ফলে এই প্রক্রিয়ায় এনথ্যালপির পরিবর্তন  $\Delta H$  হয় খুবই ঋণাত্মক। এখন দ্রবণে দ্রবীভূত হয়ে গ্যাস অণু তরল দ্রাবক অণুর সাথে মিথস্ক্রিয়া করলে তাহা হয় আকর্ষক (attractive) নয় বিকর্ষক (repulsive) মিথস্ক্রিয়া হ'বে। আকর্ষক মিথস্ক্রিয়ায় বিভবশক্তি কমে। অর্থাৎ  $\Delta H = \text{ঋণাত্মক}$  রাশি। এর অর্থ হ'ল এর ফলে সিস্টেম হ'তে তাপ উৎসারিত হ'বে অণুগুলির মধ্যে বিকর্ষক মিথস্ক্রিয়া হ'লে তরলীভবনের জন্য উৎসারিত তাপের কিছুটা বা পরিপার্শ্ব থেকে তাপ শোষিত হবে। কিন্তু দ্রাব ও দ্রাবক অণুর মধ্যে আকর্ষক বা বিকর্ষক য় মিথস্ক্রিয়াই হোক না কেন, তার ফলে যে এনথ্যালপির পরিবর্তন হয়, তা গ্যাসকে তরলীভূত করার জন্য যে এনথ্যালপির পরিবর্তন হয়, তার তুলনায় সামান্য। সুতরাং সামগ্রিকভাবে গ্যাসের তরলে দ্রবীভূত হওয়ার প্রক্রিয়া একটি তাপ উৎসারী প্রক্রিয়া। সুতরাং ল্যা শ্যাটেলীয়ারের নীতি (Le Chatelier's Principle) অনুযায়ী উষ্ণতা বাড়ালে তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা কমে। উষ্ণতা বাড়ালে গ্যাসের দ্রাব্যতা ঠিক কতটা কমে তা 1.05 অনুচ্ছেদের (19) সমীকরণ দ্বারা বোঝা যায়। তবে এখানে 1.19 সমীকরণের i হ'লে গ্যাসীয় দ্রাব 1.5 অনুচ্ছেদের মতো কঠিন দ্রাব নয়।

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

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

- (b) গ্যাসটি তরলের সঙ্গে রাসায়নিক বিক্রিয়া ঘটতে পারলে তরলে তার দ্রাব্যতা বাড়ে। যেমন HCl গ্যাস জলে বেঞ্জিনের তুলনায় অনেক বেশী দ্রব্য কারণ HCl জলের সাথে রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে কিন্তু বেঞ্জিনের সাথে করে না।
- (c) দ্রাব গ্যাস ও দ্রাবক তরলের মধ্যে আকর্ষক মিথস্ক্রিয়া (attractive interaction) হলেও তরলে গ্যাসের দ্রাব্যতা বা হেনরী সূত্রের ধ্রুবক  $K_H$  এর মান বাড়ে।

উদাহরণ 1 : 298.15K উষ্ণতায় জলে কার্বন-ডাইঅক্সাইডের বিশোধন গুণাঙ্ক 0.759। ঐ উষ্ণতায়  $CO_2$  এর  $7.091 \times 10^5$  Pa চাপে জলে কত ভরের কার্বন-ডাই অক্সাইড আছে ?

সমাধান : যদি NTP তে  $Idm^3$  তরলে দ্রবীভূত  $CO_2$  এর ভর ও আয়তন যথাক্রমে mKg এবং  $vdm^3$  হয়, তবে বিশোধন গুণাঙ্কের সংজ্ঞা অনুযায়ী  $\alpha = \frac{v}{Idm^3}$  আবার দ্রবীভূত গ্যাসটি আদর্শ গ্যাসের মত আচরণ করলে

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

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

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

$$\therefore m = \alpha M_{CO_2} \left( \frac{P}{RT} \right) = \alpha M_{CO_2} \left( \frac{P}{RT} \right)$$

$$= \frac{0.759 \text{ dm}^3 \times 44 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1} \times 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}}{8.309 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}$$

$$= 1.491 \times 10^{-3} \text{ Kg.}$$

সুতরাং 298.15 K উষ্ণতায় এবং  $1.0133 \times 10^5$  Pa চাপে  $Idm^3$

জলে দ্রবীভূত  $CO_2$  এর পরিমাণ =  $1.49 \times 10^{-3}$  Kg.

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

$7.091 \times 10^5$  Pa চাপে দ্রবীভূত  $CO_2$  এর পরিমাণ ( $m_2$ ) হবে

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

$$= 10.434 \times 10^{-3} \text{ Kg}$$

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

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

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

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

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

$$\approx \frac{m_{O_2}}{55.506}$$

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

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

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

আত্মসমীক্ষার প্রশ্ন

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

## 1.7 তরলে তরলের দ্রবণ :

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

- i) A ও B সমস্ত অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য। যেমন, জল-ইথানল, বেঞ্জিন-টলুইন, বেঞ্জিন-ইথার, ইথাইল-আয়োডাইড-ইথানল ব্রোমাইড, ফ্লোরো বেঞ্জিন- ব্রোমো বেঞ্জিন ইত্যাদি।
- ii) A ও B কেবলমাত্র আংশিক অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য। যেমন জল-ফেনল, জল-ডাই ইথাইল অ্যামিন, জল-বিটা পিকোলিন, মিথানল-কার্বন ডাই সালফাইড, অ্যানিলিন-হেক্সেন ইত্যাদি।
- iii) A ও B সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য। যেমন জল- কার্বনটেট্রাক্লোরাইড, জল-বেঞ্জিন, জল-কার্বন ডাইসালফাইড ইত্যাদি।

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

সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য A ও B এর তরলজোড়

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

1880 খ্রীষ্টাব্দে ফরাসী বৈজ্ঞানিক রাউল্ট (Raoult) দেখালেন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যখন কোন অনুদ্বায়ী দ্রাব (B) (non-volatile solute) কোন দ্রাবকে (A) দ্রবীভূত হয়, তখন দ্রবণের বাষ্পচাপ (vapour pressure,  $p_A$ ) দ্রাবকের বাষ্পচাপ ( $p_A^\circ$ ) এর চেয়ে কম হয় — প্রকৃতপক্ষে দ্রবণের বাষ্পচাপ দ্রাবকের বাষ্পচাপের এবং দ্রবণে দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশের ( $x_A$ ) গুণফলের সঙ্গে সমান হয়। অর্থাৎ  $p_A = x_A p_A^\circ$  ..... (39)

এখন  $x_A = 1 - x_B$ , যেখানে  $x_B$  দ্রবণে অনুদ্বায়ী দ্রাব B এর মোল ভগ্নাংশ। সুতরাং  $p_A = (1 - x_B) p_A^\circ$  অথবা  $\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = x_B$  ..... (40)

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

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

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

রাউল্ট সূত্র নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবণে কোন উদ্বায়ী উপাদানের (component) আংশিক বাষ্পচাপ ( $p_i$ ) ঐ উপাদান (i) এর বিশুদ্ধ অবস্থার বাষ্পচাপ ( $p_i^\circ$ ) ও দ্রবণে ঐ উপাদানের মোল ভগ্নাংশের ( $x_i$ ) গুণফলের সমান। অর্থাৎ সাধারণভাবে  $p_i = x_i p_i^\circ$  ..... (41)

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

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

এবং  $p_B = x_B p_B^\circ$  ..... (44)

সুতরাং মোট বাষ্পচাপ  $P_A = p_A^\circ + x_B p_B^\circ = x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ$  ..... (45)

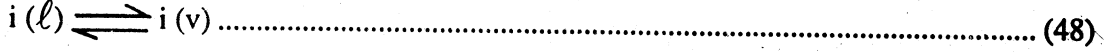
অথবা  $P = x_A p_A^\circ + (1 - x_A) p_B^\circ$  অথবা  $P = p_B^\circ + (p_A^\circ - p_B^\circ) x_A$  ..... (46)

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



রাউল্টসূত্রের তাপগতিক উপপাদন

মনে করা যাক একটি আবদ্ধ পাত্রে নির্দিষ্ট উষ্ণতা Tতে কয়েকটি তরলের মিশ্রণ তাদের নিজ নিজ বাষ্পের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় আছে। তরল ও বাষ্পীয় দশায় যে কোন একটি (i-তম) উপাদানের ক্ষেত্রে এই সাম্যাবস্থাকে 1.48এর সাহায্যে প্রকাশ করা যায় :



এখন তাপগতিক নিয়মানুসারে i-উপাদানের রাসায়নিক বিভব (বাষ্পীয় দশায়) ( $\mu$ )

$$\mu_{i(v)} = \mu_{i(v)}^{\circ} + RT \ln f_i \dots\dots\dots (49)$$

$$\text{এবং তরল বা দ্রবণের দশায় } \mu_{i(l)} = \mu_{i(l)}^{\circ} + RT \ln a_i \dots\dots\dots (50)$$

যেখানে  $f_i$  ও  $a_i$  উপাদানের যথাক্রমে বাষ্পীয় দশায় ফুগাসিটি (fugacity) এবং তরল দশায় সক্রিয়তা (activity)কে বুঝায় এবং  $\mu_{i(v)}^{\circ}$  ও  $\mu_{i(l)}^{\circ}$  যথাক্রমে উপরোক্ত দুটি দশায় T উষ্ণতায় i উপাদানের প্রমাণ অবস্থা (standard state)র রাসায়নিক বিভব।

$$\text{সাম্যাবস্থায় } \mu_{i(l)} = \mu_{i(v)} \dots\dots\dots (51)$$

সুতরাং 49 ও 50 হতে পাই,

$$\mu_{i(l)}^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_{i(v)}^{\circ} + RT \ln f_i$$

অথবা  $RT \ln \frac{a_i}{f_i} = \mu_{i(v)}^{\circ} - \mu_{i(l)}^{\circ}$  ধ্রুবক নির্দিষ্ট উষ্ণতায় প্রমাণ অবস্থার রাসায়নিক বিভবগুলি ধ্রুবক হয়। কাজেই

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

এখন সিস্টেমে শুধুমাত্র i এর তরল ও বাষ্প থাকলে অর্থাৎ i এর বিশুদ্ধ অবস্থায়  $f_i =$  বিশুদ্ধ i বাষ্পের ফুগাসিটি  $= f_i^{\circ}$

$$\text{এবং } a_i = \text{বিশুদ্ধ i তরলের সক্রিয়তা} = 1 \text{ (তাপগতিক নিয়মানুযায়ী)} \therefore \text{বিশুদ্ধ i এর ক্ষেত্রে } \frac{1}{f_i^{\circ}} = Z = \dots (53)$$

$$\text{সুতরাং 52 ও 53 সমীকরণদ্বয় থেকে পাই } \frac{a_i}{f_i} = Z = \frac{1}{f_i^{\circ}} \text{ অথবা } a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \dots\dots\dots (54)$$

i এর বাষ্প আদর্শ আচরণ করলে ফুগাসিটি ( $f_i$ ) আংশিক চাপ ( $p_i$ ) এর সমান হয়।

$$\text{অর্থাৎ } f_i = p_i \text{ এবং } f_i^{\circ} = p_i^{\circ} \dots\dots\dots (55)$$

যেখানে  $p_i^{\circ}$  হ'ল T উষ্ণতায় i উপাদানের বিশুদ্ধ অবস্থার বাষ্পচাপ। আবার i তরল আদর্শ আচরণ করলে তাপগতিক নিয়মানুসারে দেখান যায় সক্রিয়তা (ou) মোল-ভগ্নাংশের (xi) সঙ্গে সমান। অর্থাৎ আদর্শ দ্রবণে,  $a_i = x_i \dots\dots (56)$

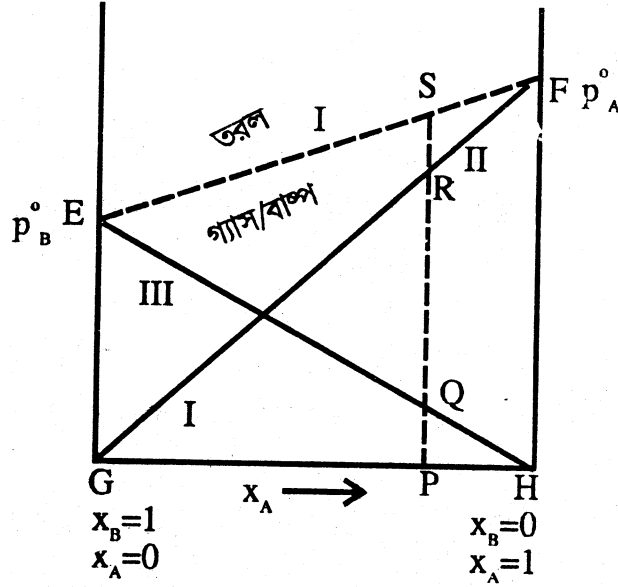
অতএব 54 এর সাথে 55 ও 56 কে যুক্ত করে আমরা রাউল্ট সূত্র পাই :

$$\frac{P_i}{P_i^\circ} = x_i \text{ অথবা } P_i = x_i P_i^\circ \quad (41)$$

এই উপপাদন থেকে বোঝা যায় (i) বাষ্প ও তরল আদর্শ হলেই তবে রাউল্ট সূত্র প্রযোজ্য হবে। (ii) i যে কোন উদ্বায়ী উপাদান হওয়ায় (41) সমীকরণটি মিশ্রণের যে কোন উদ্বায়ী উপাদানের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য।

## 1.7.2. রাউল্ট সূত্রের লেখ

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



চিত্র 1.2 : আদর্শ দ্রবণের বাষ্পচাপ (T = ধ্রুবক)

লেখ I : দ্রবণের মোট বাষ্পচাপ

$$P = P_B^\circ + (P_A^\circ - P_B^\circ)x_A$$

লেখ II : A এর আংশিক বাষ্পচাপ  $P_A = P_A^\circ x_A$

লেখ III : B এর আংশিক বাষ্পচাপ  $P_B = P_B^\circ x_B = P_B^\circ (1 - x_A)$

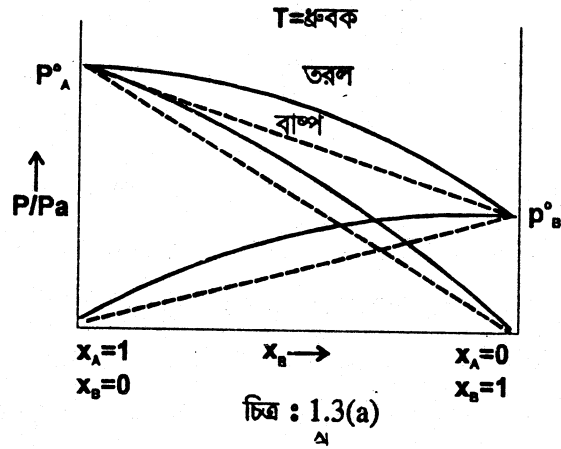
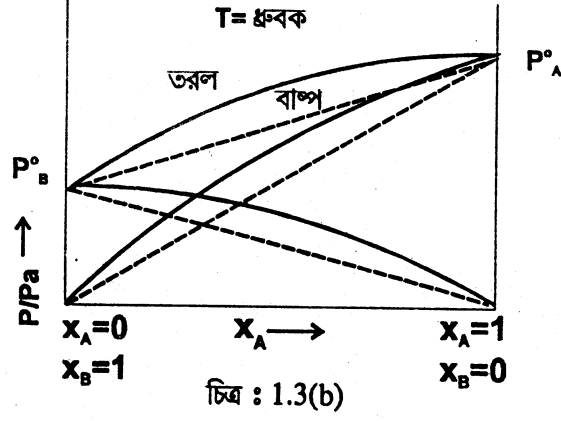
(1.2) চিত্রে ভগ্নরেখা EF (I), A এর মোল ভগ্নাংশের পরিবর্তনের সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে। অপরপক্ষে অভগ্নরেখা GF (II) এবং HE (III) মিশ্রিত তরলে A এর মোল ভগ্নাংশ পরিবর্তনের সাথে যথাক্রমে A ও B তরলের আংশিক বাষ্পচাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে। E ও F বিন্দুদ্বয় যথাক্রমে B ও A এর বিশুদ্ধ অবস্থার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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{ধনাত্মক বিচ্যুতির অর্থ} & \quad P_A > P_A^\circ x_A \\ \text{ও} & \quad P_B > P_B^\circ x_B \\ \text{এবং} & \quad P > P_A^\circ x_A + P_B^\circ x_B \end{aligned}$$



চিত্র 1.3 : রাউল্ট সূত্রের ধনাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী বাষ্পচাপ-সংযুক্তি লেখ : (a) A-এর মোল ভগ্নাংশের P সাথে (b) B এর মোল ভগ্নাংশের সাথে সমগ্র বাষ্পচাপসমূহের পরিবর্তন

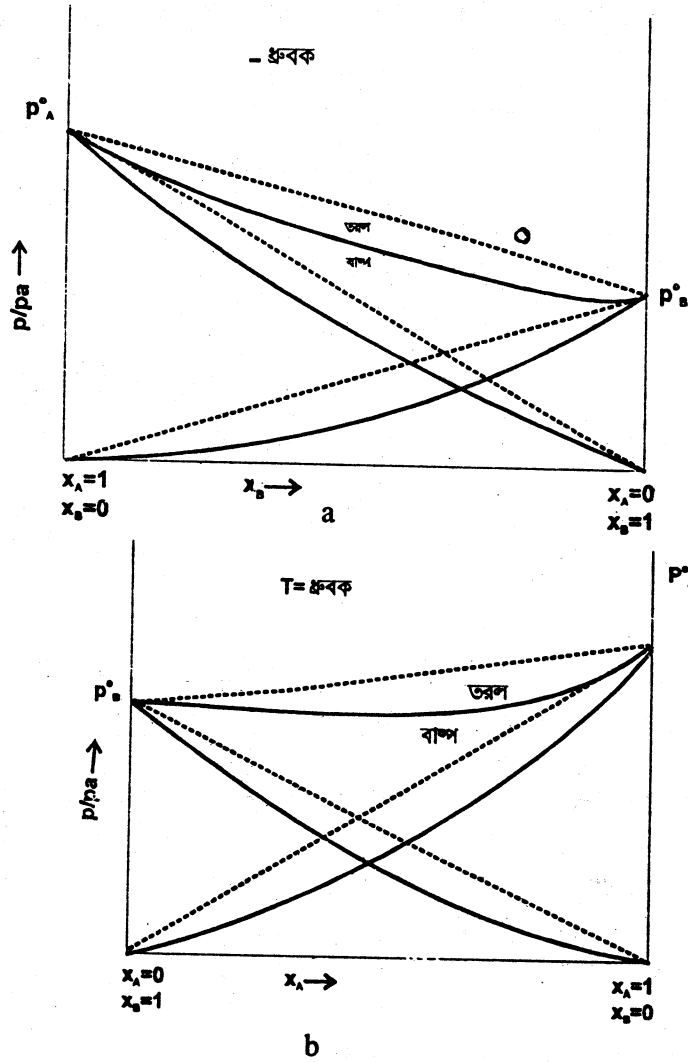
1.3 নম্বর চিত্রে ভগ্নরেখায় আদর্শ ব্যবহারের তাত্ত্বিক লেখ এবং অভিন্ন রেখায় ধনাত্মক বিচ্যুতিসম্পন্ন পরীক্ষালব্ধ ফল দেখান হয়েছে। এরূপ সিস্টেমের উদাহরণ জল-মিথানল, ইথানল-সাইক্লোহেক্সেন ইত্যাদি। জলে বা ইথানলে প্রচুর আন্তঃআণবিক হাইড্রোজেন বোন্ড (Hydrogen bond) থাকে। তাদের সঙ্গে যখন যথাক্রমে মিথানল ও সাইক্লোহেক্সেন যুক্ত করা হয়, তখন তাদের অণুগুলি যথাক্রমে জল ও ইথানল অণুগুলির মাঝে চলে আসে। এতে জল-মিথানল এবং ইথানল-সাইক্লোহেক্সেন মিশ্রণে মিথষ্ক্রিয়ার হ্রাস হয়। এই ধরনের দ্রবণ তৈরীর সময় সাধারণতঃ তাপ শোষিত হয় ও আয়তন বৃদ্ধি পায়। কোন কোন ক্ষেত্রে, যেমন জল-ইথানল, বেঞ্জিন-সাইক্লোহেক্সেন ইত্যাদি, এই ধরনের লেখে একটি সর্বোচ্চ বিন্দু পাওয়া যায়। এই বিন্দুতে সমগ্র বাষ্পচাপ বিস্তৃত উপাদানদ্বয়ের যে কোনটির বাষ্পচাপ অপেক্ষা বেশি হয়।

ঋণাত্মক বিচ্যুতি নির্দেশক বাষ্পচাপ লেখ : (Vapour pressure showing negative deviation)

যদি A ও B এর মিথস্ক্রিয়া A-A ও B-B এর মিথস্ক্রিয়ার তুলনায় বেশি হয়, A ও B এর মিশ্রণে উৎপন্ন দ্রবণ রাউল্ট সূত্রের ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শন করে। অধিকতর A-B মিথস্ক্রিয়ার ফলে দ্রবণ থেকে A ও B এর মুক্ত হওয়ার প্রবণতা বিপুল A ও B তরলদ্বয় থেকে তাদের মুক্ত হওয়ার প্রবণতা থেকে কম হয়। ফলে এরকম দ্রবণের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ আদর্শ দ্রবণের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম হবে। আন্বিকভাবে ঋণাত্মক বিচ্যুতির অর্থ  $P_A < P_A^{\circ} x_A$

ও  $P_B < P_B^{\circ} x_B$

এবং  $P < P_B^{\circ} x_A + P_A^{\circ} x_B$



চিত্র 1.4 : রাউল্ট সূত্রের ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী বাষ্পচাপ-সংযুক্তি লেখ : (a) A-এর মোল ভগ্নাংশের সাথে (b) B এর মোল ভগ্নাংশের সাথে বাষ্পচাপসমূহের পরিবর্তন

ঋনাত্মক বিচ্যুতি সম্পন্ন বাষ্পচাপ লেখ চিত্র 1.4 তে দেখান হয়েছে। আগের মতনই এই চিত্রে ভগ্নরেখাগুলি রাউল্ট সূত্রানুযায়ী আদর্শ ব্যবহার প্রদর্শন করে। অপরপক্ষে অভগ্নরেখাগুলি ঋণাত্মক বিচ্যুতি সম্বলিত পরীক্ষালব্ধ ফল দেখায়।

যখন অ্যাসিটোন ও ক্লোরোফর্ম মেশান হয়, তারা পরস্পরের সহিত হাইড্রোজেন যোজক তৈরী করে। ফলে দ্রবণে আন্তঃআণবিক আকর্ষণ বা মিথস্ক্রিয়া বাড়ে। দ্রবণ থেকে অণুগুলির মুক্ত হওয়ার প্রবণতা কমে যায়। তাই বাষ্পচাপের হ্রাস হয়। এই ধরনের দ্রবণ তৈরীর সময় তাপ বার হয় এবং আয়তনের হ্রাস হয়। কোন কোন ক্ষেত্রে, যেমন টলুইন-অ্যাসিটিক অ্যাসিড, এই ধরনের লেখে একটি সর্বনিম্ন বিন্দু পাওয়া যায়। এই বিন্দুতে সমগ্র বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ উপাদান ঘুরে যে কোনটির বাষ্পচাপ অপেক্ষা কম হয়। প্রায় আদর্শ দ্রবণ এবং ধনাত্মক ও ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী অনাদর্শ দ্রবণের উদাহরণ সারণী 4এ দেখান হয়েছে

সারণী 4 : রাউল্ট সূত্র মান্যকারী ও অমান্যকারী কতকগুলি তরলজোড়

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

এখন রাউল্ট সূত্রের ব্যবহারকে বাখ্যা করে, এমন একটি অঙ্কের সমাধান করা যাক।

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

সমাধান : প্রথম ক্ষেত্রে মিশ্রণে A ও B এর মোল ভগ্নাংশ যথাক্রমে  $\frac{1}{3}$  ও  $\frac{2}{3}$  সুতরাং সমগ্র বাষ্পচাপ

$$33331 \text{ Pa} = \frac{1}{3} P_A^\circ + \frac{2}{3} P_B^\circ \dots\dots\dots (i)$$

দ্বিতীয় ক্ষেত্রে মিশ্রণে A ও B উভয়েরই মোল ভগ্নাংশ হল  $\frac{2}{4}$  বা  $\frac{1}{2}$  সুতরাং এক্ষেত্রে সমগ্র বাষ্পচাপ,

$$39997 \text{ Pa} = \frac{1}{2} P_A^\circ + \frac{1}{2} P_B^\circ \dots\dots\dots (ii)$$

$$\therefore 3 \times (i) - 2 \times (ii) \text{ করে পাই } (99993 - 79994) \text{ Pa} = 2P_B^\circ - P_B^\circ$$

$$\text{অথবা } P_B^\circ = 19999 \text{ Pa}$$

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

ভাস্করসমীকার প্রশ্ন

(6) ধরুন 298 K তাপমাত্রায় 5 mol বেনজিন 5 mol টলুইনের সঙ্গে মিশ্রিত করে একটি আবদ্ধ কাচের পাত্রে রাখা

আছে। 298K তাপমাত্রায় বেঞ্জিন ও টলুইনের বাষ্পচাপ যথাক্রমে  $1.25 \times 10^4 \text{ Pa}$  ও  $3.70 \times 10^3 \text{ Pa}$  হলে তরলের ওপরে বেঞ্জিনের, টলুইনের এবং তাদের মিলিত সমগ্র বাষ্পচাপ কত? মিশ্রিত বাষ্প ডালটনের অংশশ্রেণী সূত্র মেনে চললে উক্ত বাষ্প বেঞ্জিন ও টলুইনের মোল ভগ্নাংশ বার করুন। মিশ্রিত তরলেই বা তাদের মোল ভগ্নাংশ কত?

### 1.7.3. ডুহেম-মারগিউল্‌স সমীকরণ (Duhem-Margules Equation) :

চিত্র :1.2 তে তরলজোড়ের দুটি উপাদান A ও B উভয়েই রাউল্ট সূত্র মেনে চলে। 1.3 ও 1.4 চিত্রদ্বয়ে A ও B উভয়েই যথাক্রমে ধনাত্মক ও ঋনাত্মক বিচ্যুতি দেখায়। এর থেকে বোঝা যায় যে রাউল্ট সূত্র মেনে চলা অথবা ধনাত্মক বা ঋনাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শন—যে কোন ঘটনাই A ও B উপাদানদ্বয় একই সঙ্গে করে। একটি একরকম এবং অপরটি অন্যরকম করে না। এই সত্য খুব সহজে বোঝা যায় ডুহেম-মারগিউল্‌স সমীকরণ (Duhem-Margules Equation)

ডুহেম মারগিউল্‌স সমীকরণের উপাদান

ধরা যাক A ও B এর মিশ্রণে উৎপন্ন সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ে A ও B এর মোলসংখ্যা দ্বয় ও রাসায়নিক বিভব হ'ল যথাক্রমে  $n_A, n_B$  এবং  $\mu_A, \mu_B$  সুতরাং গিবস-ডুহেম (Gibbs - Duhem) সমীকরণ অনুসারে

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \dots\dots\dots (57)$$

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

$$\text{অথবা } x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \dots\dots\dots (58)$$

যেখানে  $x_A$  ও  $x_B$  যথাক্রমে A ও B এর মোল ভগ্নাংশ।

এখন তাপগতিক নিয়মানুসারে নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় বাষ্পের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় থাকা তরলজোড়ের যে কোন উপাদান (i) (=A অথবা B) - এর রাসায়নিক বিভব তরল ও বাষ্প উভয়দশাতেই একই হবে। সুতরাং

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i \text{ যেখানে } f_i = i \text{-উপাদানের ফুগাসিটি অর্থাৎ বাষ্পের আদর্শ আচরণের ক্ষেত্রে তাপগতিক নিয়মানুসারে } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \text{ যেখানে } p_i = \text{এ নির্দিষ্ট উষ্ণতা (T) য় } i \text{ উপাদানের আংশিক সংপৃক্ত বাষ্পচাপ অর্থাৎ নির্দিষ্ট Tতে } d\mu_i = RT \ln p_i \dots\dots\dots (59)$$

এখন 1.58 ও 1.59 সমীকরণদ্বয় থেকে পাই

$$x_A RT \ln p_A + x_B RT \ln p_B = 0$$

$$\text{অথবা } x_A \ln p_A + x_B \ln p_B = 0$$

$$\text{অথবা } x_A \frac{d \ln p_A}{dx_A} + x_B \frac{d \ln p_B}{dx_A} = 0 \dots\dots\dots (60)$$

$$\text{এখন } \because x_A + x_B = 1 \text{ সুতরাং } dx_A = -dx_B$$

অতএব 60 থেকে পাই,

$$x_A \frac{dlnp_A}{dx_A} + x_B \frac{dlnp_B}{dx_B} = 0$$

$$\text{অথবা } \frac{dlnp_A}{(dx_A/x_A)} - \frac{dlnp_B}{(dx_B/x_B)} = 0$$

$$\text{অথবা } \frac{dlnp_A}{dlnx_A} = \frac{dlnp_B}{dlnx_B} \dots\dots\dots (61)$$

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

এখন আদর্শ দ্রবণ বা তরল মিশ্রণ রাউল্টের সূত্র মেনে চলে। সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায়  $p_A = x_A P_A^\circ$

$$\text{অথবা } ln p_A = ln x_A + ln p_A^\circ$$

$$\text{অথবা } \frac{dln p_A}{dln x_A} = 1$$

$$\text{আবার } \frac{dln p_A}{dln x_A} = \frac{dln p_B}{dln x_B} \text{ হওয়ায় } \frac{dln p_B}{dln x_B} = 1$$

$$\text{অথবা } \int dln p_B = \int dln x_B$$

অথবা  $ln p_B = ln x_B + Z$  যেখানে Z একটি সমাকলন ধ্রুবক।

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

$$\text{অথবা } p_B = x_B p_B^\circ$$

সুতরাং তরল A আদর্শ আচরণ করলে B তরলেও আদর্শ আচরণ করবে। চিত্র 1.2তে এই আদর্শ লেখ দেখান হয়েছে। কিন্তু এইপ্রকার আদর্শ তরল মিশ্রণের সংখ্যা খুবই কম। বাস্তব দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউল্টের সূত্র থেকে ধনাত্মক বা ঋণাত্মক বিচ্যুতি লক্ষ্য করা যায়।

i) ধনাত্মক বিচ্যুতির অর্থ :  $p_A > x_A p_A^\circ$

$$\text{অথবা } ln p_A > ln x_A + ln p_A^\circ$$

$$\text{অথবা } dln p_A > dln x_A \text{ অথবা } \frac{dln p_A}{dln x_A} > 1$$

ডুহেম-মারগিউল্‌স্ সমীকরণ অনুসারে তাহলে



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

বা  $p_B > x_B p_B^\circ$  অর্থাৎ ধনাত্মক বিচ্যুতি

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

(ii) আবার ঋণাত্মক বিচ্যুতির অর্থ :  $p_A < x_A p_A^\circ$

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

সুতরাং ডুহেম-মারগিউল্‌স্‌ অনুযায়ী

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

অথবা  $p_B < x_B p_B^\circ$  অর্থাৎ ঋণাত্মক বিচ্যুতি।

সুতরাং মিশ্রণের একটি উপাদানের ঋণাত্মক বিচ্যুতি হলে দ্বিতীয়টির ক্ষেত্রেও বিচ্যুতি ঋণাত্মক হবে। চিত্র 1.04-এ A ও B উপাদানের ঋণাত্মক বিচ্যুতি দেখান হয়েছে।

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

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

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

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

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

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

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

অর্থাৎ বিশুদ্ধ অবস্থা বা প্রারম্ভিক অবস্থার রাসায়নিক বিভব, এখন  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  যেখানে  $i = A$  অথবা  $B$

এই সম্পর্ক ব্যবহার করে সমীকরণ 1.62 থেকে পাই

$$\Delta G = n_A RT \ln a_A - n_B RT \ln a_B = RT \sum n_i \ln a_i \dots\dots\dots(63)$$

যেখানে  $a_i$   $i$  পদার্থের (এখানে তরলের) সক্রিয়তা এবং  $T$  কেলভিন এককে তাপমাত্রা। আদর্শ দ্রবণ বা মিশ্রণের ক্ষেত্রে সক্রিয়তা  $a_i$  মোল ভগ্নাংশের সমান হয় (প্রকৃতপক্ষে তাপগতিক নিয়মানুসারে আদর্শ দ্রবণের সংজ্ঞাই এইরূপ) সুতরাং আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে  $a_i = x_i$

$$\therefore \Delta G_{\text{মিশ্রণ}} = RT \sum n_i \ln x_i \dots\dots\dots(64)$$

সুতরাং গিবস হেলমহোল্টজ (Gibbs Helmholtz) সূত্রানুসারে

$$\Delta S_{\text{মিশ্রণ}} = - \left[ \frac{\delta(\Delta G_{\text{মিশ্রণ}})}{\delta T} \right]_p = - R \sum n_i \ln x_i$$

$$\text{এবং } \Delta H_{\text{মিশ্রণ}} = \Delta G_{\text{মিশ্রণ}} + T \Delta S_{\text{মিশ্রণ}}$$

$$= RT \sum n_i \ln x_i - RT \sum n_i \ln x_i = 0 \dots\dots\dots(65)$$

$$\text{আবার } \Delta V_{\text{মিশ্রণ}} = \left[ \frac{\delta(\Delta G_{\text{মিশ্রণ}})}{\delta T} \right]_T = -0 \left[ \begin{array}{l} \because dG = Vdp - SdT \\ \text{এবং } d(\Delta G) = \Delta VdP - \Delta SdT \end{array} \right] \dots\dots\dots(66)$$

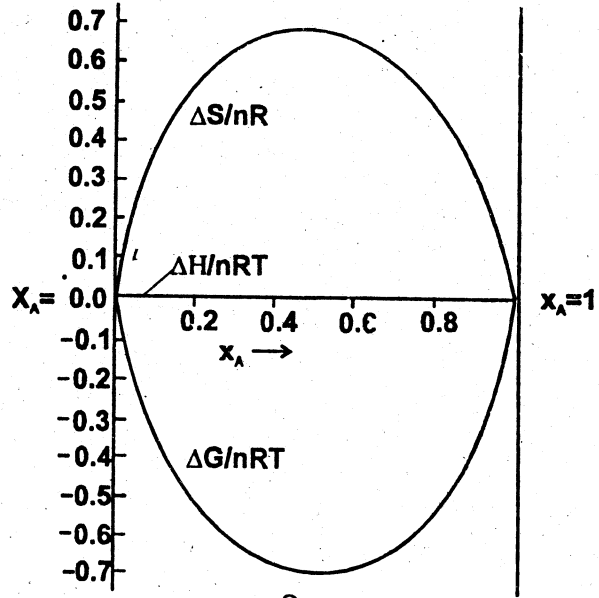
আদর্শ দ্রবণের উপরোক্ত বৈশিষ্ট্যগুলি সমীকরণবলী 63 - 66 এ লক্ষ্য করা যায়। প্রায় আদর্শ দ্রবণের উদাহরণ হ'ল 1) বেঞ্জিন ও টলুইন 2) n-হেক্সেন ও n-হেপটেন 3)  $\text{Ccl}_4$  ও  $\text{S}_2\text{Cl}_4$  4)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  ও  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  5) n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  ও n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  ইত্যাদি।

এখানে লক্ষ্যণীয় দুটি তরলের মিশ্রণে গিবস মুক্ত শক্তির প্রকাশক সমীকরণ (64) টি দুটি আদর্শ গ্যাস মিশ্রণের গিবস মুক্ত শক্তি প্রকাশক সমীকরণের অনুরূপ। এখানে মিশ্রণ জনিত এনট্রপি পরিবর্তন ধনাত্মক (positive) ও অর্ধ মিশ্রণের পরিচালক বল (Driving force) হিসাবে কাজ করে। তরলদ্বয়ের অণুগুলি মোট সম্ভাব্য আয়তনে বিস্তৃত হয়। মিশ্রণজনিত এনথ্যালপির পরিবর্তন  $\Delta H_{\text{মিশ্রণ}} = 0$ , নির্দেশ করে যে মিশ্রণে গড় আণবিক মিথস্ক্রিয়া বিশুদ্ধ উপাদানগুলিতে আণবিক মিথস্ক্রিয়ার সমান অর্থাৎ আদর্শ দ্রবণ (ideal solution)-এ আদর্শ গ্যাস (perfect gas) এর মতন মিথস্ক্রিয়ার অভাব নেই। কিন্তু মিশ্রণে A-B মিথস্ক্রিয়ার গড় বিশুদ্ধ তরলদ্বয়ের অর্থাৎ A-A ও B-B এর মিথস্ক্রিয়াদ্বয়ের আণবিক আনুপাতিক গড়ের সমান।

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

A ও B এর প্রকৃত দ্রবণে A-A, A-B ও B-B মিথস্ক্রিয়াগুলি সব আলাদা। সুতরাং A ও B কে মেশালে মিশ্রণজনিত এনথ্যালপির পরিবর্তন সেখানে শূন্য হয় না। A-A ও B-B এর মিথস্ক্রিয়া A-Bর মিথস্ক্রিয়ার তুলনায় বেশি হ'লে A-A ও B-B অণুগুলি সমভাবে মিশ্রণে ছড়িয়ে পড়ার পরিবর্তে নিজেদের মধ্যে একত্রে বেশি থাকবার প্রবণতা দেখাবে।

এক্ষেত্রে  $\Delta H_{\text{মিশ্রণ}} > 0$  অর্থাৎ পরিবর্তনটি হবে তাপগ্রাহী (endothermic)। যদি  $\Delta H_{\text{মিশ্রণ}}$  খুব বেশি ধনাত্মক হয় তবে  $\Delta G (= \Delta H - T\Delta S)$  ও ধনাত্মক হতে পারে। সেক্ষেত্রে অমিশ্রণীয়তা হ'ল স্বাভাবিক ঘটনা। সুতরাং এরূপক্ষেত্রে A ও B অমিশ্রণযোগ্য তরল-জোড়ের সিস্টেম তৈরী করবে। সঙ্কট উষ্ণতা (Critical Temperature) র ওপরে উচ্চচাপে কিছু কিছু গ্যাস মিশ্রণেও এইরূপ অমিশ্রণীয়তা দেখা যায়। প্রকৃত দ্রবণ সাধারণত: অতিরিক্ত অপেক্ষক (excess function)  $G^E$ ,  $S^E$  ইত্যাদি দ্বারা বাখ্যা করা হয়। অতিরিক্ত অপেক্ষক হ'ল প্রকৃত দ্রবণে প্রাপ্ত মিশ্রণজনিত তাপগতিক অপেক্ষকের পরিবর্তন ও আদর্শ দ্রবণের মিশ্রণজনিত তাপগতি অপেক্ষকের পরিবর্তনের বিয়োগফল যেমন A ও B এর দ্রবণে অতিরিক্ত এনট্রপির ক্ষেত্রে



চিত্র : 1.5

$$S^E = \Delta S - nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

.....(67)

চিত্র 1.5 : মিশ্রণ জনিত গিবস মুক্ত শক্তি, এনথ্যালপি ও এনট্রপির পরিবর্তন

শূন্য থেকে অতিরিক্ত অপেক্ষকের দূরত্ব তাই মিশ্রণের অনাদর্শের পরিমাণ (extent) নির্দেশ করে। একটি ব্যবহারযোগ্য ছাঁচের সিস্টেম (model system) হ'ল নিম্নমানুগ বা সুষম বা স্বাভাবিক বা রেগুলার (Regular) দ্রবণ। এখানে  $H^E \neq 0$  কিন্তু  $S^E = 0$  অর্থাৎ সুষম বা রেগুলার দ্রবণকে এইভাবে চিহ্নিত করতে পারা যায় যে যেখানে A-A, B-B ও A-B মিথস্ক্রিয়াগুলি বিভিন্ন, তবুও দুটি বিভিন্ন ধরনের অণুগুলি সম্ভাব্য সকলরকমে বিক্ষিপ্ত বা বলা যায় ব্যাপক এলোপাথাভাবে বন্টিত।

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

ধরা যাক একটি ছোট আবদ্ধ পাত্রে রাখা দ্রবণে 2mol বেঞ্জিন ও 2mol টলুইন আছে। তাহলে দ্রবণে প্রতিটি উপাদানের মোল ভগ্নাংশ হ'ল  $\frac{2}{4} = 0.5$ । এখন তাপমাত্রায় 298 বেঞ্জিন ও টলুইনের বাষ্পচাপ হ'ল যথাক্রমে  $1.25 \times 10^4$  Pa এবং  $3.70 \times 10^3$  Pa। সুতরাং রাউল্টের সূত্রানুযায়ী মিশ্রণে বেঞ্জিনের আংশিক বাষ্পচাপ

$$P_{C_6H_6} = P^\circ_{C_6H_6} x_{C_6H_6}$$

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

আবার মিশ্রণে টলুইনের আংশিক বাষ্পচাপ,  $P_{C_7H_8} = P^\circ_{C_7H_8} x_{C_7H_8}$

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

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

এখন বাষ্প আদর্শ ব্যবহার করলে ডালটনের সূত্রানুযায়ী বাষ্পদশায় (vapour phase) বেঞ্জিনের মোল ভগ্নাংশ  $\frac{6.25 \times 10^3 \text{ Pa}}{8.10 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.77$  একইভাবে বাষ্পদশায় টলুইনের মোল ভগ্নাংশ  $\frac{1.85 \times 10^3 \text{ Pa}}{8.10 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.23$  এখন এটা লক্ষণীয় যে বাষ্পদশায় বেঞ্জিনের মোল ভগ্নাংশ (0.77) টলুইনের বাষ্পদশায় মোল ভগ্নাংশ (0.23) এর চেয়ে বেশী যদিও তরল দশায় উভয়েরই মোল ভগ্নাংশ (0.5) এর সমান।

অন্যভাবে বলা যায় দ্রবণে বেঞ্জিনের মোল ভগ্নাংশ তার বাষ্পদশায় মোল-ভগ্নাংশ থেকে কম। আবার মিশ্রণে টলুইনের মোল ভগ্নাংশ তার বাষ্প দশার মোল ভগ্নাংশ থেকে বেশি। বেঞ্জিন যেহেতু টলুইনের থেকে বেশি উদ্বায়ী এবং এই ধরনের ঘটনা প্রায় আদর্শ সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য অন্যান্য তরলজোড়ের ক্ষেত্রেও দেখা যায়, তাই এই পর্যবেক্ষণ থেকে আমরা নিম্নলিখিত সিদ্ধান্তে উপনীত হতে পারি।

দুটি তরলের আদর্শ দ্রবণের বেশি উদ্বায়ী উপাদানটির মোল ভগ্নাংশ তরল দশা অপেক্ষা বাষ্প দশায় বেশি হবে। এটাই কোনোওয়ালফ (konowaleff) সূত্রের একটি রূপ।

বেঞ্জিন - টলুইনের সুনির্দিষ্ট উদাহরণ না নিয়ে কোনোওয়ালফ সূত্রটিকে আরেকটু সাধারণভাবে (more generalized way) বাখ্যা করা যাক।

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

$$Y_A = P_A / P \dots\dots\dots(68)$$

$$\text{এবং } Y_B = P_B / P \dots\dots\dots(69)$$

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

$$\text{সুতরাং } Y_A = \frac{x_A P_A^0}{P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) x_A}$$

$$\text{এবং } Y_B = 1 - Y_A \dots\dots\dots(71)$$

এই দুটি সমীকরণ 70 ও 71 সাম্যাবস্থায় দুটি তরলের বাষ্প সংযুক্তি ( $Y_A, Y_B$ ) র সাথে তরল সংযুক্তি ( $X_A, X_B$ ) -র সম্পর্ক নির্দেশ করে। এই সমীকরণদ্বয়ই অর্থাৎ এবং দেখায় যে বাষ্পে অধিক উদ্বায়ী সংঘটকের আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকে। উদাহরণস্বরূপ মিশ্রণে একই পরিমাণ A ও B থাকলে  $X_A = X_B = 1/2$  তাহলে 70 ও 71 সমীকরণদ্বয় থেকে পাই,  $Y_A = P_A^0 / (P_A^0 + P_B^0) \dots\dots\dots(72)$

$$\text{এবং } Y_B = P_B^0 / (P_A^0 + P_B^0) \dots\dots\dots(73)$$

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

কোনোওয়াল সূত্রের আংশিক প্রমাণ

তরল সংযুক্তির পরিবর্তনে কিভাবে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন ঘটিত তাই এই সূত্রের প্রতিপাদ্য বিষয়। উপরোক্ত A ও B তরলদ্বয়ের সিস্টেমে সমগ্র বাষ্পচাপ  $P = P_A + P_B$

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

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

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

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

এখন বাষ্পের আচরণ আদর্শ হলে ডালটনের আংশিক চাপের সূত্রানুযায়ী আংশিক বাষ্পচাপ ( $P_i$ ) গ্যাসীয় দশায় তার মোল ভগ্নাংশ ( $Y_i$ ) এর সমানুপাতিক। কাজেই  $\frac{P_A}{P_B} = \frac{Y_A}{Y_B} \therefore \frac{dp_B}{dx_B} = \left( \frac{x_B Y_A}{x_A Y_B} - 1 \right) \frac{dp_B}{dx_B} \quad (75)$

এখন তরলে যে কোন উপাদানের মোল ভগ্নাংশ বাড়লে, সেই উপাদানের বাষ্পচাপও বাড়ে।

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

যখন  $\frac{x_B Y_A}{x_A Y_B} > 1$  অর্থাৎ  $\frac{Y_A}{Y_B} > \frac{x_A}{x_B}$  তখন  $\frac{dp}{dx_A}$  ধনাত্মক। অর্থাৎ যে উপাদান অধিকতর উদ্বায়ী (এখানে ধরুন A)

সেই উপাদানের মোল ভগ্নাংশ তরলদশায় বাড়িয়ে দিলে সমগ্র বাষ্পচাপ বাড়বে। (সিদ্ধান্ত 1) বিপরীতক্রমে যখন

$\frac{x_B Y_A}{x_A Y_B} < 1$  অর্থাৎ  $\frac{Y_A}{Y_B} < \frac{x_A}{x_B}$  তখন  $\frac{dp}{dx_A}$  ঋণাত্মক হবে অর্থাৎ বাষ্পদশায় যে উপাদান তুলনামূলকভাবে কম আছে

অর্থাৎ যে উপাদান কম উদ্বায়ী (ধরুন A) তার মোল ভগ্নাংশ তরলদশায় বাড়িয়ে দিলে সমগ্র বাষ্পচাপ কমবে। (সিদ্ধান্ত

2) তাপগতিক উপায়ে নির্ণীত উপরোক্ত সিদ্ধান্ত দুটি কোনোওয়ালফ সূত্র হিসাবে পরিচিত। তিনি পরীক্ষামূলক ভাবে

প্রাপ্ত ডাটাকে (উপাত্তসমূহকে) বিশ্লেষণ করে উপরোক্ত সিদ্ধান্ত দুটিতে উপনীত হন। সেইজন্য এই সিদ্ধান্তদ্বয়কে

কোনোওয়ালফের নিয়ম বলে।

এখন সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের রাউলট সূত্রের বিচ্যুতির দরুণ যেসব ক্ষেত্রে একটি সর্বোচ্চ বা সর্বনিম্ন বিন্দু

পাওয়া যায়, সেখানে  $\frac{dp}{dx_A} = 0$  হবে। সূত্রাং 75 নম্বর সমীকরণ অনুযায়ী

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

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

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

বাষ্প সংযুক্তির সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন

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

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

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

$$\text{অথবা } x_A P_A^0 = y_A P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) x_A y_A$$

$$\text{অথবা } x_A (P_A^0 - P_A^0 y_A + P_B^0 y_A) = P_B^0 y_A$$

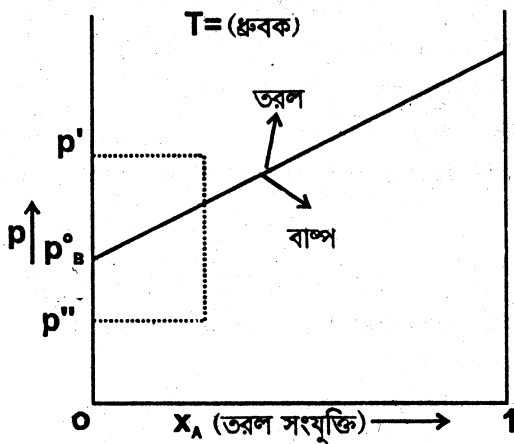
$$\text{অথবা } x_A = \frac{P_B^0 y_A}{P_A^0 - (P_A^0 - P_B^0) y_A} \quad (77)$$

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

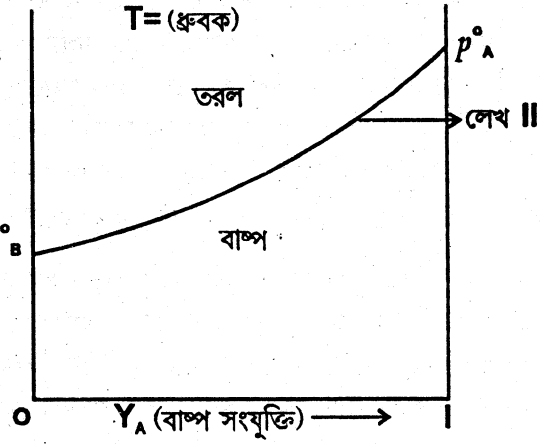
সমীকরণ (78) দেখায় যে P বনাম  $y_A$  লেখ কখনই 46 সমীকরণ অনুযায়ী P বনাম  $x_A$  লেখের মতন সরলরেখা হবে না। চিত্র 6 (b) এ P বনাম  $y_A$  অর্থাৎ মিশ্রণের সমগ্র বাষ্পচাপের সহিত বাষ্পসংযুক্তির লেখ আঁকা হয়েছে। এই চিত্রও একটি দশাচিত্র কারণ 1.5 এর মতন 1.6 চিত্রও গ্যাস ও তরল এই দুটি দশার স্থির বা স্থায়ী (stable)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

**সিস্টেমের সমগ্র সংযুক্তির সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন**

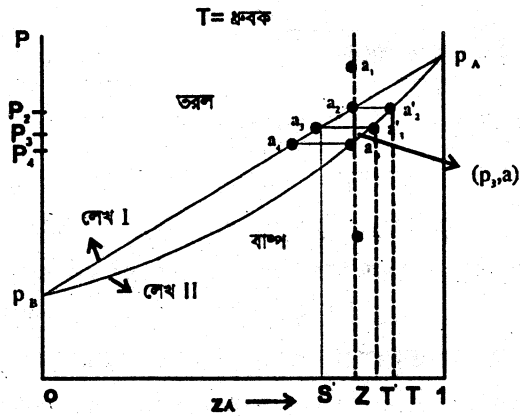
যেহেতু  $y_A$  ও  $y_B$  সুনির্দিষ্টভাবে যথাক্রমে  $x_A$  ও  $x_B$  এর ওপর নির্ভরশীল, সমগ্র বাষ্পচাপকে চল সংযুক্তি জোড়ের যে কোন একটির বিপরীতে স্থাপন করে লেখ আঁকা যেতে পারে। আমরা যদি তরলে বেশি মনোযোগী হই, আমরা  $x_A$  বা  $x_B$  কে সংযুক্তি হিসাবে পছন্দ করতে পারি। আবার আমরা যদি বাষ্পে বেশি মনোযোগী হই,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



চিত্র 1.6a : আদর্শে দ্রবণে তরল সংযুক্তির সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন (লেখ I)

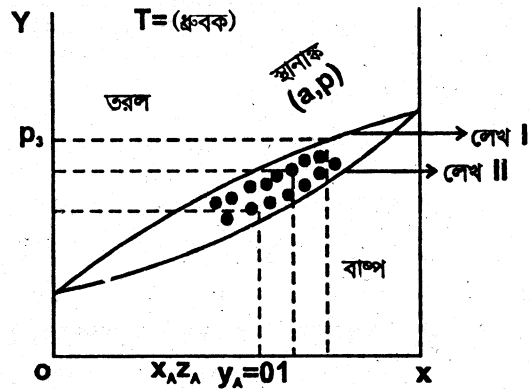


চিত্র 1.6b : আদর্শ দ্রবণে বাষ্প সংযুক্তির সাথে সমগ্র বাষ্পচাপের পরিবর্তন (লেখ II)



$z_A$  = সমগ্র সংযুক্তি,  $a_1 = OT$ ,  $a'_1 = OS$ ,  $a_1 = YA = OT'$   
চিত্র : 1.7a (লেখ I + লেখ II)

চিত্র 1.7 : আদর্শ দ্রবণে সমগ্র বাষ্পচাপ বনাম সমগ্র সংযুক্তির (3A) লেখ (লেখ I + লেখ II)



চিত্র 1.7b:  $z_A - x_A = 1$   
 $y_A - z_A = 1$

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

1.7 চিত্রে ওপরের রেখাটি অর্থাৎ I এর ওপরে শুধু তরল উপস্থিত থাকে। কারণ সেখানকার যে কোন বিন্দু দশাচিত্রের তরলক্ষেত্রের মধ্যেই পড়ে। তরল সংযুক্তিই তখন সমগ্র সংযুক্তি। একইভাবে তলার রেখা অর্থাৎ II এর নীচে সিস্টেমটি পুরোপুরিভাবে গ্যাসীয় এবং বাষ্প সংযুক্তিই তখন সমগ্র সংযুক্তি। কিন্তু দুটি রেখার মাঝখানের পরিষ্কার সাদা অংশের যে কোন বিন্দুতে তরল ও বাষ্প যুগ্মভাবে সহাবস্থান করে। বিন্দুটির অবস্থান তরল ও বাষ্পের সংযুক্তি এবং তাদের আপেক্ষিক পরিমাণকে সুনির্দিষ্ট মানগতভাবে (quantitatively) নির্দেশ করে। তরল ও বাষ্প এই দুই দশার আপেক্ষিক পরিমাণ পাওয়া যায় লিভার নিয়ম (Liver rule) থেকে।

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

$$n(L)/n(G) = l/l' \dots\dots\dots(79)$$

বর্তমান উদাহরণে যেহেতু  $l' = \frac{2l}{3}$  তরলের পরিমাণ প্রায় বাষ্পের পরিমাণের 2/3।

**লিভার নিয়ম (Liver rule) নিম্নলিখিতভাবে উপপাদন করা যেতে পারে।**

মনে করা যাক তরল ও বাষ্পের সহাবস্থানের কোন বিন্দুতে তরল ও বাষ্পের মোলসংখ্যা যথাক্রমে  $n(L)$  ও  $n(G)$  এবং সমগ্র মোলসংখ্যা  $n = n(L) + n(G) \dots\dots\dots(80)$

এখন ঐ বিন্দুতে সমগ্র সংযুক্তি অর্থাৎ মোল ভগ্নাংশ  $Z_A$  হ'ল সিস্টেমে A এর মোট মোল সংখ্যা  $nZ_A$  আবার A এর মোলসংখ্যা তরল ও বাষ্প দুটি দশায় A এর মোলসংখ্যা যোগ করেও পাওয়া যায়। অর্থাৎ A এর মোট মোলসংখ্যা  $= n(L) x_A + n(G) y_A \dots\dots\dots(81)$  যেখানে  $x_A$  ও  $y_A$  যথাক্রমে মিশ্রণে উপাদানের তরল ও বাষ্পদশার মোল ভগ্নাংশ। সুতরাং 1.71 সমীকরণ থেকে আমরা পাই,  $[n(L) + n(G)] z_A = n(L) x_A + n(G) y_A$  অথবা  $n(L) (Z_A - X_A) = n(G) (Y_A - Z_A)$  অথবা  $n(L)/n(G) = (Y_A - Z_A)/(Z_A - X_A)$  এখন 10.7 চিত্র অনুযায়ী  $y_A - z_A = l'$  এবং  $z_A - x_A = l$  প্রমাণিত (79)

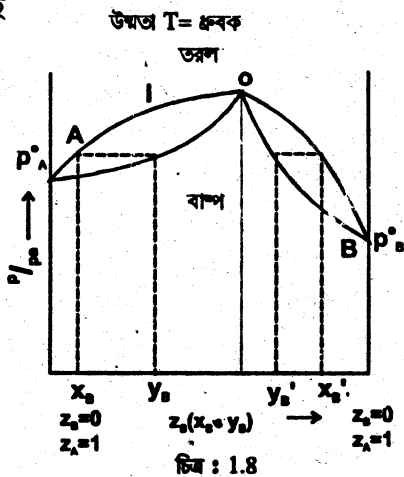
কেমনভাবে এই নিয়মটি ব্যবহৃত হয়, তা গভীরভাবে বুঝতে চিত্র 1.7' অনুযায়ী a' সংযুক্তির কোন মিশ্রণের উপর ক্রমশ চাপ কমান হল। মিশ্রণটি পুরোপুরি তরল থাকবে যতক্ষণ না চাপ  $P_2$  তে কমান হয়। ( $a_2, p_2$ ) বিন্দুতে তরল ও বাষ্প উভয়েই সহাবস্থান করে। এই সময় তরলের সংযুক্তি হয়  $a_2$  এবং সংলগ্ন বাষ্পের সংযুক্তি হয়  $a_2'$ । কিন্তু ( $a_2, p_2$ ) বিন্দুতে



টাইরেখা বরাবর  $l'/l = \infty$  (অসীম)। সূত্রাং  $(a_2, p_2)$  তে অতিশয় অল্প (trace) পরিমাণে বাষ্প উপস্থিত থাকে। যখন চাপকে আরো কমিয়ে  $P_3$  তে নিয়ে আসা হয় তখন তরল ও বাষ্পের সংযুক্তি পরিবর্তিত হয়ে হ'বে যথাক্রমে  $a_2$  ও  $a_3$  কিন্তু সমগ্র সংযুক্তি আগের মতই  $a_2$  তে থাকবে। এখন তরল ও বাষ্পের আপেক্ষিক পরিমাণ পাওয়া যাবে  $P_3$  টাইরেখা বরাবর  $l'/l$  মাপনের দ্বারা। যেমন এখানে 1.7 চিত্রানুযায়ী দেখা যাচ্ছে তরলের পরিমাণ বাষ্পের  $2/3$  ভাগ। এখানে এটাও লক্ষ্যণীয় যে মিশ্রণে বেশী উদ্বায়ী পদার্থ A এর আপেক্ষিক পরিমাণ বাষ্পসংযুক্তি  $a_3$  এ তরল হয়, সংযুক্তি  $a_3$  এর তুলনায় বেশি। যখন চাপ আরো কমিয়ে  $P_4$  এ নিয়ে আসা হয়, তখন চিত্রানুযায়ী মিশ্রণটি সম্পূর্ণভাবে গ্যাসীয় হয়ে যায়। বাষ্প সংযুক্তি  $a_4$  হয় এবং  $a_4$  সংযুক্তির খুব অল্প পরিমাণ তরল মিশ্রণে উপস্থিত থাকে। কারণ এখানে অর্থাৎ  $(a_4', p_4)$  বিন্দুতে  $l'/l = 0$  এই স্বল্প পরিমাণ তরলে (সংযুক্তি  $a_4$ ) আবার B এর আপেক্ষিক পরিমাণ সাম্যাবস্থায় থাকা বাষ্পে B এর আপেক্ষিক পরিমাণের তুলনায় বেশি। এরপর  $(a_4', p_4)$  বিন্দু থেকে ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র পরিমাণে চাপ কমালেই মণ্ডলটি সম্পূর্ণভাবে a সংযুক্তির গ্যাসীয় মণ্ডলে পরিণত হয়।

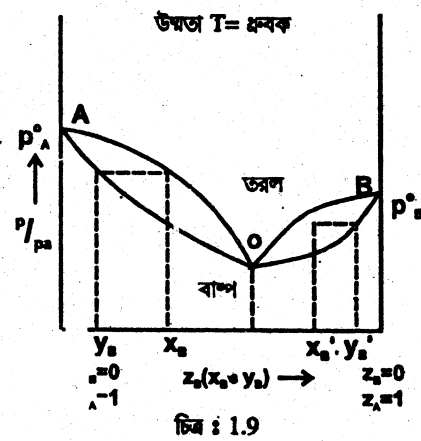
**রাউল্ট সূত্র অমান্যকারী দ্রবণের ক্ষেত্রে সমগ্র বাষ্প চাপ বনাম তরল ও বাষ্প সংযুক্তির লেখ**

1.7 নম্বর চিত্রদ্বয়ে লেখ I এবং II রাউল্ট সূত্র মান্যকারী দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য। ধনাত্মক ও ঋণাত্মক বিচ্যুতি সম্পন্ন দ্রবণের ক্ষেত্রে সমগ্র বাষ্পচাপ বনাম তরল ও বাষ্প দশার সংযুক্তির লেখ যথাক্রমে এটা লক্ষণীয় চিত্র 1.8 ও 1.9 এ দেখান হয়েছে। যে চিত্র 1.8 এ একটি সর্বোচ্চ (maximum) বিন্দু এবং চিত্র 1.9 তে একটি সর্বনিম্ন (minimum) বিন্দু পাওয়া যায়, যেখানে তরল ও বাষ্পদশার সংযুক্তি একই (O-বিন্দু)। 1.8 চিত্রে A এবং B বিন্দুর মাঝের যে কোন তরল সংযুক্তির ক্ষেত্রে বাষ্পে দ্রবণের তুলনায় B বেশি আছে অর্থাৎ এখানে তরল সংযুক্তি  $x_B$  অধিক মানের বাষ্প সংযুক্তি  $y_B$  এর সাথে সাম্যাবস্থায় আছে। কিন্তু O ও B এর মাঝের যে কোন তরল সংযুক্তিতে বাষ্পে তরলের তুলনায় কম B আছে এবং বেশি A আছে। সূত্রাং এখানে অধিকতর তরল সংযুক্তি  $x'_B$  বাষ্প সংযুক্তি  $y'_B$  এর সাথে সাম্যাবস্থায় আছে



চিত্র 1.8 : রাউল্ট সূত্রের ধনাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী দ্রবণের সমগ্র বাষ্পচাপ বনাম সমগ্র সংযুক্তি ( $z_B$ ) তথা তরল ও বাষ্প সংযুক্তির লেখ  
এখানে AO তে  $x_B > y_B$   
এবং OB তে  $x'_B > y'_B$   
এখানে বাষ্পচাপের একটি সর্বোচ্চ বিন্দু (o) পাওয়া যায় যেখানে তরল ও বাষ্পের সংযুক্তি একই।

এই চিত্রদ্বয়ের লেখগুলি আদর্শ সমীকরণদ্বয় যথা (46) ও (78) মেনে হয়নি



চিত্র 1.9 : রাউল্ট সূত্রের ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী দ্রবণের সমগ্র বাষ্পচাপ বনাম সমগ্র সংযুক্তি ( $z_B$ ) তথা তরল ও বাষ্প সংযুক্তির লেখ  
এখানে AO তে  $x_B > y_B$   
এবং OB তে  $x'_B > y'_B$   
এখানে বাষ্পচাপের একটি সর্বনিম্ন বিন্দু (o) পাওয়া যায় যেখানে তরল ও বাষ্পের সংযুক্তি একই।

ঠিক বিপরীত রকম পর্যবেক্ষণ পাওয়া যায় সেইসব দ্রবণগুলিতে যেখানে রাউল্ট সূত্রের ঋণাত্মক বিচ্যুতি দেখা যায়। 1.9 চিত্রে A এবং O এর মধ্যকার বিভিন্ন তরল সংযুক্তির দ্রবণের বাষ্প B এর আপেক্ষিক পরিমাণ দ্রবণের বা তরলের B এর থেকে কম হয়। আবার O ও B এর মধ্যকার দ্রবণগুলির ক্ষেত্রে বাষ্প B এর আপেক্ষিক পরিমাণ দ্রবণের থেকে বেশি হবে। সুতরাং বাষ্প সংযুক্তি  $y'_B$  তরল সংযুক্তি  $x'_B$  এর সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে।

আত্মসমীক্ষার প্রশ্ন :

7. রাউল্ট সূত্র মান্যকারী কোন দ্রবণে তরল ও বাষ্পের সংযুক্তি কি এক হতে পারে ?

এতক্ষণ পর্যন্ত আমরা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের সিস্টেমে বাষ্পচাপের ওপর সংযুক্তির প্রভাব পড়লাম। পরবর্তী অংশে পড়া হবে দ্রবণের স্ফুটনাঙ্কের ওপর সংযুক্তির প্রভাব। এর থেকে বোঝা যাবে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের সিস্টেম থেকে কিভাবে এবং কত অংশ বিশুদ্ধ অবস্থায় বিভিন্ন উপাদানকে আলাদা করা যায়। এখানে আমরা দেখবো আংশিক পাতন (fractional distillation) ও স্থির স্ফুটনাঙ্কী মিশ্রণের (constant boiling mixture) পাতনের ধরণ।

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

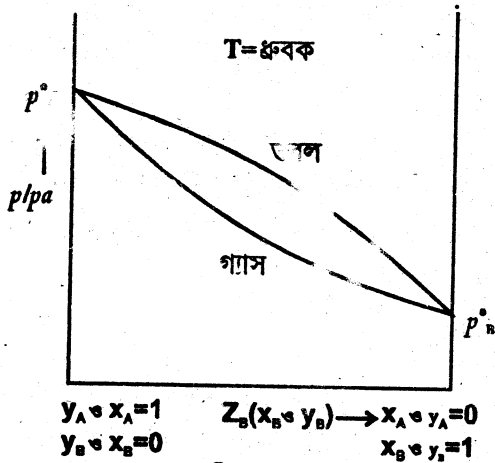
একটি তরল বা দ্রবণের স্ফুটন হয় যখন তার বাষ্পচাপ I অ্যাটমোস্ফেরার (=1 atm) বা  $1.0133 \times 10^5$  প্যাস্কেল (Pa) চাপের সমান হয়। মনে করা যাক দুটি সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল A ও B এর মিশ্রণে একটি নির্দিষ্ট সংযুক্তির দ্রবণ তৈরী হয়েছে। এই সংযুক্তিতে A ও B-এর আংশিক বাষ্পচাপ যথাক্রমে  $P_A$  এবং  $P_B$ । এখানে তরলের সংযুক্তি নির্দিষ্ট হলেও  $P_A$  ও  $P_B$  এর মান কিন্তু নির্দিষ্ট নয়, উষ্ণতা বৃদ্ধির সাথে বর্ধনশীল। কাজেই দ্রবণটির স্ফুটনের শর্ত হ'লো সেই উষ্ণতায় পৌঁছানো যেখানে দ্রবণের সমগ্র বাষ্পচাপ  $P = P_A + P_B = 1 \text{ atm}$ । আবার আমরা জানি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবণের বিভিন্ন সংযুক্তিতে উপাদানগুলির আংশিক বাষ্পচাপ এবং তার ফলস্বরূপ দ্রবণের সমগ্র বাষ্পচাপও আলাদা হয় (চিত্র 1.07 থেকে 1.09) সুতরাং বিভিন্ন সংযুক্তির দ্রবণকে উত্তপ্ত করলে তাদের সমগ্র বাষ্পচাপ বিভিন্ন উষ্ণতায় 1 atm চাপের সমান হ'য়। তাই বিভিন্ন সংযুক্তির দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক হয় বিভিন্ন। সাধারণভাবে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় যে দ্রবণের সমগ্র বাষ্পচাপ কম, উত্তপ্ত করলে অপেক্ষাকৃত বেশী উষ্ণতায় সেই দ্রবণের বাষ্পচাপ 1 atm চাপের সমান হ'বে। এর অর্থ নির্দিষ্ট উষ্ণতায় যে দ্রবণের বাষ্পচাপ কম তার স্ফুটনাঙ্ক (boiling point) বেশি আর যে দ্রবণের বাষ্পচাপ বেশি তার স্ফুটনাঙ্ক কম। যেহেতু উপাদানের বিভিন্ন সংযুক্তিতে দ্রবণের মোট বাষ্পচাপ বিভিন্ন, সুতরাং একটি স্ফুটনাঙ্ক- সংযুক্তি লেখচিত্র আঁকা সম্ভব, যা থেকে দ্রবণের উপাদানের বিভিন্ন সংযুক্তিতে কিভাবে দ্রবণের স্ফুটনাঙ্কের পরিবর্তন হয়, তা বোঝা যাবে।

এই স্ফুটনাঙ্ক-সংযুক্তি লেখচিত্র তিন ধরনের হতে পারে। আমরা প্রথমে একটি আদর্শ বা একটি প্রায় আদর্শ দ্রবণের লেখচিত্র আলোচনা করবো।

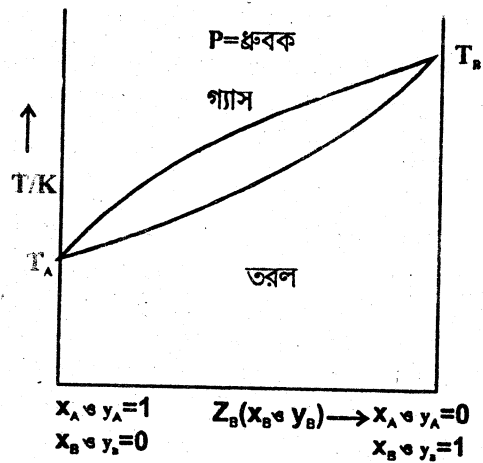
### ধরন I : আদর্শ দ্রবণের পাতন (Distillation of an ideal solution)

ধরা যাক বিশুদ্ধ A এর বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ B এর তুলনায় বেশি (চিত্র 1.10a) সুতরাং নির্দিষ্ট চাপে A এর স্ফুটনাঙ্ক ( $T_A$ ) B এর স্ফুটনাঙ্ক  $T_B$  এর তুলনায় কম হ'বে। আমরা কোনো ওয়ালফ নিয়মের সাহায্যে বাষ্পদশায় A ও B এর আপেক্ষিক সংযুক্তি সম্বন্ধে ধারণা করতে পারি। যদিও আমরা উপরোক্ত নিয়মটির কয়েকটি বিবৃতি পড়েছি, এই নিয়মটিকে এভাবেও বলা যায় যে, দুটি তরলজোড়ের সিস্টেমে যে সংযুক্তক তরল যোগ করলে সিস্টেমের সমগ্র বাষ্পচাপ বাড়ে,

৬. তরলজোড়ের পাতনের বাষ্প সেই সংঘটকের আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকে, অপরকথায় তরলজোড়ের সংযুক্তির তুলনায় বাষ্পের সংযুক্তিতে বেশি উদ্বায়ী উপাদানটির আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকে। আমরা এখানে যে তরলমিশ্রণ নিয়েছি সেখানে A, B এর তুলনায় বেশি উদ্বায়ী। সুতরাং যে কোন তাপমাত্রায় বাষ্পসংযুক্তি তরলসংযুক্তির তুলনায় বিস্তৃত A এর বেশি কাছে থাকবে। অপরকথায় সংযুক্তি বনাম তাপমাত্রা লেখে বাষ্প সংযুক্তির লেখ সর্বদা তরল সংযুক্তির লেখের ওপরে থাকবে — যেমন দেখান হয়েছে চিত্র 1.10-bতে। এখানে লক্ষ্যণীয় হল যে চিত্র 1.10a ও 1.10bতে অর্থাৎ বাষ্পচাপ সংযুক্তি ও তাপমাত্রা সংযুক্তির লেখদুটিতে তরল ও বাষ্পের আপেক্ষিক অবস্থান বিপরীত।



চিত্র : 1.10a

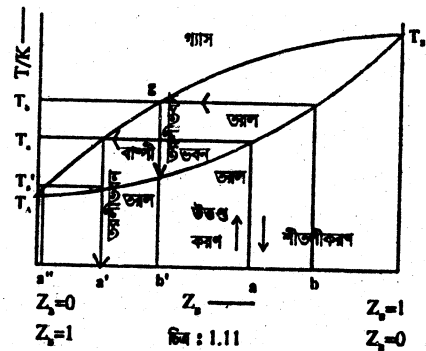


চিত্র : 1.10b

চিত্র 1.10a : নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সংযুক্তি একটি প্রায় আদর্শ দ্রবণের সমগ্র বাষ্পচাপ বনাম সমগ্র সংযুক্তি ( $Z_B$ ) তথা তরল ও বাষ্পের সংযুক্তির লেখ b) নির্দিষ্ট চাপে একই রকমের আদর্শ দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক বনাম সমগ্র তথা তরল ও বাষ্পের সংযুক্তির লেখ।

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

প্রথমে a সংযুক্তি সম্পন্ন A ও B তরলদ্বয়ের একটি দ্রবণ দিয়ে শুরু করা যাক। যদি দ্রবণটিকে উত্তপ্ত করা হয়,  $T_1$  তাপমাত্রায় তাহার I অ্যাটমোস্ফেরার চাপের সমান বাষ্পচাপ হ'বে অর্থাৎ  $T_1$  তরল মিশ্রণটি ফুটবে। মনে করা যাক, এই অবস্থায় তরল ও বাষ্পের সংযুক্তি যথাক্রমে a ও a'। যেহেতু A, B এর চেয়ে বেশি উদ্বায়ী a' সংযুক্তিতে A এর আপেক্ষিক পরিমাণ a সংযুক্তির তুলনায় বেশি হবে। সুতরাং এখন তরল থেকে আসা এই বাষ্পকে সংগ্রহ করে ঠাণ্ডা করলে যে তরল পাওয়া যাবে, তার সংযুক্তিও হ'বে a'। এই সংযুক্তির বাষ্প দ্রবণ থেকে সরিয়ে নেওয়ার ফলে অবশিষ্ট তরলের সংযুক্তি a থেকে



চিত্র 1.11 স্থির চাপে আদর্শ বা প্রায় আদর্শ দ্রবণ থেকে সংঘটকদ্বয়ের পৃথকীকরণ

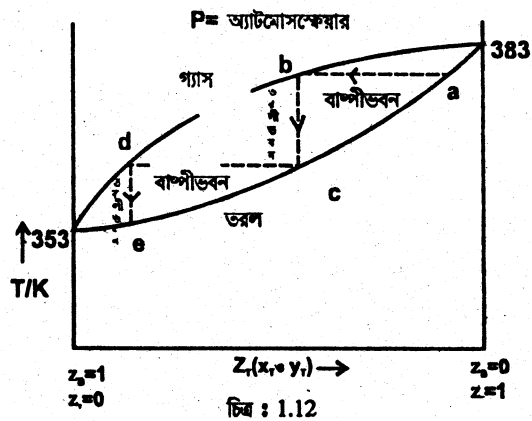
পরিবর্তিত হয়ে হবে  $b$ । লক্ষ্যণীয় যে  $b$  তে  $a$  এর তুলনায়  $A$  এর আপেক্ষিক পরিমাণ কম এবং  $B$  এর আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি। অর্থাৎ অবশিষ্ট তরল মিশ্রণের সংযুক্তি ক্রমশ বিশুদ্ধ  $B$  এর দিকে এগোচ্ছে। বিশুদ্ধ  $B$  এর স্ফুটনাংক যেহেতু বিশুদ্ধ  $A$  এর তুলনায় বেশি,  $b$  সংযুক্তিতে অবশিষ্ট তরল-মিশ্রণের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

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

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

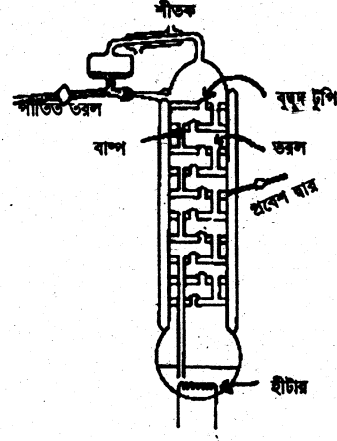
আদর্শ দ্রবণ থেকে বিশুদ্ধ সংঘটকদ্বয় পৃথক করার জন্য যে বহুসংখ্যক ধাপের বা পাতন বৃত্তের প্রয়োজন হয়, যখন তা প্রকৃত পাতন ক্রিয়ায় একটি ধারাবাহিক প্রক্রিয়ার মধ্য দিয়ে রপ্ত করা হয়, তখন সেই প্রক্রিয়া বা পদ্ধতিতে আংশিক পাতন (fractional distillation) বলে। আংশিক পাতনে সাধারণত একটি অংশকারী কলামের মধ্যে তরলকে ধাপে ধাপে ক্রমান্বয়ে বাষ্পীভূত ও তরলীভূত করা হয়। রসায়নাগারে সাধারণত একটি লম্বা কাচনলকে পাতন ফ্লাস্কের ওপর খাড়াভাবে রেখে অংশকারী কলাম হিসাবে ব্যবহার করা হয়। এই কাচনলের ভেতর থাকে কাচের টুকরার বুদ্ধদ টুপি বা ঢাকনা। পাতন ফ্লাস্ক থেকে বাষ্প উঠে ক্রমান্বয়ে তরলীভূত ও বাষ্পীভূত হওয়ার মধ্য দিয়ে বিশুদ্ধ হ'তে হ'তে বুদ্ধদটুপির ভেতর দিয়ে ওপরের দিকে যায় এবং অবশেষে উপযুক্ত পরিমাণে বিশুদ্ধ হয়ে এবং তারপর শীতক (condens.) দ্বারা শীতল হয়ে পাতিত তরল হিসাবে পাত্রে জমা হয়।

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

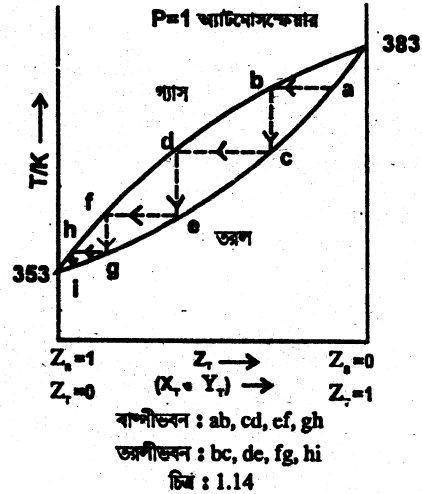


চিত্র 1.12 অ্যাটমোস্ফেরার চাপে বেঞ্জিন টলুইন মিশ্রণের স্ফুটনাংক বনাম সমগ্র সংযুক্তি ( $Z_T$ ) র লেখ  $Z_B$  ও  $Z_T$  বলতে যথাক্রমে বেঞ্জিন ও টলুইনের সমগ্র মোল ভগ্নাংশ বোঝাচ্ছে

বাস্পের সংযুক্তি হবে d এর মতো। বাস্পীভবন ও তরলীভবন এইভাবে বার বার করলে সবশেষে বেঞ্জিন সমৃদ্ধ বাস্পের বা তরলের একটি অংশ পাওয়া যাবে। এখানে (চিত্র 1.12 এ) abcde বরাবর প্রতিটি বাস্পীভবন ও তরলীভবনের যুগ্ম প্রক্রিয়া এক একটি আদর্শ পদ্ধতিকে নির্দেশ করে, যেখানে খুব কম অংশের বাস্পের তরলীভবন ও তরলের বাস্পীভবন হয়। অংশকারী কলাম(fractionating column) বা স্তম্ভ এর প্রকৃত ব্যবস্থায় (চিত্র 1.13) এই প্রক্রিয়া খুবই কর্মক্ষম (efficient)। কলামের প্লেটের ওপর তরলের প্রতিটি স্তর এক একটি পাতন ক্লাস্কে ফুটন্ত তরলের সমান (equivalent) এবং পরবর্তী উচ্চতর প্লেটের তরল হ'ল আগের প্লেটের তরলের তরলীভূত বাস্প। বাস্প বুদ্ধদ টুপি বা বুদ্ধদ ঢাকনা(bubble cap) র ভেতর দিয়ে যাবার সময় কিছুটা তরলীভূত হয় ও আগের তরলের সাথে মেশে। এই উৎপন্ন তরলের আবার কিছুটা বাস্পীভূত হয় এবং উচ্চতর পরবর্তী স্তরের তরলীভূত হয়। এই সময়ে অবশ্য কিছুটা তরল প্লেট থেকে ছাপিয়ে গিয়ে নীচের প্লেটে গড়িয়ে নেমে আসে। একটি কলামের কর্মক্ষমতা সমতুল্য (equivalent) সংখ্যক তাঙ্গিক প্লেটের সংখ্যার দ্বারা প্রকাশ করা হয়। তাঙ্গিক প্লেটের সংখ্যা বলতে দুটি তরলকে প্রয়োজনীয় বিশুদ্ধতা সহ নির্দিষ্ট ইচ্ছামতো পৃথকীকরণের জন্য অংশকারী কলামে ক্রমান্বয়ে যতগুলি ক্ষুদ্রাতিক্ষুদ্র (অথবা পরিমেষভাবে ক্ষুদ্র) বাস্পীভবনের প্রয়োজন হয়, সেই সংখ্যাকে বোঝায়। প্রকৃতপক্ষে প্রয়োজনীয় বিশুদ্ধতা সহ অধিক উৎসাহী সংঘটকটিকে পৃথকীকরণের জন্য যত সংখ্যক সাম্য বাস্পীভবন (এবং তরলীভবন) ঘটানর প্রয়োজন হয়, সেই সংখ্যক চিত্র 1.14 এর মতো চিত্র থেকে গণনা করে। প্রকৃত পরীক্ষায় একটি অংশকারী কলামের তাঙ্গিক প্লেটের সংখ্যা নির্ণয় করা হয়। উদাহরণস্বরূপ মনে করা যাক কোন একটি অংশকারী কলামে পাতনের পর পাতিত অংশের সংযুক্তি g পাওয়া গেল। চিত্র 1.14 অনুযায়ী এরূপ একটি পাতন তিনটি সাধারণ বাস্পীভবন ও তরলীভবনের সমতুল্য। চিত্র 1.14 অনুযায়ী এই ধাপগুলি হ'ল abc, cde ও efg। যেহেতু পাতন পাত্র (distilling pot) নিজেই একটি তাঙ্গিক প্লেটের সমরূপ (correspond), কলামটিতে দুটি তাঙ্গিক প্লেট আছে বলে ধরা হবে।



চিত্র 1.13 অংশগ্রহণকারী কলাম বা স্তম্ভ (fractionating column)

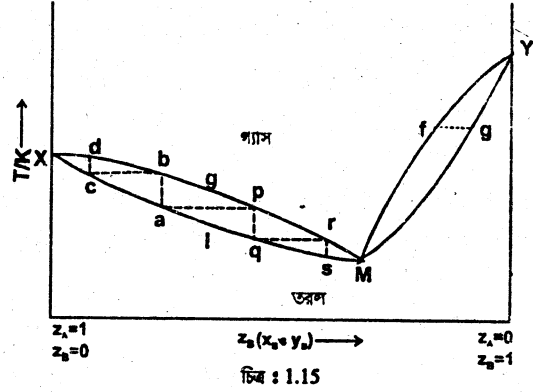


চিত্র 1.14 আংশিক পাতনের সাহায্যে বেঞ্জিন (B) ও টলুইন (T) সংঘটক দ্বয়ের পৃথকীকরণ।  $Z_B$  ও  $Z_T$  এর মানে যথাক্রমে বেঞ্জিন ও টলুইনের মোল ভগ্নাংশ

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

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

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



চিত্র 1.15 রাউল্ট সূত্রের ধনাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী দ্রবণের স্ফুটনাংক সংযুক্তি লেখ। চিত্রে একটি সর্বনিম্ন বিন্দু (M) দেখা যাচ্ছে। যেখানকার স্ফুটনাংক তরল ও বাষ্প সংযুক্তি একই।

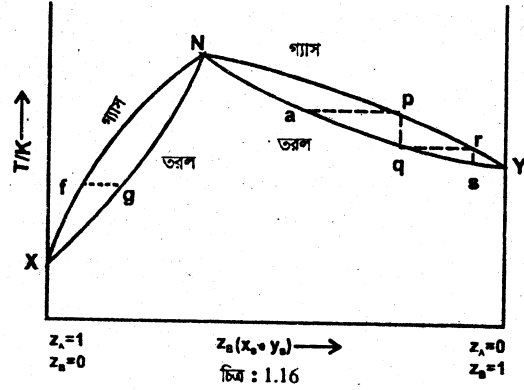
অপরপক্ষে M ও Y এর মধ্যকার কোন সংযুক্তির (ধরা যাক g) দ্রবণকে পাতিত করলে তার থেকে মূল দ্রবণ অপেক্ষা A সমৃদ্ধতর f সংযুক্তির বাষ্প নির্গত হবে। সুতরাং বার বার পাতনের ফলে দ্রবণের অবশেষের সংযুক্তি বিশুদ্ধ B এর সংযুক্তির দিকে ধাবিত হবে। আর পাতিত তরলের সংযুক্তি M সংযুক্তির কাছাকাছি আসবে। সম্পূর্ণ পাতনের ফলে এই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

ধরন III : ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী দ্রবণের পাতন (Distillation of a solution exhibiting negative deviation)

এখন এমন A-B তরলজোড়ের দ্রবণ নেওয়া হোক, যা রাউল্ট সূত্রের ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শন করে। চিত্র 1.16 বিভিন্ন তাপমাত্রায় এইরূপ তরলমিশ্রণের তরল ও বাষ্প সংযুক্তির পরিবর্তন প্রদর্শন করে। এইরূপ সিস্টেমের আংশিক পাতনের ব্যবহার আগের অর্থাৎ ধরন II এর মতন। তবে পার্থক্য এই যে এক্ষেত্রে তরল অবশেষের সংযুক্তি সর্বোচ্চ তাপমাত্রার স্থির স্ফুটনাংকী মিশ্রণের সংযুক্তির দিকে ধাবিত হয় আর পাতিত তরলের সংযুক্তি ধাবিত হয় বিশুদ্ধ সংঘটকের সংযুক্তির দিকে। যদি Y ও N এর মধ্যের কোন সংযুক্তি a এর দ্রবণ নিয়ে শুরু করা যায়, তাহলে সংশ্লিষ্ট বাষ্পের সংযুক্তি p তে দ্রবণ (a) এর তুলনায় B এর আপেক্ষিক পরিমাণ বেশি থাকে। সুতরাং অবশিষ্ট তরলের সংযুক্তি N এর দিকে ধাবিত হয়। এক্ষেত্রে পাতিত তরলকে কয়েক ধাপে বার বার পাতিত করলে বাষ্পাবস্থায় বিশুদ্ধ B কে পাওয়া যাবে। অর্থাৎ পুনঃ পুনঃ পাতন ও তরলীভবনের ফলে a সংযুক্তির তরলমিশ্রণ থেকে N সংযুক্তির তরল অবশেষ এবং বিশুদ্ধ B পাওয়া যাবে। N ও X এর মধ্যবর্তী সংযুক্তি g এর তরলমিশ্রণ একধাপ পাতনের ফলে তরল অপেক্ষা অধিকতর A-সম্পন্ন f সংযুক্তির বাষ্প তৈরী করে। এখানে আবার তরল অবশেষের সংযুক্তি N-এর সংযুক্তির দিকে ধাবিত হয়। তরলীভূত বাষ্পের পুনঃপাতনের ফলে বাষ্পের সংযুক্তি বিশুদ্ধ A এর সংযুক্তির দিকে ধাবিত হয়। পরিশেষে আমরা N সংযুক্তির অবশেষ এবং পাতিত তরল হিসাবে বিশুদ্ধ A পাই। সুতরাং সাধারণভাবে ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী তরল মিশ্রণ থেকে আমরা অবশিষ্ট তরল হিসাবে N সংযুক্তির সর্বোচ্চ স্ফুটনাংকের স্থির-স্ফুটনাংকী মিশ্রণ এবং পাতিত তরল হিসাবে হয় বিশুদ্ধ A নয় বিশুদ্ধ B কে পৃথক করতে পারি। A ও B এর মধ্যে কোনটিকে পৃথক করা যাবে - তা নির্ভর করে শুরুর মিশ্রণের সংযুক্তির ওপর। সেটা X ও N এর মধ্যে থাকলে A কে এবং Y ও N এর মধ্যে থাকলে B কে পৃথক করা যাবে। N সংযুক্তি থেকে আর A ও B কে আলাদা করা যায় না।

অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ

ধরন II তে M সংযুক্তির (চিত্র 1.15) এবং ধরন - III তে N সংযুক্তির (চিত্র 1.16) স্থির স্ফুটনাংকী দ্রবণকে অ্যাজিওট্রোপ (azeotropes) বলে। অ্যাজিওট্রোপ কথাটির অর্থ যে তরল অপরিবর্তিত অবস্থায় ফোটে (liquid boiling unchanged)। অ্যাজিওট্রোপকে স্থির স্ফুটনাংকী মিশ্রণ বলা হয় কারণ নির্দিষ্ট বহিঃচাপে অ্যাজিওট্রোপের স্ফুটনাংক স্থির বা নির্দিষ্ট এবং এই মিশ্রণ থেকে উদ্ভূত বাষ্প ও তরলের সংযুক্তি একই। সুতরাং অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণসমূহ তাদের স্ফুটনের ক্ষেত্রে বিশুদ্ধ যৌগের মত ব্যবহার করে। অবশ্য চাপের পরিবর্তনে অ্যাজিওট্রোপের সংযুক্তি ও স্ফুটনাংকের পরিবর্তন হয়। অ্যাজিওট্রোপেরা রাসায়নিক যৌগ নয় কিন্তু দ্রবণের বিভিন্ন আন্তঃ আণবিক আকর্ষণের ফল। সারণী 1.6 এ কিছু অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ, তাদের সংযুক্তি এবং স্ফুটনাংক - দেখান হয়েছে।



চিত্র 1.16 রাউল্ট সূত্রের ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী দ্রবণের স্ফুটনাংক সংযুক্তি লেখ। চিত্রে একটি সর্বনিম্ন বিন্দু (N) দেখা যাচ্ছে। যেখানকার স্ফুটনাংক তরল ও বাষ্প সংযুক্তি একই।

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

অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ থেকে সংঘটকদ্বয়কে আলাদা করতে নিম্নলিখিত যে কোন একটি পদ্ধতি ব্যবহার করা যেতে পারে। যেমন (i) তৃতীয় একটি পদার্থের উপস্থিতিতে পাতন যেমন অ্যাজিওট্রোপিক রেকটিফায়ড স্পিরিট (rectified spirit) বেঞ্জিনের সঙ্গে পাতিত করলে বিশুদ্ধ অ্যালকোহল পাওয়া যায়। (ii) রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাহায্যে যেমন সংপৃক্ত হাইড্রোকার্বন থেকে অ্যারোমেটিক যৌগগুলিকে নাইট্রেশন করে পৃথক করা যায়। অথবা অ্যালকোহলের অ্যাজিওট্রোপ রেকটিফায়ড স্পিরিট থেকে জল সরাতে চুন ব্যবহার করা যেতে পারে। (iii) বর্ধিত পদ্ধতি : চারকোল বা সিলিকা জেল কে একটি সংঘটককে বর্ধিত করতে ব্যবহার করা যেতে পারে। (iv) দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতি : একটি উপযুক্ত অমিশ্রণযোগ্য তরল ব্যবহার করে, দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতিতে একটি সংঘটককে অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ থেকে আলাদা করা যেতে পারে।

সারণী 1.6 দুই তরলের স্থির স্ফুটনাঙ্কী মিশ্রণ (Binary azeotropic mixtures) (চাপ :  $10^5$  Pa)

উপাদান ও তাহাদের স্ফুটনাঙ্ক $T_B/K$		সংঘটক II		অ্যাজিওট্রোপের স্ফুটনাঙ্ক $T_B/K$	অ্যাজিওট্রোপে I এর ভর %
সংঘটক I		(সর্বোচ্চ স্ফুটনাঙ্কী মিশ্রণ)			
জল	373.1	HCl		381.7	79.8
জল	373.1	HNO <sub>3</sub>	359.1	393.6	31.8
ক্রোরোফর্ম	334.3	অ্যাসিটোন		337.8	80.0
ক্রোরোফর্ম	334.3	মিথাইল অ্যাসিটেট		337.9	77.0
		(সর্বনিম্ন স্ফুটনাঙ্কী মিশ্রণ)			
জল	373.1	ইথানল		351.2	4.5
জল	373.1	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		346.5	11.3
ক্রোরোফর্ম	343.3	মিথানল		326.5	87.4
CS <sub>2</sub>	319.4	অ্যাসিটোন		312.4	67.0
CCl <sub>4</sub>	349.9	মিথানল		328.8	79.4

#### আত্মসমীক্ষার প্রশ্ন

- আংশিক পাতনের সাহায্যে অ্যাজিওট্রোপ থেকে বিশুদ্ধ যৌগ পাওয়া যেতে পারে কি? অ্যাজিওট্রোপ থেকে বিশুদ্ধ যৌগ পাওয়ার আর উপায় কী?
- চিত্র 1.14 অনুযায়ী a থেকে i সংযুক্তিতে পৌঁছতে কতগুলি তাপীয় প্লটের প্রয়োজন?



## 10. শূন্যস্থান পূরণ করুন

- অনাদর্শ দ্রবণের আংশিক পাতনে মিশ্রণ \_\_\_\_\_ পাওয়া যায়।
- রাউল্ট সূত্রের ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী তরল মিশ্রণ থেকে \_\_\_\_\_ স্ফুটনাংকের স্থির স্ফুটনাংকী মিশ্রণ পাওয়া যায়।
- রাউল্ট সূত্রের \_\_\_\_\_ বিচ্যুতি প্রদর্শনকারী তরলমিশ্রণ থেকে সর্বনিম্ন স্ফুটনাংকের স্থির স্ফুটনাংকী মিশ্রণ পাওয়া যায়।
- সাম্যবস্থায় তরল ও বাষ্প এই দুই দশার আপেক্ষিক পরিমাণ পাওয়া যায় \_\_\_\_\_ থেকে।

## 1.11. সংক্ষিপ্তসার (Summary) :

এই এককে আমরা দ্রবণ এবং তার বিভিন্ন ধর্ম সম্বন্ধে পড়লাম। একটি দ্রবণ দুই বা ততোধিক পদার্থের সমসত্ত্ব মিশ্রণ। কঠিন, তরল ও গ্যাস - তিন দশাতেই দ্রবণ তৈরী হয় বা করা যেতে পারে। দ্রাব ও দ্রাবকের ভৌত অবস্থার ওপর নির্ভর করে দ্রবণকে কয়েকটি বিভিন্ন প্রকারে বিভক্ত করা যায়। নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় যে দ্রবণের আর দ্রাব দ্রবীভূত করার ক্ষমতা নেই, তাকে ঐ তাপমাত্রার সংপৃক্ত দ্রবণ বলে। অতড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা থেকে দ্রবণ নামক ভৌত পরিবর্তন গিবস মুক্ত শক্তির, এনথ্যালপির ও এনট্রপির পরিবর্তন বার করা যেতে পারে। দ্রবীভূত হওয়াটা তাপগ্রাহী ও তাপউৎসারী হলে তাপমাত্রা বাড়ার সাথে দ্রাব্যতা যথাক্রমে বাড়বে ও কমবে। আন্তঃ আণবিক মিথস্ক্রিয়ার অনুপস্থিতিতে আদর্শ দ্রাব্যতা বার করা যায়। এই দ্রাব্যতা থেকে প্রকৃত দ্রাব্যতা পৃথক হলে বুঝতে হবে দ্রবণে মিথস্ক্রিয়া বর্তমান। তরলের কঠিনের দ্রাব্যতা চাপের ওপর খুব সামান্যই প্রভাবিত হয়। অপরপক্ষে গ্যাসের দ্রাব্যতা গ্যাসটির চাপের সঙ্গে সমানুপাতিক।

সম্পূর্ণভাবে মিশ্রণযোগ্য তরুলজোড় আদর্শ অথবা অনাদর্শ(non-ideal) যে কোনটিই হতে পারে। আদর্শ দ্রবণ রাউল্ট সূত্র মেনে চলে। এই দ্রবণগুলির ক্ষেত্রে  $\Delta H_{\text{মিশ্রণ}}$  ও  $\Delta V_{\text{মিশ্রণ}}$  শূন্য হয়। আদর্শহীন বা অনাদর্শ দ্রবণগুলি রাউল্ট সূত্র থেকে হয় ধনাত্মক নয় ঋণাত্মক বিচ্যুতি প্রদর্শন করে। আংশিক পাতনের সাহায্যে আদর্শ দ্রবণ থেকে বিশুদ্ধ সংঘটকীয় পৃথক করা যায়। আদর্শহীন দ্রবণ থেকে আংশিক পাতনের সাহায্যে দুটি অংশ পৃথক করা যায়। একটি তার মধ্যে বিশুদ্ধ সংঘটক এবং অপরটি একটি স্থির স্ফুটনাংকী অ্যাজিওট্রোপ।

## 1.12. সর্বশেষ প্রশ্নাবলি (Terminal Questions) :

### 1. শূন্যস্থান পূরণ করুন।

- 1 মোল্যাল দ্রবণে 2 mol দ্রাব দ্রবীভূত থাকে ..... দ্রাবকে।
- নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় আদর্শ দ্রবণে একটি সংঘটকের আংশিক বাষ্পচাপ = অর মোল ভগ্নাংশ X ..... ।
- কোন দ্রাব দ্রবীভূত হওয়ার ফলে তাপ উৎপন্ন হলে, ঐ সিস্টেমের তাপমাত্রা বাড়লে দ্রাব্যতা ..... ।

- iv) ..... দ্রবণের উপাদানগুলিকে ..... পাতনের সাহায্যে বিস্তৃত উপাদানে পৃথক করা যায়।
- v) যদি A এবং B এর মিথস্ক্রিয়া A-A ও B-B মিথস্ক্রিয়ার তুলনায় বেশি হয়, তবে A ও B তরলের মিশ্রণে উৎপন্ন দ্রবণ রাউল্ট সূত্রের ..... বিচ্যুতি প্রদর্শন করে।
2. কোনোওয়ালফ নিয়মটি বিবৃত ও উপপাদন করুন।
3. নিম্নলিখিত তরলজোড়গুলির কোনটি থেকে বিস্তৃত সংঘটকদ্বয়কে আংশিক পাতনের সাহায্যে পৃথক করা যাবে?  
i) ইথিলীন ক্লোরাইড-ইথিলিন ব্রোমাইড, .ii) নাইট্রিক অ্যাসিড-জল, iii) অ্যাসিটোন - কার্বন ডাইসালফাইড  
iv) কার্বন টেটা ক্লোরাইড - সিলিকন টেটাক্লোরাইড, v) ইথানল-জল, vi) ইথানল সাইক্লোহেক্সেন
- 4) দেখান যে একটি সংঘটক রাউল্ট সূত্রের ধনাত্মক/ঋণাত্মক বিচ্যুতি দেখালে অপর সংঘটকটিও ধনাত্মক/ঋণাত্মক বিচ্যুতি দেখাবে।
5. a) বাখ্যা করুন কেন আংশিক পাতনের সাহায্যে i) বিস্তৃত অ্যালকোহল প্রস্তুত করা যায় না ii) HCl - H<sub>2</sub>O এর একটি নির্দিষ্ট সংযুক্তি থেকে HCl ও H<sub>2</sub>O উভয় সংঘটককেই সম্পূর্ণভাবে পৃথক করা যায় না।  
b) (i) এবং (ii) এর ক্ষেত্রে তরল অবশেষ ও পুনঃপাতনের মাধ্যমে কী পাওয়া যায় ?
6. 298 K উষ্ণতায় দুটি বিস্তৃত তরল A ও B এর বাষ্পচাপ যথাক্রমে  $2.5 \times 10^4$  Pa এবং  $6.5 \times 10^4$  Pa। যদি ঐ অপমাত্রায় দুটি তরলের মিশ্রিত সাম্য বাষ্পচাপ  $4.6 \times 10^4$  Pa হয়, তবে তরল ও বাষ্পে A ও B এর মোল ভগ্নাংশ বার করুন। তরল ও বাষ্প উভয়কেই আদর্শ ধরুন।
7. 298 K উষ্ণতায় জলে আর্গনের হেনরী সূত্রের ধ্রুবক হ'ল  $40.26 \times 10^8$  Pa।  $1 \times 10^5$  Pa চাপে জলে আর্গনের গাঢ় মোল ভগ্নাংশ, মোল্যালিটি ও মোলারিটিতে প্রকাশ করুন। দেওয়া আছে 298 K উষ্ণতায় জলের ঘনত্ব  $0.99707 \text{ Kg dm}^{-3}$ ।
8. কোনোওয়ালফ নিয়মটি বিবৃত ও উপপাদন করুন।
9. গিভার নিয়মটি প্রমাণ করুন।
10. নিম্নলিখিত বিবৃতিগুলি সঠিক/বেঠিক চিহ্নিত করুন।  
i) আদর্শ দ্রবণে রাউল্ট সূত্র তরল ও বাষ্প উভয় সংযুক্তির জন্যই প্রযোজ্য।  
ii) কঠিন, তরল ও গ্যাস - সমস্ত পদার্থের দ্বারা এই অপমাত্রা বাড়ার সাথে বাড়ে।  
iii) x মোলারিটি দ্রবণ মানে  $10^{-3} \text{ dm}^3$  আয়তনের দ্রবণে x গ্রাম মোল দ্রাব দ্রবীভূত আছে।  
iv) অসীম লঘু অবস্থার কোন দ্রবণে মোলারিটি, মোল্যালিটি ও মোল ভগ্নাংশগুলি পরস্পরের সমানুপাতিক।

---

### 1.13. উত্তরমালা (Answers) :

---

#### উত্তরমালা : আত্মসমীক্ষার প্রশ্নাবলি

1. i) তরলে গ্যাসের দ্রবণ ii) কঠিনে কঠিনের দ্রবণ iii) তরলের তরলে দ্রবণ iv) কঠিনে তরলের দ্রবণ

2. ইথানলের মোলার ভর = 0.046 Kg mol<sup>-1</sup>

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

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

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

এখন 0.1 Kg জল = 0.01 Kg / 0.018016 Kg mol<sup>-1</sup> জল  $\equiv$  5.550 mol জল

আবার 0.1 Kg ইথানল  $\equiv$  0.01 Kg / 0.046 Kg mol<sup>-1</sup> ইথানল  $\equiv$  0.217 mol

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

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

3) মনে করি শেবোক্ত দ্রবণটিতে ক্রিস্টাল ভায়োলেটের (Crystal violet)

মাত্রা x % (w/v)

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

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

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

0.1 dm<sup>3</sup> দ্রবণে ক্রিস্টাল ভায়োলেটের পরিমাণ 0.0006 gm বা 6x10<sup>-7</sup> Kg

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

সুতরাং শেবোক্ত দ্রবণে ক্রিস্টাল ভায়োলেটের মাত্রা = 1.471 x 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup> বা = 1.471 x 10<sup>-5</sup> (M)

এখন এই দ্রবণটি খুব লঘু বলে আমরা সমীকরণ 12 ব্যবহার করতে পারি।

$$\therefore \text{মোল ভগ্নাংশ } x_2^0 = \frac{C_2^0 M_{H_2O}}{P_{H_2O}} = \frac{1.471 \times 10^{-5} \times 0.018016 \text{ kg mol}^{-1}}{1 \text{ kg dm}^{-3}} = 2.65 \times 10^{-7}$$

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

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

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

5) আমরা জানি হেনরী সূত্রের ধ্রুবক  $K_{H(O_2)} = \frac{P_{O_2}}{x_{O_2}}$

এখানে অক্সিজেনের আংশিক বাষ্পচাপ  $P_{O_2} = 0.50 \times 10^5 \text{ Pa}$  এবং হেনরী সূত্রের ধ্রুবক

$$K_H = 4.40 \times 10^9 \text{ kPa} = 4.40 \times 10^9 \text{ Pa}$$

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

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

$$m_{O_2} = \frac{x_{O_2}}{M_{H_2O}} = \frac{0.1136 \times 10^{-4}}{0.018016 \text{ kg mol}^{-1}}$$

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

$$\text{একইভাবে জলে দ্রবীভূত অক্সিজেনের মোলারিটি } = C_{O_2} = \frac{x_{O_2} P_{H_2O}}{M_{H_2O}}$$

$$\text{অথবা } C_{O_2} = \frac{0.1136 \times 10^{-4} \times (0.99707 \text{ kg dm}^{-3})}{0.018016 \text{ kg mol}^{-1}}$$

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

6) 1.9 বিভাগের প্রথম অংশ দেখুন। ঐ উদাহরণের 2 mol এর জায়গায় 5 mol পড়ুন।

7) না।

8) না। 1.10 অংশের শেষাংশে 'অ্যাজিওট্রোপিক মিশ্রণ' - এর শেষাংশ দেখুন।

9) 4টি

10) i) অ্যাজিওট্রোপিক ii) সর্বোচ্চ/উচ্চত iii) ধনাত্মক iv) লিভার নিয়ম

## উত্তরমালা : সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

1. i) 2 Kg ii) (এই নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়) সংঘটকটির বিশুদ্ধ অবস্থার বাষ্পচাপ, iii) কমে iv) একটি আদর্শ, আংশিক  $v$  গণাত্মক।
2. 1.9 পাঠাংশে কোনোওয়ালফ সূত্রের আংশিক প্রমাণ পড়ুন।
3. i এবং iv
4. 1.7.3 পাঠাংশ বা ডুহেম মারগিউলস সমীকরণের উপপাদন ও ব্যাখ্যা দেখুন।
5. a) i) প্রমাণ চাপে যখন ইথাইল অ্যালকোহলের জলীয় দ্রবণের আংশিক পাতন করা হয়, তখন তারা 95.5% অ্যালকোহল (w/v) ও 4.5% জলের একটি সর্বনিম্ন স্থির স্কুটনাংকী মিশ্রণ তৈরী করে।  
ii) প্রমাণ চাপে HCl এর জলীয় দ্রবণের আংশিক পাতন করা হলে তারা  $7.98 \times 10^{-3}$  Kg জল ও  $20.22 \times 10^{-3}$  Kg HCl এর অনুপাতে একটি সর্বোচ্চ স্থির স্কুটনাংকী মিশ্রণ তৈরী করে।  
b) i) 1.10 পাঠাংশ এবং চিত্র 1.15 দেখুন। গুরু দ্রবণের সংযুক্তির ওপর নির্ভর করে আংশিক পাতনে তরলের অবশেষ হিসাবে বিশুদ্ধ A অথবা B পাওয়া যাবে। এক্ষেত্রে পুনঃপাতন দ্বারা পাতিত তরল হিসাবে সবসময়েই নির্দিষ্ট সংযুক্তির (M) অ্যাজিওটোপিক মিশ্রণ পাওয়া যাবে।  
ii) 1.10 পাঠাংশ ও চিত্র 1.16 দেখুন।  
গুরু দ্রবণের সংযুক্তির ওপর নির্ভর করে আংশিক পাতনে পুনঃপাতন দ্বারা পাতিত তরল হিসাবে হয় বিশুদ্ধ A অথবা বিশুদ্ধ B পাওয়া যাবে। এক্ষেত্রে আংশিক পাতনের তরল অবশেষ হিসাবে সবসময়েই নির্দিষ্ট সংযুক্তির সর্বোচ্চ স্থির স্কুটনাংকী মিশ্রণ পাওয়া যাবে।

6. প্রশ্নের উপাত্তসমূহ থেকে আমরা পাই, 298K তাপমাত্রায় বিশুদ্ধ তরল A এর বাষ্পচাপ

$$P_A^0 = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

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

তরলে A ও B এর মোল ভগ্নাংশ যথাক্রমে  $x_A$  ও  $x_B$  হলে রাউল্ট সূত্রানুযায়ী সমগ্র বাষ্পচাপ

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

$\therefore$  প্রশ্নের শর্ত অনুযায়ী

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

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

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

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

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

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

বাষ্প আদর্শ আচরণ করায় ডালটনের অংশশ্রেণ সূত্র ব্যবহার করে পাই, বাষ্প A এর মোল ভগ্নাংশ,  $y_A = \frac{P_A}{P} = \frac{2.5 \times 10^4 \text{ Pa}}{4.6 \times 10^4 \text{ Pa}} \times 0.475$  অথবা  $y_A = 0.258$

$$\text{এবং বাষ্প B এর মোল ভগ্নাংশ } y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B^0 x_B}{P} = \frac{6.5 \times 10^4 \text{ Pa}}{4.6 \times 10^4 \text{ Pa}} \times 0.525 = 0.742$$

$$\text{লক্ষণীয় } y_A + y_B = 1$$

7. আমরা জানি, হেনরী সূত্রের ধ্রুবক  $K_{H(Ar)} = \frac{P}{x_{(Ar)}}$

যেখানে P ও  $x_{(Ar)}$  হল যথাক্রমে A<sub>r</sub> এর বাষ্পচাপ ও মোল ভগ্নাংশ।

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

এখন এই দ্রবণ খুব লঘু বলে আমরা মোলারিটি ও মোল্যালিটি বার করতে অসীম লঘু দ্রবণের সমীকরণ 12 ব্যবহার করতে পারি।

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

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

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

8) 1.09 অংশে কোনোওয়ালফ সূত্রের আংকিক প্রমাণটা দেখুন।

9) 1.09 অংশে গিভার নিয়ম ও তার আংকিক প্রমাণটা দেখুন।

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

---

## একক 2 দ্রবণ II

---

### গঠন

- 2.1 প্রস্তাবনা
  - উদ্দেশ্য
- 2.2 আংশিক মিশ্রণ যোগ্য তরল জোড়
  - 2.2.1 উচ্চতর ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা বা ক্রান্তিক বিলিয়ন উষ্ণতা বিশিষ্ট ফেনল জল সিস্টেমের সংযুক্তি লেখ :
  - 2.2.2 নিম্নতর অর্থাৎ উভয়ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা বিশিষ্ট তরল জোড়
  - 2.2.3 উচ্চতর ও নিম্নতর অর্থাৎ উভয় ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা বিশিষ্ট তরল জোড়
- 2.3 সম্পূর্ণভাবে অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়
  - 2.3.1 স্টীম পাতন
- 2.4 বন্টন সূত্র ও বন্টন সূত্রের তাপগতিক উপপাদন
  - 2.4.1 একদশায় বিয়োজিত দ্রাবের ক্ষেত্রে বন্টন সূত্র
  - 2.4.2 একদশায় সহগুণিত দ্রাবের ক্ষেত্রে বন্টন সূত্র
  - 2.4.3 বন্টন সূত্রের প্রয়োগে সাম্যাবস্থা অনুধাবন
  - 2.4.4 বন্টন সূত্রের প্রয়োগ : দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতি
  - 2.4.4. বন্টন সূত্রের প্রয়োগ : দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতি
- 2.5 সারাংশ
- 2.6 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি
- 2.7 উত্তরমালা

---

### 2.01 প্রস্তাবনা

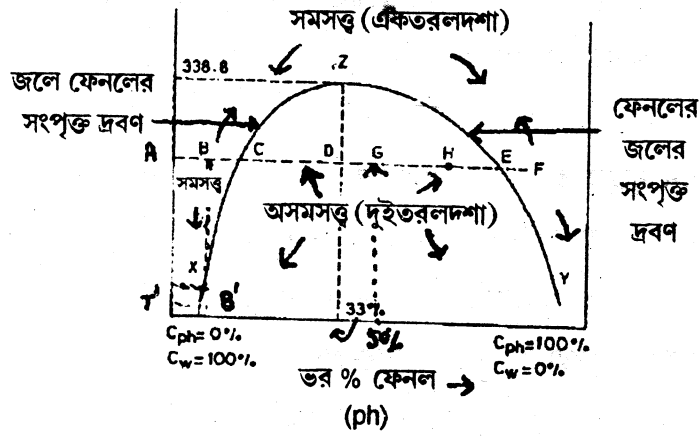
---

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

## উদ্দেশ্য

এই বিভাগ পড়া হ'লে আপনারা ব্যাখ্যা করতে পারবেন

- আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের মিশ্রণ প্রবণতার উপর উষ্ণতার প্রভাব
- ক্রান্তিক-দ্রবণ উষ্ণতা বা ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা কোনটা ঠিক? (Critical solution temperature or consolute temp) এ
- ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতার উপর ভেজালের প্রভাব।
- বাষ্প পাতনের নীতি (Principle of steam distribution)।
- বন্টন সূত্র (Distribution law)।
- বন্টন সূত্রের ব্যবহার যথা সাম্য ধ্রুবক নির্ণয় ইত্যাদি।
- দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতির নীতি।



চিত্র 2.1

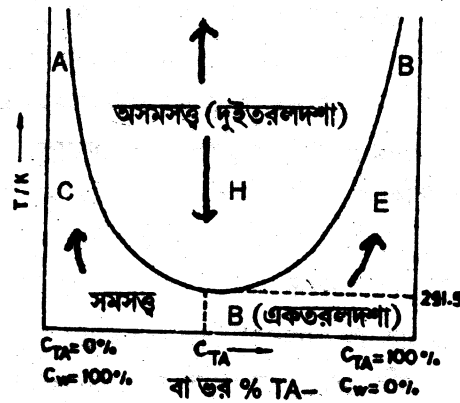
## 2.2 আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় (A-B)

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



পরীক্ষাগারের স্বাভাবিক স্থির উষ্ণতায় (ধরা যাক 298K) যখন জলে খুব অল্প পরিমাণে ফেনল যুক্ত করা হয়, তখন একটি সমসত্ত্ব (homogeneous) মিশ্রণ তথা জলে ফেনলের দ্রবণ তৈরী হয়। কিন্তু উষ্ণতা স্থির রেখে ফেনলের পরিমাণ ক্রমশ বাড়ালে দ্রবীভূত হ'তে হ'তে অবশেষে ফেনল আর জলে দ্রবীভূত হয় না। তার পরিবর্তে সিস্টেমে দুটি সমসত্ত্ব মিশ্রণের স্তর দেখতে পাওয়া যায়—উপরের স্তরটি এই নির্দিষ্ট উষ্ণতায় জলে ফেনলের সংপৃক্ত দ্রবণ এবং নিচের স্তরটি ঐ একই উষ্ণতায় ফেনলে জলের সংপৃক্ত দ্রবণ। এই সামগ্রিক অসমসত্ত্ব অবস্থায়, সিস্টেমে যে দুটি সমসত্ত্ব সংপৃক্ত দ্রবণের স্তর বর্তমান থাকে, তাদের একটিকে অপরটির অনুবন্ধ দ্রবণ (conjugate solution) বলে। এরপর ফেনলের পরিমাণ আরো বাড়তে থাকলে ফেনল-জলের একটি সামগ্রিক সংযুক্তি পর্যন্ত জলে ফেনলের দ্রবণ ও ফেনলে জলের দ্রবণ, এই স্তর দুটির সংযুক্তির কোন পরিবর্তন হয় না। শুধু ফেনলে জলের দ্রবণের মোট পরিমাণ বাড়ে আর জলে ফেনলের দ্রবণের মোট পরিমাণ কমে। যা হোক ফেনলের পরিমাণ আরো বাড়লে অবশেষে সিস্টেমে ফেনলের আপেক্ষিক পরিমাণ এত বেশি হয় যে উপরোক্ত দুটি তরল-স্তর মিশে গিয়ে শুধু ফেনলে জলের একটি সমসত্ত্ব মিশ্রণ তৈরী হয়। ফেনল জলের সিস্টেমে 1 অ্যাটমোস্ফেরার বায়ুচাপে 339.75 K উষ্ণতার নিচে সর্বদা একরূপ ষ্টানা ঘটে। এই উষ্ণতার ওপরে কিন্তু ফেনল ও জল তাদের পারস্পরিক সকল সংযুক্তিতেই সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য হয় অর্থাৎ কেবলমাত্র একরূপের একটি সমসত্ত্ব তরল স্তরই তৈরী করে। 339.75K উষ্ণতাকে ফেনল-জল সিস্টেমের উচ্চতর ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা বা ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা বলে।

এখানে উল্লেখ্য আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের পাঁচ নির্দিষ্ট চাপে — সাধারণতঃ প্রমাণ চাপে বা অ্যাটমোস্ফেরার চাপে করা হয়। এই চাপ সাধারণতঃ উপাদান বা সংঘটকগুলির বাষ্পচাপের থেকে বেশি হয়। সেইজন্য এই আলোচনায় আমরা বাষ্পদশার কথা অবজ্ঞা করেছি। এখন আসুন তরলদ্বয়ের পারস্পরিক দ্রাব্যতার উপর উষ্ণতার প্রভাব আমরা উষ্ণতা সংযুক্তি লেখ দ্বারা বোঝার চেষ্টা করি।



চিত্র 2.2

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

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

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

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

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

**অনুবদ্ধ দ্রবণদুটির আপেক্ষিক পরিমাণ নির্ণয় :**

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

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

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

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

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

দুটি সমীকরণ একত্র করে পাই

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

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

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

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

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

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

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

মিশ্রণযোগ্য হয়। ওপরোক্ত আলোচনা থেকে এটা পরিষ্কার যে তাপমাত্রা-সংযুক্তি লেখের সর্বোচ্চ বিন্দু Z এর ওপরের যে কোন তাপমাত্রায় দুটি তরল সমস্ত সংযুক্তিতে মিশ্রণযোগ্য হয়। যে তাপমাত্রার ওপরে আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলদ্বয় যে কোন সংযুক্তিতে পরস্পর সম্পূর্ণভাবে মিশে যায়, তাকে সিস্টেমের উচ্চতর ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা (Upper consolute temperature  $T_{uc}$ ) বা উচ্চতর ক্রান্তি দ্রবণ উষ্ণতা (upper critical solution temperature UCST) বলে। দুটি দশার সাম্য সহাবস্থানের জন্য প্রয়োজনীয় উষ্ণতার উর্ধ্বসীমাকে নির্দেশ করে বলেই, এখানকার এই ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতার আগে কথাটি উচ্চারিত হয়। ফেনল জল সিস্টেমের ক্ষেত্রে এই উষ্ণতা (UCST) 339.75K। এই উষ্ণতায় মিশ্রণের সংযুক্তি AD বা 33 ভর % ফেনল। অবশ্যই এই উপাত্তসমূহ (Data) অ্যাটমোস্ফেরার চাপে। সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা ও এই উষ্ণতায় মিশ্রণের সংযুক্তি সিস্টেমের চাপের সাথে পরিবর্তিত হয়।

### 2.2.2 নিম্নতর ক্রান্তিবিলিয়ন (বা ক্রান্তি দ্রবণ) উষ্ণতা বিশিষ্ট তরলজোড়

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

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

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

### 2.2.3 উচ্চতর ও নিম্নতর উভয় ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা বিশিষ্ট তরলজোড়

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

দুটি তরলস্তরের সৃষ্টি হয়। এরপর উচ্চ উষ্ণতার প্রবল তাপীয় গতি মিশ্রণটিকে সমসত্ত্ব করে—ঠিক যেভাবে  $T_{uc}$  বা UCST এর উপরের উষ্ণতায় সাধারণ আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের সমসত্ত্ব মিশ্রণ হয়। এই ধরনের তরলজোড়ের উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হলো নিকোটিন ও জল যাদের পারস্পরিক দ্রাব্যতা উষ্ণতার সাথে কিরূপ পরিবর্তিত হয় তা দ্রাব্যতা লেখচিত্র 2.3 তে দেখান হয়েছে। দেখা যাচ্ছে এই তরলজোড়টি 334K এর নীচে এবং 483K এর ওপরে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য। সুতরাং এই দুটি উষ্ণতা যথাক্রমে তরলজোড়টির নিম্নতর ও উচ্চতর ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা ABCDA -যেরা ক্ষেত্রের মধ্যে তরলদুটি কেবলমাত্র আংশিক মিশ্রণযোগ্য। কিন্তু এর বাইরে তারা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য। উচ্চতর ও নিম্নতর ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতায় সংযুক্তি একই অর্থাৎ 34 ভর % নিকোটিন। এই সিস্টেমটি সম্পর্কে একটি অভিনব তথ্য হ'ল এর ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা দুটির ওপরে চাপের প্রভাব। চাপ বাড়াতে থাকলে উচ্চতর ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা কমতে থাকে এবং নিম্নতর উষ্ণতা বাড়তে থাকে। ফলে আবদ্ধ দ্রাব্যতা-লেখটির ক্ষেত্রফল ক্রমশঃ হ্রাস পেতে থাকে এবং কোন এক উচ্চচাপে তা সম্পূর্ণ লোপ পায়। এই অবস্থায় তরল দুটি যে কোন তাপমাত্রায় যে কোন পরিমাণে সম্পূর্ণ মিশ্রণীয়। সারণী 2.1 এ কিছু তরলজোড়ের ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা দেখান হয়েছে। দুটি সংঘটক (component) কে A ও B দ্বারা এখানে প্রকাশ করা হয়েছে।

সারণী 2.1 কিছু তরলজোড়ের ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা।

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

## 2.3 অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়

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

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

$$p_A^\circ = X_A p \text{ এবং } p_B^\circ = X_B p = \frac{n_B}{n_A + n_B} P$$

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

$$\therefore p_A^\circ / p_B^\circ = n_A / n_B \text{ ..... (4)}$$

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

এখন পাতিত অংশে দুটি তরলের পরিমাণ  $w_A$  ও  $w_B$  হলে, সিস্টেমের স্ফুটনাংকে বাষ্পদশাতেও দুটি তরলের ভর অনুপাত হবে  $w_A / w_B$ । এখন A ও B তরলদুটির আপেক্ষিক আণবিক ভর যথাক্রমে  $M_A$  ও  $M_B$  হলে এবং বাষ্পদশায় তাদের ভরের পরিমাণ যথাক্রমে  $W_A$  ও  $W_B$  হলে  $w_A / w_B = W_A / W_B$  এবং

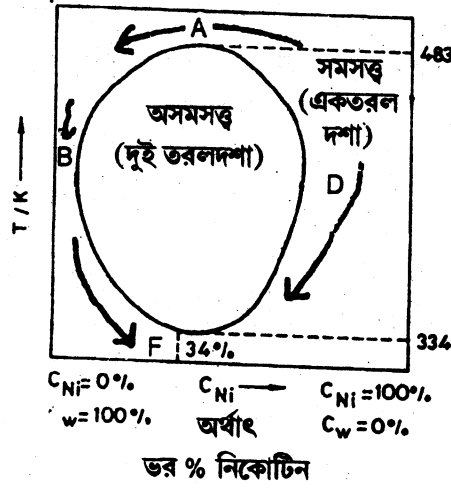
$$n_A = w_A' / M_A \text{ এবং } n_B = w_B' / M_B$$

সুতরাং 2.04 সমীকরণ হতে পাই

$$p_A^\circ / p_B^\circ = \frac{w_A' M_B}{w_B' M_A} = \frac{w_A M_B}{w_B M_A}$$

$$\text{বা } w_A / w_B = p_A^\circ M_A / p_B^\circ M_B \dots \dots \dots (5)$$

সুতরাং তরলদুটির আপেক্ষিক মোলার বা আণবিক ভর ও তরলজোড়ের স্ফুটনাঙ্কে A ও B এর বাষ্পচাপ জানা থাকলে পাতিত অংশে তরলদুটির ভর অনুপাত জানা যায়।



চিত্র ২.৩

### 2.3.1 স্টীম পাতন (steam distillation)

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

- i) নিশ্চয়ই জলের সাথে অমিশ্রণযোগ্য হবে।
- ii) নিশ্চয়ই 373 K অর্থাৎ জলের স্ফুটনাঙ্কে বিয়োজিত বা ভঙ্গুর (decompose) হবে না।
- iii) নিশ্চয়ই 373K তে 1 অ্যাটমোস্ফেরার চাপের থেকে অপেক্ষাকৃত কম বাষ্পচাপের হবে।
- iv) নিশ্চয়ই অনুদ্বায়ী ভেজাল বা অশুদ্ধ পদার্থ (impurity) ধারণ করে থাকবে। উদ্বায়ী অশুদ্ধ পদার্থ ধারণ করে থাকবে না।

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

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

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

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

**উদাহরণ :-**

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

**সমাধান :-** মনে করা যাক 362K উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জল ও বিশুদ্ধ জৈব তরলটির বাষ্পচাপ যথাক্রমে  $P_{H_2O}^{\circ}$  এবং  $P_A^{\circ}$ ।  $1.0133 Pa$  সমগ্র চাপে তরলমিশ্রণটি ফোটে।

$$p_{H_2O}^{\circ} + p_A^{\circ} = 1.0133 \times 10^5 P_a$$

$$\text{এখন পাতনের উষ্ণতায় } p_{H_2O}^{\circ} = 6.7474 \times 10^4 P_a$$

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

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



এখন সমীকরণ 2.05 কে ব্যবহার করে পাই,

$$\frac{w_A}{w_{H_2O}} = \frac{p'_A \times M_A}{p'_{H_2O} \times M_{H_2O}}$$

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

$$\frac{80}{20} = \frac{3.3856 \times 10^4 p'_A \times M_A}{6.7474 \times 10^4 p'_A \times 0.018 \text{ Kgmol}^{-1}}$$

$$\therefore M_A = \frac{4 \times 6.7474}{4.3856} \times 0.018 \text{ Kg mol}^{-1} = 0.1435 \text{ Kg mol}^{-1}$$

সুতরাং A-র আপেক্ষিক মোলার ভর = 143.5

আম্লসমীক্ষার প্রশ্ন :- 5 কোন অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় তাদের তরলদুটির স্ফুটনাক্ষ থেকে কম উষ্ণতায় ফোটে?

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

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

যদি আরো কিছুটা আয়োডিন ঐ তরলজোড়ের সিস্টেমে যোগ করা হয় এবং আয়োডিন তরলদ্বয়ে সম্পূর্ণভাবে দ্রবীভূত হয়ে যায়, আয়োডিন পুনরায় নতুন করে দুটি স্তরের মধ্যে বন্টিত হবে। এখন দুটি স্তরেই আয়োডিনের গাঢ়ত্ব আগের তুলনায় বাড়বে। এখন এই নতুন গাঢ়ত্বদ্বয় যথাক্রমে  $C_I'$  ও  $C_{II}'$  হলে  $C_I' > C_I$  এবং  $C_{II}' > C_{II}$  কিন্তু ঐ নির্দিষ্ট তাপমাত্রায়  $C_I' / C_{II}' = C_I / C_{II} = K_D$ .....(6)

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

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

গুরুত্বের অর্থাৎ একই ধরনের (same molecular form or relative molar mass) হয়, তখনই কেবলমাত্র নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রাবটির দুই তরলে গাঢ়ত্বের অনুপাত ধ্রুবক হয়। সুতরাং নার্নস্টের বন্টন সূত্র বা পার্টিশন সূত্রকে এভাবে বলা যায় : যখন কোন সাধারণ দ্রাব (i) দুটি অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় (যথা A ও B) এর মধ্যে বন্টিত হয়, তখন সাম্যাবস্থায় ঐ তরলদুটিতে সাধারণ দ্রাবটির একই আণবিক রূপের গাঢ়ত্বের অনুপাত নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সর্বদা ধ্রুবক হয়।

$$\text{আঙ্কিকভাবে ধ্রুবক } K_D = \frac{\text{দ্রাবক তরল A তে i এর নির্দিষ্ট আণবিক রূপের গাঢ়ত্ব}}{\text{দ্রাবক তরল B তে i এর ঐ নির্দিষ্ট আণবিক রূপের গাঢ়ত্ব}}$$

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

সারণী 2 দুটি দ্রাবের দুটি ভিন্ন তরলজোড়ে বন্টন ও বন্টন গুণাক

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

বন্টনসূত্রের তাপগতিক উপপাদন (Thermodynamic derivation of distribution law)

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

$$i(A) \rightleftharpoons i(B) \dots \dots \dots (7)$$

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

যেখানে  $\mu_i(A)$  এবং  $\mu_i(B)$  হলো যথাক্রমে A ও B দ্রাবকে i দ্রাবের একক সক্রিয়তায় প্রমাণ রাসায়নিক বিভব (standard chemical potentials at unit activities) এবং  $a_i(A)$  ও  $a_i(B)$  হলো যথাক্রমে A ও B দ্রাবকে i দ্রাবের সক্রিয়তা (activity)

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

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

নির্দিষ্ট উষ্ণতায়  $\mu_i(B)$  ও  $\mu_i(A)$  হ'ল ধ্রুবক। R ও একটি ধ্রুবক। সুতরাং  $a_i(A) / a_i(B) =$  ধ্রুবক  $= K_D$  .....(8) সমীকরণই বন্টন সূত্রের প্রকৃত রূপ এবং A ও B দ্রাবকে i এর যে কোন গাঢ়ত্বের জন্যই প্রযোজ্য। এখন আমরা জানি যে কোন স্কেলে সক্রিয়তা হ'লো সেই স্কেলের গাঢ়ত্ব ও সক্রিয়তা গুণাংক (activity coefficient) এর গুণফল। সুতরাং মোলার স্কেলে i-এর সক্রিয়তা  $a_i$  হ'লে মোলার গাঢ়ত্ব  $c_i$  ও সংশ্লিষ্ট সক্রিয়তা গুণাংক  $f_i$  এর গুণফল সুতরাং  $a_i = c_i f_i$

$$\therefore K_D = \frac{C_i(A) f_i(A)}{C_i(B) f_i(B)} \dots\dots\dots(9)$$

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

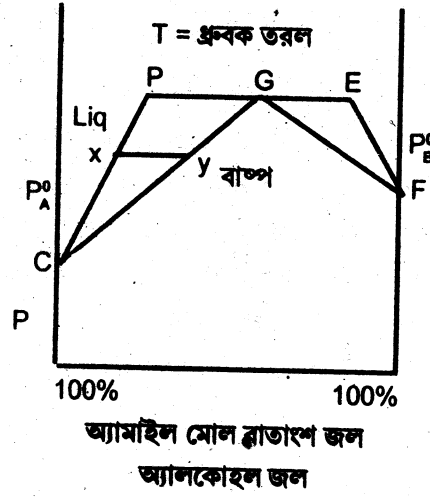
$\therefore$  তখন সমীকরণ (9) সমীকরণ (6) এ পরিণত হবে।

কাজেকাজেই দেখা যাচ্ছে (1) পরীক্ষালব্ধ ফলের মতই তাপগতিক নিয়মানুসারেও নার্নস্টের বন্টন গুণাংক বা পার্টিশন গুণাংক কেবলমাত্র লঘু দ্রবণেই ধ্রুবক হবে। অর্থাৎ এই বন্টনসূত্র কেবলমাত্র লঘু দ্রবণেই প্রযোজ্য।

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

(3) বন্টনসূত্র প্রয়োগের প্রধান অপরিহার্য শর্ত নার্নস্টের সূত্রের মাধ্যমে আগেই বিবৃত হয়েছে। সাধারণ দ্রাবটি দুটি তরলস্তরের কোনটিতেই সংগুণিত (associated) বা বিয়োজিত (dissociated) না হলে দ্রাবটি দুটি তরলস্তরেই একই আণবিক প্রকৃতিতে থাকবে। সেক্ষেত্রে দুটি তরলস্তরে সাধারণ দ্রাবটির সমগ্র বৈশ্লেষিক (analytical) গাঢ়ত্বের অনুপাতই হবে  $K_D$  কিন্তু দ্রাবটি যদি অস্তুতঃ একটিমাত্র তরলের সংগুণিত বা বিয়োজিত হয়, তবে ঐ তরলে দ্রাবটির সমগ্র বৈশ্লেষিক গাঢ়ত্ব এবং ঐ তরলে তরলস্তর দুটিতে উপস্থিত দ্রাবটির সাধারণ (common) নির্দিষ্ট আণবিক রূপটির গাঢ়ত্ব একই হবে না। এক্ষেত্রে বৈশ্লেষিক গাঢ়ত্ব থেকে দ্রবণে নির্দিষ্ট আণবিক রূপটির গাঢ়ত্ব বার করতে পারলেই সেই রূপের অণুটির

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

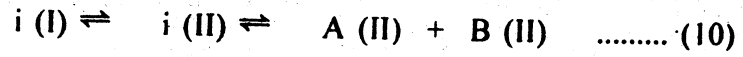


চিত্র 2.4

### 2.4.1 কেবলমাত্র একটি দশায় বিয়োজিত দ্রাবের ক্ষেত্রে বন্টনসূত্র

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

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



সাম্যাবস্থায় গাঢ়ত্ব :  $C_I \quad C_{II}(1 - \alpha) \quad C_{II} \alpha \quad C_{II} \alpha$

সুতরাং দ্বিতীয় তরলস্তর II তে অবিয়োজিত  $i$  অণুর গাঢ়ত্ব  $C_{II}(1 - \alpha)$ । সুতরাং এখানে বন্টন সূত্রানুসারে  $C_I / C_{II}$  অর্থাৎ দুটি তরলস্তরের  $i$  এর সমগ্র গাঢ়ত্বের অনুপাত ফ্রন্টক নয়। এখানে বন্টন গুণাংক (Distribution coefficient) হ'ল

$$\text{ফ্রন্টক } K_D = \frac{\text{তরলস্তর I এ } i \text{ এর গাঢ়ত্ব}}{\text{তরলস্তর II এ আয়োজিত } i \text{ এর গাঢ়ত্ব}} = \frac{C_I}{C_{II}(1 - \alpha)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

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

### উদাহরণ 2

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

### সমাধান

এক ক্ষারীয় জৈব অ্যাসিড (HA) সিস্টেমে যে দুটি সাম্যাবস্থার সঙ্গে যুক্ত তা হ'ল  $[HA \text{ (বেঞ্জিন)} \rightleftharpoons HA \text{ (জল)} \rightleftharpoons H^+ \text{ (জল)} + A^- \text{ (জল)}$  সুতরাং সাম্যাবস্থায় জলে অ্যাসিডটির বিয়োজন মাত্রা গুণাংক  $\alpha$  হলে এবং জলে HA এর বৈশ্লেষিক (বা সমগ্র) গাঢ়ত্ব  $C_{HA(w)}$  হলে, সাম্যাবস্থায় জলে  $H^+$  আয়নের গাঢ়ত্ব,  $C_{H^+} \text{ (জল)} = \alpha C_{HA(w)}$ , একইভাবে জলে  $A^-$  আয়নের গাঢ়ত্ব  $CA \text{ (জল)} = \alpha C_{HA(w)}$  এবং জলে অবিয়োজিত  $HA$  এর গাঢ়ত্ব  $C_{HA \text{ (জল)}} = (1 - \alpha) C_{HA(w)}$  এখন বেঞ্জিনে HA এর গাঢ়ত্ব  $C_{HA}$  (বেঞ্জিন) ধরা হলে,

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

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

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

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

$\therefore$  জলে HA এর বিয়োজন মাত্রা 20%

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

মনে কার যাক সাধারণ দ্রাব i দশা বা তরলস্তর I এর বিয়োজিত বা সংগুণিত হয় না। ধরা যাক দশা I- এ সাম্যাবস্থায় i এর গাঢ়ত্ব  $C_1$ । ধরুন i দ্রাব দশা II তে সমীকরণ 12 এর মতো করে সংগুণিত হয়ে  $i_n$  অণু তৈরী করে।

সংগুণনের কথা না ধরলে ধরা যাক দশা II তে i দ্রাবটির গাঢ়ত্ব  $C_{II}$ । এর অর্থ দশা II তে i এর বৈশ্লেষিক বা সমগ্র গাঢ়ত্ব  $C_{II}$ । এখন যদি সংগুণন মাত্রা গুণাংক  $\alpha$  হয় অর্থাৎ  $\alpha$  ভগ্নাংশ পরিমাণ অণু দশা II এ সংগুণিত হয়ে  $i_n$  তৈরী করে,

$$\text{সাম্যাবস্থা : } ni(II) \rightleftharpoons i_n(II) \dots \dots \dots (12)$$

$$\text{এবং সাম্যাবস্থার গাঢ়ত্ব : } C_{II}(1 - \alpha) \quad C_{II} \alpha / n$$

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

$$\text{সংগুণিত } i_n \text{ পদার্থের গাঢ়ত্ব} = C_{II} \alpha / n$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{বন্টন গুণাংক } K_D &= \frac{\text{দশা I তে i এর গাঢ়ত্ব}}{\text{দশা II তে অসংগুণিত i এর গাঢ়ত্ব}} \\ &= C_1 / C_{II} (1 - \alpha) \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

সূত্রাং (13) সমীকরণ অনুযায়ী সমগ্র গাঢ়ত্ব দ্বয়  $C_1$  ও  $C_{II}$  এবং  $\alpha$  জানা থাকলে  $K_D$  বার করা যায়। আবার  $K_D$  জানা থাকলে  $\alpha$  বার করা যায়, যার থেকে পরীক্ষণে উষ্ণতায় সাম্য ধ্রুবক,  $K_{equ}$  জানা যায়। অণুগুলির সক্রিয়তার কথা না ধরলে

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

$$\text{অথবা } \{C_{II} (1 - \alpha)\}^n = C_{II} \alpha / n K_{equ}$$

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

(15) সমীকরণ থেকে  $C_{II} (1 - \alpha)$  এর বদলে  $(C_{II} \alpha / n K_{equ})^{1/n}$  সমীকরণ (13) এ বসিয়ে পাই,

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

এখন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নির্দিষ্ট দ্রাব ও দ্রাবকের ক্ষেত্রে n ও  $K_{equ}$  ধ্রুবক।  $\alpha$  দ্রাবের বিভিন্ন গাঢ়ত্বে

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

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

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

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

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

(i) ট্রায়াল ও এরর পদ্ধতি (Method of trial & error)

(16) সমীকরণে n এর মান 1 থেকে শুরু করে বিভিন্ন ধনাত্মক পূর্ণসংখ্যা বসান হয়। যখন বিভিন্ন  $(C_1, C_{II})$  এর জন্য একই  $K'$  এর মান পাওয়া যায়, তখন n এর মান সুনির্দিষ্ট হয়।

(ii) লেখ পদ্ধতি (Graphical method)

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

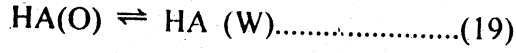
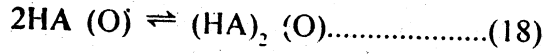
সুতরাং উভয়দিকে লগারিদম (log) নিয়ে পাই,

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

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

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

বিরাজমান তা এবং তাদের সাম্যশ্রবক হলো



$$\text{এবং } K_{\text{equ}} = K_A = \frac{C_{(HA)_2(O)}}{C_{HA(O)}^2} \dots \dots \dots (20)$$

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

যেখানে  $C_i$  বলতে  $i$  পদার্থের গাঢ়ত্ব বোঝায় এবং (O) ও (W) বলতে যথাক্রমে জৈব তরল ও জলে  $i$  পদার্থটির দ্রবণ বোঝায়।

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

কিন্তু জৈব তরলের দ্রবণের খানিকটা নিয়ে একইভাবে টাইট্রেট করলে আমরা একই সঙ্গে HA(O) এবং  $(HA)_2(O)$  এর সমগ্র গাঢ়ত্ব পাব। এখন এই বৈশ্লেষিক (analytical) বা সমগ্র গাঢ়ত্বকে  $C_o$  ধরলে ভারসাম্য বা ভর-তুলা (mass balance) এর নিয়মানুযায়ী  $C_o = C_{HA(O)} + 2C_{(HA)_2(O)}$ .....(22)

$$\begin{aligned} \therefore \frac{C_o}{C_w} &= \frac{C_{HA(O)} + 2C_{(HA)_2(O)}}{C_w} = \frac{C_{HA(O)} + 2C_{(HA)_2(O)}}{C_{HA(W)}} \\ &= \frac{C_{HA(O)}}{C_{HA(W)}} + 2 \frac{C_{(HA)_2(O)}}{C_{HA(W)}^2} \left\{ \frac{C_{HA(O)}}{C_{HA(W)}} \right\} 2C_{HA(W)} \\ &= K_D + 2K_A K_D^2 C_w \quad [\because C_{HA(W)} = C_w] \dots \dots \dots (23) \end{aligned}$$

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

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

বন্টন সূত্র প্রয়োগ করে দ্রবণে সংঘটিত কিছু কিছু রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্য শ্রবক (equilibrium constant) বার করা যায়। তবে এক্ষেত্রে রাসায়নিক বিক্রিয়াটিকে ঘটতে হবে দুটি অমিশ্রণযোগ্য তরলের যে কোন একটিতে এবং বিক্রিয়কগুলির অন্তত একটিকে দুটি তরলে বন্টিত হতে হবে। ধরা যাক বিক্রিয়াটি  $X(I) + Y(I) \rightleftharpoons XY(I)$ .....(24) এই বিক্রিয়ায় X, Y ও XY প্রত্যেকেই তরল। এ



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

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

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

$$\therefore \text{বিক্রিয়ার সাম্যগুণক } K = \frac{C_{xy}}{C_x C_y} = \frac{C - K_D C_{X(II)}}{K_D C_{X(II)} [C_{Y(I)} - C + K_D C_{X(II)}]} \dots\dots\dots(28)$$

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

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

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

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

$\therefore$  সাম্যাবস্থায় জলে  $KI_3$  এর গাঢ়ত্ব,  $C_{KI_3} = C - C_{I_2} = 0.0253 \text{ (M)} - 0.0002768 \text{ (M)} = 0.02502 \text{ (M)}$

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

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

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

দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতিতে এই সত্য ব্যবহার করা হয় যে জৈব পদার্থের জৈব দ্রাবক ও জলের মধ্যকার বন্টন গুণক খুব বেশি। অর্থাৎ জৈব দ্রাবকে অনেক বেশি পরিমাণ জৈব পদার্থ বন্টিত হয়। এটি

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

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

প্রথম ধাপ নিষ্কাশনের পর

জৈব পদার্থটির জলীয় দ্রবণে গাঢ়ত্ব =  $W_1 / V$

জৈব দ্রাবকে নিষ্কাশিত জৈব পদার্থের ভর =  $W_0 - W_1$

∴ জৈব দ্রাবকে বা জৈব তরলের স্তরে জৈব পদার্থটির গাঢ়ত্ব =  $\frac{W_0 - W_1}{v}$

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

অথবা  $K_D = (W_1 / V) / (W_0 - W_1) / v = W_1 v / V (W_0 - W_1)$

অথবা  $K_D W_0 V - K_D W_1 V = W_1 v$

অথবা  $W_1 (K_D V + v) = K_D W_0 V$

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

দ্বিতীয় ধাপ নিষ্কাশনের পর

একইভাবে দ্বিতীয় ধাপ নিষ্কাশনের পর জৈব পদার্থটির জলে অনিষ্কাশিত ভর

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

n-সংখ্যক ধাপ নিষ্কাশনের পর

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

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

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

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

∴ (32) ও (33) নম্বর সমীকরণ থেকে পাই

$$\frac{W_n}{w} = \frac{(K_D V)^{n-1} (nv + K_D V)}{(v + K_D V)^n} = \frac{(K_D V)^{n-1} + nv(K_D V)^{n-1}}{v^n + nv^{n-1}K_D V + \dots\dots nv(K_D V)^{n-1} + (K_D V)^n}$$

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

এখানে লক্ষণীয় যে হরের মধ্যে লবের সমস্ত অংশটুকুই আছে।

সুতরাং  $\frac{W_n}{w} < 1$  অথবা  $w_n < w$

সুতরাং এই পরিমাণ জৈব তরল ভাগ করে বারে বারে ব্যবহার করলে অনিষ্কাশিত পদার্থের পরিমাণ হবে কম অর্থাৎ নিষ্কাশনের মাত্রা হবে বেশি। এটাই দ্রাবক নিষ্কাশন পদ্ধতির মূল নীতি।

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

$$W_{n-\alpha} = W_0 \left( \frac{K_D V}{v + K_D V} \right)^\alpha = 0 \dots\dots (34)$$

অর্থাৎ নিষ্কাশনের ধাপ  $n$  এর সংখ্যা অপারিসীম হলে তবেই তাত্ত্বিক ভাবে  $W_n = 0$  হবে অর্থাৎ সমস্ত জৈব পদার্থ জৈব তরলে নিষ্কাশিত হয়ে যাবে।

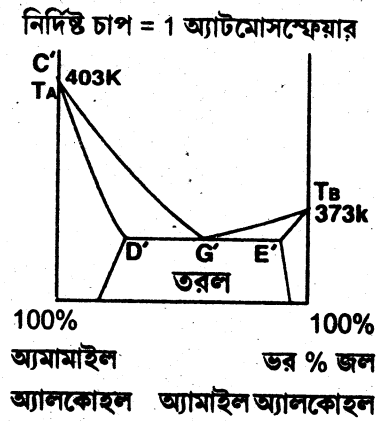
আরজেনটি ফেরাস দস্তা (argentiferous lead) থেকে রূপো পৃথকীকরণ (Desilverisation of argenti ferrouslead)

আরজেনটি ফেরাস গ্যালেনা হল খুব কম পরিমাণে রূপো যুক্ত দস্তার একটি আকরিক। পার্কের পদ্ধতিতে জিঙ্কের সাহায্যে এই রূপো সম্ভায় গ্যালেনা থেকে নিষ্কাশিত করা হয়। 1073 K উষ্ণতায় বিগলিত জিঙ্ক ও বিগলিত দস্তার মধ্যে রূপোর বন্টন গুণাঙ্ক হলো প্রায় 300। সুতরাং বিগলিত আরজেনটি ফেরাস লেডের সঙ্গে বিগলিত জিঙ্ক যোগ করলে আকরিকে উপস্থিত প্রায় সমস্ত রূপো বিগলিত জিঙ্ক স্তরে চলে আসে। বিগলিত জিঙ্ক ও দস্তা (লেড) অমিশ্রযোগ্য বলে তাদের সহজেই পৃথক করা যায়। আবার Zn - Ag ধাতুমিশ্র খুব সহজেই কঠিন হয়। সুতরাং Zn - Ag কে খুব সহজেই Pb - Ag থেকে পৃথক করা যায়। এখন জিঙ্ক রূপোর থেকে বেশি উদ্বায়ী বলে তাকে পাতনের সাহায্যে সহজেই রূপো থেকে আলাদা করা যায়। এবং এভাবে মোটামুটি বিশুদ্ধ রূপো পাওয়া যায়।

## 2.5 সারাংশ (Summary)

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

চিত্র 2.5



## 2.6 অস্তিম প্রশ্নাবলি :

i) সঠিক উত্তরটি চিহ্নিত করুন :-

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

তরলের বাষ্পচাপের সমান (ii) স্ফুটনাঙ্কের উষ্ণতায় B তরলের বাষ্পচাপের সমান। (iii) স্ফুটনাঙ্কের উষ্ণতায় A ও B তরলের বাষ্পচাপের মাঝামাঝি কোন বাষ্পচাপ (iv) স্ফুটনাঙ্কের উষ্ণতায় A ও B তরলের বাষ্পচাপের যোগফল (v) উপরের কোনটিই নয়।

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

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

4) তাপগতিক পদ্ধতিতে বন্টন সূত্রের উপপাদন করুন।

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

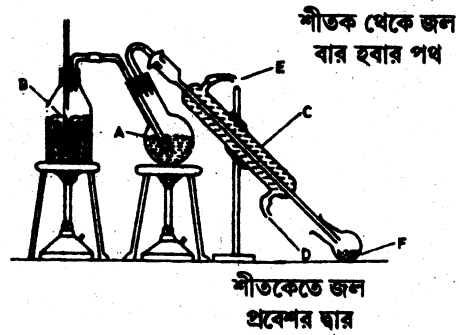
6) সাক্সিনিক অ্যাসিড (Succinic acid) বেঞ্জিনে সংগুণিত হয়। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এর জল ও বেঞ্জিনে বন্টিত হওয়ার নিম্নলিখিত উপাত্তসমূহ বা ডাটা (Data) থেকে তার সংগুণনের ক্রম (Order of association) বার করুন। ধরুন  $C_1$  ও  $C_2$  হ'ল যথাক্রমে জল ও বেঞ্জিনে সাক্সিনিক অ্যাসিডের সমগ্র গাঢ়ত্ব। জলে সাক্সিনিক অ্যাসিডের বিয়োজনকে অবজ্ঞা করুন।

জলে  $10^3 C_1 / \text{Kg dm}^{-3}$  1.15 1.91 2.90 4.21

বেঞ্জিনে  $10^3 C_2 / \text{Kg dm}^{-3}$  14.1 41.0 96.4 200.6

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

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



চিত্র 2.6

## 2.7 উত্তরমালা

আত্মসমীক্ষার প্রশ্নাবলি

1) সারণী I দেখুন

2) KCl ফেনল-জল সিস্টেমের শুধুমাত্র জলে দ্রবীভূত হয় বলে, এটি ফেনল-জল মিশ্রণের উচ্চতর ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা (UCST) কে আরো বাড়াবে।

3) সোডিয়াম কার্বনেট জলে খুব দ্রাব্য কিন্তু ইথানলে নয়। সোডিয়াম কার্বনেট তার দ্রাব্যতার জন্য অনেক জল অণু টেনে নেয়। ফলে ইথানলের দ্রাব্যতার জন্য জলের অণুর অভাব ঘটে। তাই সোডিয়াম কার্বনেটের উপস্থিতিতে জলে ইথানলের দ্রাব্যতা কমে এবং উপযুক্ত পরিমাণ সোডিয়াম কার্বনেটের উপস্থিতিতে ইথানল-জল সিস্টেমে দুটি স্তরের সৃষ্টি হয়।

4) দুটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের দুটি তরলদশার সাম্যসহাবস্থানের জন্য উষ্ণতার দুটি সীমা দেখা যেতে পারে। একটি নিম্নসীমা ও অপরটি উচ্চসীমা। এক্ষেত্রে ক্রান্তি বিলিয়ন উষ্ণতা দুটি দশার সাম্য সহাবস্থানের জন্য নিম্নসীমাকে নির্দেশ করে। এই উষ্ণতার নিচে দুটি দশা মিলে মিশে এক হয়ে যায়। এইজন্য এক্ষেত্রে 'নিম্নতর' কথাটি বলা হয়।

5) যে কোন উষ্ণতার একটি অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড়ের বাষ্পচাপ ঐ উষ্ণতায় তরল দুটির বাষ্পচাপের যোগফলের সমান। কাজেই তরল দুটির স্ফুটনাঙ্কের থেকে কম কোন এক উষ্ণতায় তরলজোড়ের বাষ্পচাপ, অ্যাটমোস্ফেরার চাপের সমান হয়ে যায়। তাই অমিশ্রণযোগ্য তরল জোড় তার তরলদুটির স্ফুটনাঙ্ক থেকে কম উষ্ণতায় ফোটে।

সর্বশেষ প্রশ্নাবলির উত্তর

1 a : (iv) ; 1b : (iv)

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

2. 4 নম্বর সমীকরণ থেকে পাই,  $P_A^\circ / P_{H_2O}^\circ = \frac{3997}{97333} = \frac{n_A}{n_{H_2O}}$  যেখানে  $n_A$  ও  $n_{H_2O}$  যথাক্রমে জৈব তরল A এবং জলের মোলসংখ্যাকে নির্দেশ করে। এখন প্রশ্নের শর্ত অনুযায়ী, 10Kg পাতিত মিশ্রণে 1 Kg জৈব তরল ও 9 Kg জল আছে। এখন 9 Kg জলে আছে

$9 \text{ Kg} / 18 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1} = 500 \text{ mol H}_2\text{O}$ .

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

∴ 20.533 mol A এর ভর 1 Kg

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

3) বিভাগ 2.2 দেখুন।

4) বিভাগ 2.4 দেখুন।

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

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

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

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

জল ও ইথারের মধ্যে দ্রাবটির বন্টনগুণক  $K_D$

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

এখন 32 নম্বর সমীকরণ ব্যবহার করে পাই

$$W_2 = w_0 \left( \frac{K_D V}{v + K_D V} \right)^2 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ Kg} \left( \frac{0.2875 \times 20 \text{ dm}^3}{5 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 + 0.2875 \times 20 \text{ dm}^3} \right)$$
$$= 2.116 \times 10^{-3} \text{ Kg}$$

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

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{1.15 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}}{14.1 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.082 \quad \therefore \frac{C_2}{C_1} = 12.20$$

$$= \frac{1.91 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}}{41.0 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.047 \quad \therefore \frac{C_2}{C_1} = 21.28$$

$$= \frac{2.90 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}}{96.4 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.030 \quad \therefore \frac{C_2}{C_1} = 33.33$$

$$= \frac{4.21 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}}{200.6 \times 10^{-3} \text{ Kg dm}^{-3}} = 0.021 \quad \therefore \frac{C_2}{C_1} = 47.62$$

যেহেতু  $\frac{C_1}{C_2}$  বা  $\frac{C_2}{C_1}$  এর মান ধ্রুবক নয় সুতরাং  $n \neq 1$

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

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

যেহেতু  $C_1 / \sqrt{C_2}$  এর মান এখানে ধ্রুবক পাওয়া যাচ্ছে, সংগুণনের ক্রম এখানে 2। সুতরাং সাকসিনিক অ্যাসিড বেঞ্জিনে একটি ডাইমার তৈরী করে।

এই সিদ্ধান্ত  $\log C_1$  বনাম  $\log C_2$  লেখ ঐক্যেও পাওয়া যেতে পারে, উৎপন্ন সরলরেখাটির নতি থেকে। এই নতি হবে 0.5 এর সমান।

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

∴ জল ও বেঞ্জিনে সাকসিনিক অ্যাসিডের সমরূপ (Corresponding) প্রয়োজনীয় উপাত্ত সমূহ:

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

সুতরাং  $C_2/C_1$  বনাম  $10^3 C_1$  লেখ আঁকলে তা 2.23 সমীকরণ অনুযায়ী হবে একটি সরলরেখা। 2.6 নম্বর চিত্রে তা আঁকা হয়েছে। চিত্র 11.6 থেকে দেখা যাচ্ছে সরলরেখাটি y অক্ষকে =

(0,5,0) ∴ 11.23 নম্বর সমীকরণ  $K_D = 0.5$  2.6 নম্বর চিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে সরলরেখাটির নতি

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

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

$$\therefore K_{\text{equ}} = 2.65 \times 10^5$$



∴ পরীক্ষণের নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বেঞ্জিনে ও জলে সাকসিনিক অ্যাসিডের অবিকৃত রূপটির বন্টন গুণক 0.5 এবং বেঞ্জিনে সাকসিনিক অ্যাসিডের মোলার স্কেলে ডাইমারসেশন ধ্রুবক  $2.65 \times 10^5$

8) উপাত্তসমূহ থেকে সমগ্র বাষ্পচাপের দুটো সমীকরণ পাওয়া যায় :

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

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

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

যেখানে  $P_C^\circ$  বলতে 298K তে বিশুদ্ধ পদার্থটি i- এর বাষ্পচাপ বোঝাচ্ছে। এখন  $P_C^\circ = 0.8 \text{ atm}$

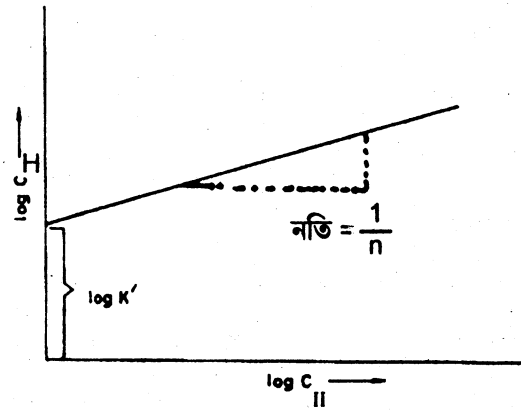
$$\therefore \text{সমীকরণ 2.36 থেকে } P_A^\circ + P_B^\circ = (4 - 2P_C^\circ) \text{ atm} = (4 - 2 \times 0.8) \text{ atm}$$

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

∴ সমীকরণ 2.35 ও 2.37 থেকে আমরা পাই

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

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



চিত্র 2.7

## একক 3 কলিগেটিভ বা সংখ্যাবাচক ধর্ম (colligative properties)

গঠন

3.1 প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

3.2 বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাস।

3.2.1 রাউল্টসূত্রের নানারূপ।

3.2.2 বাষ্পচাপের আপেক্ষিক ভর থেকে দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয়।

3.2.3 বাষ্পচাপ অবনমনের মাপন

3.3 স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন

3.3.1 অনুদ্রায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়নের সাথে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক।

3.3.2 স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন থেকে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয়।

3.3.3 স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন নির্ণয়।

3.4 হিমাঙ্কের অবনমন

3.4.1 অনুদ্রায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের হিমাঙ্ক অবনমনের সাথে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক।

3.4.2 হিমাঙ্কের অবনমন থেকে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয়।

3.4.3 হিমাঙ্ক অবনমন মাপন

3.5 অসমোসিস ও অসমোটিক চাপ

3.5.1 অসমোটিক চাপ মাপন

3.5.2 অসমোটিক চাপের সূত্রাবলী

3.4.3 ভ্যান্টহফ সূত্রাবলীর তাপগতির উপপাদন

3.5.4 বিভিন্ন কলিগেটিভ ধর্মের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক।

3.6 দ্রবণের অস্বাভাবিক আচরণ — সংশ্লিষ্ট ও বিয়োজন

3.7 সারাংশ

3.8 সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

3.9 উত্তরমালা

### 3.1 প্রস্তাবনা

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

- i) বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাস (Relative lowering of vapour pressure)
- ii) স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন (Elevation of boiling point)
- iii) হিমাঙ্কের অবনমন (Depression of freezing point) এবং
- iv) অসমোটিক চাপ

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

উদাহরণস্বরূপ যেমন 0.01M সূত্রোজ, 0.005 M NaCl, 0.01M ইউরিয়া, 0.025M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , 0.01M গ্লুকোজ — এদের প্রত্যেকের  $1\text{dm}^3$  আয়তনের দ্রবণে 0.01 মোল বা  $6.023 \times 10^{21}$  সংখ্যক কণা (অণু বা আয়ন) আছে। এই দ্রবণগুলি লঘু তাই এরা আদর্শ আচরণ করে। সুতরাং একই উষ্ণতায় এই চারটি দ্রবণেরই ক্ষেত্রে যে কোন বিশেষ কলিগেটিভ ধর্মের মান একই। আবার একই উষ্ণতায় 0.01M মাত্রার আলাদা আলাদা ভাবে NaCl, গ্লুকোজ,  $\text{BaCl}_2$  ও ফিনলের জলীয়দ্রবণ নিয়ে ক্রমবর্ধমান যে কোন বিশেষ কলিগেটিভ ধর্ম অনুদ্বায়ী দ্রবণগুলিতে সাজালে দেখা যায় তাহাদের ক্রম হয় :

$0.01\text{M}$  ফিনল  $<$   $0.01\text{M}$  সূত্রোজ  $<$   $0.01\text{M}$  NaCl  $<$   $0.01\text{M}$   $\text{BaCl}_2$  এর কারণ  $1\text{dm}^3$  জলীয় দ্রবণে  $\text{BaCl}_2$  এর আয়ন সংখ্যা  $= 3 \times 6.023 \times 10^{21}$  অপরদিকে ঐ আয়তনে NaCl এর আয়ন সংখ্যা  $= 2 \times 6.023 \times 10^{21}$ , সূত্রোজের অনুসংখ্যা প্রায়  $6.023 \times 10^{21}$  এবং জলীয় দ্রবণে ফিনল কিছুটা দ্বিগুণিত (dimer) হওয়ার জন্য  $1\text{dm}^3$  ফিনল দ্রবণে অণুসংখ্যা  $6.023 \times 10^{21}$  এর চেয়ে কম। কালগেটিভ ধর্মগুলির প্রকাশ প্রকৃতপক্ষে গাঢ় দ্রবণেও ঘটে। কিন্তু লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই অর্থাৎ দ্রবণ যখন আদর্শ আচরণ করে, তখনই কেবলমাত্র এই ধর্মগুলি কলিগেটিভ বা সংখ্যিক ধর্মরূপে দেখা দেয়, অর্থাৎ নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাবের অণুসংখ্যার সমানুপাতিক হয় এবং নির্দিষ্ট কতকগুলি সূত্র মেনে চলে।

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

উদ্দেশ্য :

- এই একক পড়া হ'লে আপনারা সমর্থ হবেন
- কলিগেটিভ ধর্মের মানে ব্যাখ্যা করতে।
- বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাস সম্বন্ধে রাউন্ট সূত্র বলতে।
- স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন ও দ্রাবের মোলালিটির মধ্যে সম্পর্ক উপপাদন করতে।
- মোলাল উন্নয়ন ধ্রুবকের সংজ্ঞা দিতে।
- হিমাঙ্কের অবনমন ও দ্রাবের মোলালিটির মধ্যে সম্পর্ক উপপাদন করতে।
- মোলাল অবনমন ধ্রুবকের সংজ্ঞা দিতে।
- বিভিন্ন কলিগেটিভ ধর্মের সাহায্যে অনুদ্রায়ী দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করতে।

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

যদিও এই বিষয়টি খুব ছোট করে বিভাগ 1.7 এ (39) ও (40) সমীকরণদ্বয় দ্বারা বলা হয়েছে, এই বিষয়টি এখানে আমরা একটু বিশদভাবে আলোচনা করবো। যদি একটি আবদ্ধ বায়ুশূন্য পাত্রে কিছুটা বিশুদ্ধ তরল নেওয়া হয়, তবে আমরা জানি তরলটির কিছুটা বাষ্পীভূত হ'য়ে তরলের ওপরের শূন্যস্থান ভরাট করে। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় যখন তরল (1) ও বাষ্পের মধ্যে এইভাবে সাম্যাবস্থা আসে, তখন তরলের বাষ্পের যে চাপ, তাকে বিশুদ্ধ তরলটির বাষ্পচাপ ( $P_1^0$ ) বলে। এই বাষ্পচাপ তরলটির (1-এর) প্রকৃতি ও উষ্ণতার ওপর নির্ভর করে। এখন একটি অনুদ্রায়ী দ্রাব (2) এই তরলে যুক্ত করা হ'লে সাম্যাবস্থায় দ্রবণের বাষ্পচাপ ( $P_1$ ) বিশুদ্ধ তরলের সাম্য বাষ্পচাপের কম হয়। অর্থাৎ যে কোন উষ্ণতায়  $P_1 < P_1^0$

বাষ্পচাপ হ্রাসের কারণ

একই পারিপার্শ্বিক অবস্থায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব  $\mu_1^0$ , অশুদ্ধ বা অন্য পদার্থের সাথে মিশ্রিত অবস্থায় অর্থাৎ দ্রবণের রাসায়নিক বিভব  $\mu_1$  এর চেয়ে বেশি। অর্থাৎ  $\mu_1 < \mu_1^0$  তার কারণ বিশুদ্ধ দ্রাবকেই দ্রাবক অণুর ঘনত্ব বা গাঢ়ত্ব দ্রবণের তুলনায় বেশি। অন্যভাবে বলা যায়, তাপগতিক নিয়মানুসারে দ্রবণ আদর্শ ব্যবহার করলে  $\mu_1$  ও  $\mu_1^0$  পরস্পরের সাথে দ্রবণের দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশ  $X_1$  এর সাথে নিম্নলিখিতভাবে সম্পর্কযুক্ত :

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1, \dots (1)$$

যখন  $X_1 = 1$ , অর্থাৎ দ্রাবক সম্পূর্ণভাবে বিশুদ্ধ তখন,  $\mu_1 = \mu_1^0$ । অন্য অবস্থায় অর্থাৎ দ্রবণে  $\mu_1 < \mu_1^0$  কারণ  $X_1$  একটি ভগ্নাংশ। এখন তাপগতিক তত্ত্বানুসারে আমরা জানি রাসায়নিক বিভব পদার্থের

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

### 3.2.1 রাউন্ট সূত্রের নানা রূপ

এখন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় নির্দিষ্ট দ্রাবকের বাষ্পচাপের হ্রাসের পরিমাণ পাওয়া যায় রাউন্ট সূত্র (39) সমীকরণ থেকে। এই সূত্রানুসারে আদর্শ দ্রবণের দ্রাবকের বাষ্পচাপ,  $P_1 = x_1 p_1^\circ \dots\dots\dots (2)$  যেখানে  $x_1$  দ্রবণে দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশ এবং  $p_1^\circ$  হ'ল বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ। লঘু দ্রবণে দ্রাব অণুগুলি পরস্পরের থেকে দূরে থাকায় তাদের নিজেদের মধ্যে মিথস্ক্রিয়া (interaction) নগণ্য। সুতরাং আদর্শ দ্রবণের সমীকরণগুলি এক্ষেত্রে এই লঘু দ্রবণে ব্যবহার করা চলে। উপরন্তু দ্রাবটি অনুদ্বায়ী হওয়ায় দ্রবণের সমগ্র বাষ্পচাপে দ্রাবের আংশিক বাষ্পচাপ নগণ্য ধরা যেতে পারে। সুতরাং দ্রাবকের বাষ্পচাপ এখানে দ্রবণেরই বাষ্পচাপ।

মোল ভগ্নাংশ  $x_1 < 1$  হওয়ায় এখানে  $p_1 < p_1^\circ$

এখন দ্রবণে বাষ্পচাপের হ্রাস,  $\Delta p = p_1^\circ - p_1 = p_1^\circ - x_1 p_1^\circ = p_1^\circ (1 - x_1)$

অথবা  $\Delta p = p_1^\circ x_2 \dots\dots\dots (3)$

যেখানে  $x_2$  হ'ল সংঘটক 2 অর্থাৎ অনুদ্বায়ী দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ। সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাষ্পচাপের হ্রাস বা অবনমন বিশুদ্ধ দ্রাবক 1-এর বাষ্পচাপ  $p_1^\circ$  এবং দ্রবণে দ্রাব 2 এর মোল ভগ্নাংশের ওপর নির্ভরশীল। অপর কথায় বলা যায় যে বাষ্পচাপের অবনমন • দ্রাবকের প্রকৃতি • উষ্ণতা (যেহেতু নির্দিষ্ট দ্রাবকের বাষ্পচাপ  $p_1^\circ$  উষ্ণতার সাথে বাড়ে) ও • দ্রাবের গাঢ়ত্বের উপর নির্ভরশীল—কিন্তু কখনই দ্রাবের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে না। (3) নম্বর সমীকরণকে এইভাবে লেখা যায় :

$$\frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = \frac{\Delta p}{p_1^\circ} = x_2 \dots\dots (4)$$

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

বিশুদ্ধ দ্রাবকের তুলনায় দ্রবণে দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন দ্রবণে অনুদ্বায়ী দ্রাবের মোল ভগ্নাংশের সমান হয়। বাষ্পচাপের এই আপেক্ষিক অবনমন দ্রাবের প্রকৃতি বা উষ্ণতার ওপর নির্ভরশীল নয়।

উপরোক্ত এই বিবৃতিকে বাষ্পচাপের অবনমন সম্বন্ধীয় রাউন্ট সূত্র বলা হয়। মনে রাখা প্রয়োজন এই রাউন্ট সূত্র কেবলমাত্র অনুদ্বায়ী পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য হবে।

$$\text{এখন } \frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \dots\dots\dots (5)$$

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

$$\therefore \frac{\Delta p}{p_1^\circ} \approx \frac{n_2}{n_1} \dots\dots\dots (6) \quad \begin{array}{l} \approx : \text{ প্রায় সমান} \\ \gg : \text{ অনেক বেশী} \end{array}$$

এখন কোন নির্ধারিত দ্রাবকের নির্দিষ্ট পরিমাণের জন্য যথাক্রমে  $p_1^\circ$  ও  $n_1$  ধ্রুবক।  $\therefore \Delta p \propto n_2$

সুতরাং নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন নির্দিষ্ট দ্রাবকের একই মোল পরিমাণে বিভিন্ন অনুদ্বায়ী দ্রাবের একই মোল পরিমাণ পৃথক পৃথক ভাবে দ্রবীভূত হ'লে যে বিভিন্ন দ্রবণ পাওয়া যায়, তাদের প্রত্যেকের জন্য বাষ্পচাপের হ্রাস একই হয়।

এই বিবৃতিকে অনেক সময় বাষ্পচাপের অবনমন সম্বন্ধীয় রাউন্টের দ্বিতীয় সূত্র বলা হয়। এর থেকে বোঝা যায় যে অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন তো বটেই, শুধুমাত্র বাষ্পচাপের হ্রাসও হ'লো একটি কলিগেটিভ ধর্ম।

### 3.2.2 বাষ্পচাপের আপেক্ষিক হ্রাস থেকে অনুদ্বায়ী দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয়

যদি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের এবং বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ জানা থাকে, তবে তার থেকে সমীকরণ (5) বা (6) ব্যবহার করে অনুদ্বায়ী দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করা সম্ভব। যদি  $w_1$  Kg দ্রাবকে  $w_2$  Kg দ্রাব দ্রবীভূত হয় এবং দ্রাবক ও দ্রাবের মোলার ভর যথাক্রমে  $M_1$  Kg mol<sup>-1</sup> ও  $M_2$  Kg mol<sup>-1</sup> হয়, তাহলে দ্রবণে

$$\text{দ্রাবকের মোল সংখ্যা, } n_1 = w_1 / M_1$$

$$\text{এবং দ্রাবের মোল সংখ্যা } n_2 = w_2 / M_2$$

এখন সমীকরণ (5) অনুযায়ী

$$\frac{\Delta p}{p_1^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{w_2 / M_2}{w_1 / M_1 + w_2 / M_2}$$

$$\text{অথবা } \frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = \frac{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}{w_2 / M_2} = 1 + \frac{w_1 M_2}{w_2 M_1}$$

$$\text{অথবা } \frac{w_1 M_2}{w_2 M_1} = \frac{p_1^\circ - p_1}{\Delta p} - 1 = \frac{p_1^\circ}{p_1^\circ - p_1} - 1 = \frac{p_1^\circ}{p_1^\circ - p_1} = \frac{p_1^\circ}{\Delta p}$$

$$\therefore M_2 = \frac{w_2}{w_1} M_1 \frac{p_1}{\Delta p} \dots\dots\dots(7)$$

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

$$\text{সেক্ষেত্রে, } \frac{\Delta p}{p_1^\circ} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2 / M_2}{w_1 / M_1} = \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$$

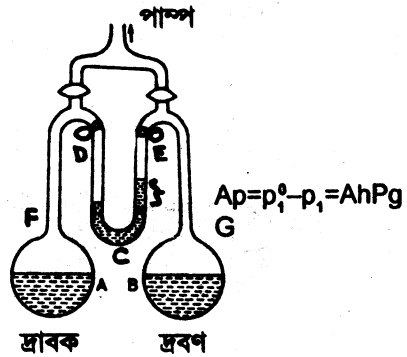
$$\therefore M_2 = \frac{w_2 M_1}{w_1} \frac{p_1^\circ}{\Delta p} \dots\dots\dots(8)$$

সুতরাং দ্রবণে দ্রাব ও দ্রাবকের ভর এবং দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ জানা থাকলে সমীকরণ (7) বা (8) ব্যবহার করে দ্রাবের আপেক্ষিক মোলার ভর গণনা করা যায়।

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

অনুদ্বায়ী দ্রাবকের লঘু দ্রবণে বাষ্পচাপের অবনমন খুব কম হয়। এজন্য এই অবনমন ( $p_1^\circ - p_1$ ) অনেকক্ষেত্রে সরাসরি মাপা হয়। তবে আলাদাভাবে  $p_1^\circ$  ও  $p_1$  মেপেও এই অবনমন অর্থাৎ  $p_1^\circ - p_1$  পাওয়া যেতে পারে। মাপনের পদ্ধতিগুলিকে দুইভাগে ভাগ করা হয়। (1) স্থিতীয় (static) ও (2) গতিয় (dynamic)

- 1) স্থিতীয় পদ্ধতি
  - a) রাউন্ডের ব্যারোমিটার পদ্ধতি



চিত্র 3.1

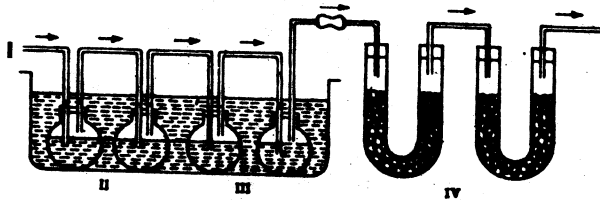
নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একটি পারদপূর্ণ ব্যারোমিটার নলের মধ্যে একটি বাকানো পিপেটেরসাহায্যে অল্প কিছুটা বিশুদ্ধ তরল প্রবেশ করান হয়। তরল হালকা ব'লে ব্যারোমিটারের মার্কারী স্তরের ওপরে উঠে এবং তার থেকে ব্যারোমিটারের টরেসেলীয় শূন্যস্থানে বাষ্পীভূত হয়। এতে মার্কারী স্তরের অবনমন হয়, যার থেকে পরীক্ষণের উষ্ণতায় বিশুদ্ধ তরলের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ  $p_1^\circ$  জানা যায়। বিশুদ্ধ তরলের বদলে দ্রবণ নিলে একইভাবে ঐ উষ্ণতায় দ্রবণের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ  $p_1$  জানা যায়। এইভাবে দ্রবণে বাষ্পচাপের অবনমন  $p_1^\circ - p_1$  মাপা হয়।

b) বিভেদক ম্যানোমিটার (differential manometer) পদ্ধতি

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

2) গতীয় পদ্ধতি

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



চিত্র 3.2

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

কতকগুলি বাল্বের সমষ্টি। A ও B এর বালবগুলিতে যথাক্রমে দ্রবণ ও দ্রাবক নেওয়া হয়। C একটি রক্ষী u নল যাতে দ্রাবক-শোষক কোন পদার্থ যেমন জলের ক্ষেত্রে অনার্দ্র  $\text{CaCl}_2$  নেওয়া হয়। যন্ত্রের এই তিনটি অংশ অর্থাৎ A, B এবং C কে আগে থাকতে আলাদাভাবে ওজন করে তারপর পরপর রাখার বা প্রমাণ সংযোজক দ্বারা যুক্ত করা হয়। A ও B কে তাপস্থাপক (thermostat) এর মধ্যে রাখা হয়। যাতে ওদের উষ্ণতা স্থির থাকে। এরপর A তে বিশুদ্ধ শুষ্ক বায়ু প্রবেশ করান হয়। এই বায়ু যখন A পরিত্যাগ করে, তখন তাপস্থাপকের উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্প দ্বারা সংপৃক্ত হয়। ফলে A এর ভর কিছুটা কমে যা  $p_1$  এর সমানুপাতিক। এরপর  $p_1$  দ্রাবক বাষ্পচাপ বিশিষ্ট বায়ুকে B-তে প্রবেশ করান হয়। B তে বিশুদ্ধ দ্রাবকের মধ্য দিয়ে যেতে গিয়ে ঐ বায়ু ঐ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ  $p_1^\circ$  লাভ করে।



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

$$\therefore \frac{p_1^{\circ} - p_1}{p_1^{\circ}} = \frac{w_B}{w_A + w_B} = \frac{w_B}{w_C} \dots\dots\dots(9)$$

কারণ  $W_A + W_B = W_C$

উদাহরণ (1)

0.010 Kg অনুদ্রায়ী দ্রাব 0.200 Kg জলে দ্রবীভূত হ'লে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ হয়  $7.30 \times 10^3 \text{ p}_a$  (Pascal)। ঐ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জলের বাষ্পচাপ  $7.40 \times 10^3 \text{ Pa}$  হলে, দ্রাবটির আণবিক গুরুত্ব কত ?

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

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

$P_1^{\circ} = 7.40 \times 10^3 \text{ pa}$   $P_1 = 7.30 \times 10^3 \text{ pa}$

(8) নম্বর সমীকরণ ব্যবহার করে পাই

$$\begin{aligned} M_2 &= \frac{w_2 m_1}{w_1} \frac{p_1^{\circ}}{\Delta p} = \frac{0.010 \text{ Kg} \times 0.018 \text{ Kg mol}^{-1}}{0.200 \text{ Kg}} \frac{7.40 \times 10^3 \text{ p}_a}{7.40 \times 10^3 \text{ p}_a - 7.30 \times 10^3 \text{ p}_a} \\ &= \frac{0.010 \times 0.018}{0.2} \frac{7.40 \times 10^3}{0.10 \times 10^3} \text{ Kg mol}^{-1} \\ &= 0.06660 \text{ Kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

অতএব দ্রাবটির আণবিক গুরুত্ব 66.6

আত্মসমীক্ষার প্রশ্ন :

1. নিম্নলিখিত বক্তব্যগুলি সঠিক/ বেঠিক বলুন :

i) বাষ্পচাপের অবনমন মাত্রই কলিগেটিভ ধর্ম

ii) অনুদ্রায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের আপেক্ষিক বাষ্পচাপের অবনমন উষ্ণতার পরিবর্তনে পরিবর্তনশীল নয়।

iii) দ্রাবকের আপেক্ষিক বাষ্পচাপের অবনমন তার মোল ভগ্নাংশের সমান

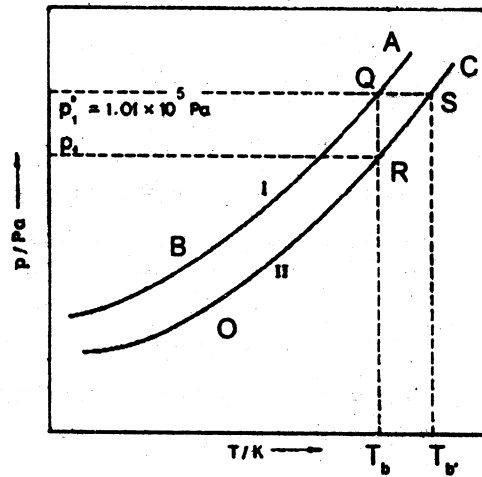
iv) অনুদ্রায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণে দ্রাবকের আপেক্ষিক বাষ্পচাপের অবনমন দ্রবণে দ্রাবক ও দ্রাবের কণা-সংখ্যার ওপর নির্ভর করে।

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

আমরা জানি যে কোন তরলে (দ্রবণ বা দ্রাবকে) দ্রাবকের রাসায়নিকবিভব এবং তার ফলস্বরূপ তার সংপৃক্ত বাষ্পচাপ উষ্ণতা বাড়ার সাথে বাড়ে। এখন তরলের নিজস্ব বাষ্পচাপ যখন সাধারণ বহিঃচাপ অর্থাৎ  $1.0133 \times 10^5$  Pascal বা অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপের সমান হয়, তখন তরল ফোটে। এখন ধরা যাক কোন বিশুদ্ধ তরলের স্বাভাবিক স্ফুটনাঙ্ক  $T_b$ , সুতরাং  $T_b$  উষ্ণতায় বিশুদ্ধ তরলটির বাষ্পচাপ  $p_1^0 = 1$  অ্যাটমোস্ফেয়ার। এখন রাউন্ডের পরীক্ষা থেকে আমরা জানি, তরলে অনুদ্রায়ী দ্রাব যোগ করলে, দ্রবণের বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ থেকে কম হবে এবং এই ঘটনা পদার্থের তরল অবস্থায় যে কোন উষ্ণতাতেই সত্যি। অতএব  $T_b$  উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ  $p_1$ , ঐ উষ্ণতায় বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ অর্থাৎ অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপের থেকে কম হবে। সুতরাং  $T_b$  উষ্ণতায় অবিশুদ্ধ তরল বা দ্রবণ ফুটবে না। সুতরাং এর জন্য দ্রবণকে আরো উত্তপ্ত করতে হবে যতক্ষণ না তার বাষ্পচাপ। অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপের সমান হয়। ধরুন  $T_b'$  হল সেই উষ্ণতা। কাজেই  $T_b' > T_b$  অর্থাৎ  $\Delta T_b = T_b' - T_b$  একটি ধনাত্মক রাশি। ইহার অর্থ হল অনুদ্রায়ী দ্রাবের দ্রবণের স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন ঘটে। এখন অনুদ্রায়ী দ্রাবের এই দ্রবণ লঘু হ'লে ইহা আদর্শ দ্রবণের মত ব্যবহার করে এবং বাষ্পচাপ অবনমন সম্বন্ধীয় রাউন্ট সূত্র মেনে চলে। সেক্ষেত্রে দেখান যায় যে এই স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন  $\Delta T_b$  একটি কলিগেটিভ বা সংখ্যিক ধর্ম।

#### 3.3.1 অনুদ্রায়ী দ্রাবের লঘুদ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়নের সাথে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক।

মনে করুন বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ উষ্ণতার সাথে 3.3 নম্বর চিত্রের AB লেখের মতো পরিবর্তিত হয়। অনুদ্রায়ী দ্রাব যুক্ত হওয়ার ফলে দ্রবণের বাষ্পচাপ CD লেখ বরাবর পরিবর্তিত হয়। যেহেতু যে কোন উষ্ণতাতেই দ্রবণের বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপের চেয়ে কম, তাই CD সর্বদা AB এর নীচে থাকবে। ধরা যাক বহিঃস্থ চাপ  $p_1^0$ । সাধারণ ক্ষেত্রে এই চাপ পৃথিবী পৃষ্ঠের বায়ু চাপ  $1.0133 \times 10^5$  Pa এর সমান হয়। এই চাপকে অ্যাটমোস্ফেয়ার চাপ বলে। কাজেই দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ



I: দ্রাবক II: দ্রবণ

চিত্র 3.3

যখন  $p_1^0$  তে পৌঁছবে, তখনই তারা ফুটবে। Q বিন্দুতে দ্রাবকের বাষ্পচাপ  $p_1^0$  হওয়ায় ঐ বিন্দুর উষ্ণতা  $T_b$  ই হবে দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্ক। কিন্তু এই উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ যা কিনা R বিন্দু দিয়ে পাওয়া যায় তা হ'ল  $p_1$  (ধরুন)। যেহেতু  $p_1 < p_1^0$  সুতরাং  $T_b$  উষ্ণতায় দ্রবণের স্ফুটন হবে না। S বিন্দুতে  $T_b'$  উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ  $p_1^0$  এর সমান হয়। সুতরাং  $T_b'$  হ'ল দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক। স্পষ্টতই  $T_b' > T_b$  এবং  $T_b' - T_b = \Delta T_b$ , একটি ধনাত্মক রাশি। বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখের প্রতিটি বিন্দুই একটি সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করে। তাই দ্রবণের ক্ষেত্রে CD লেখের S ও R বিন্দুতে ক্ল্যাপেরন ক্লসিয়াস (Clapeyron Clausius)

$$\text{সমীকরণ ব্যবহার করে পাই। } \ln p_1^0 = \frac{-L_v}{RT_b'} + z \text{ এবং } \ln p_1 = \frac{-L_v}{RT_b} + z$$

যেখানে  $L_v$  = দ্রাবকের মোলার বাষ্পীভবনের লীনতা।

$$= \text{বাষ্পীভবন জনিত মোলার এনথ্যালপি পরিবর্তন, } \Delta H_v$$

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

$$\therefore \ln(p_1/p_1^0) = -\frac{L_v}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b'} \right) = \frac{-L_v}{R} \frac{T_b' - T_b}{T_b T_b'} \dots\dots\dots(10)$$

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

$$\therefore \ln \frac{p_1}{p_1^0} = -\frac{L_v}{R} \frac{\Delta T_b}{T_b^2} \quad [ \because T_b T_b' = T_b^2 ] \dots\dots\dots(11)$$

$$\text{অথবা } \ln \left( 1 - \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} \right) = \frac{-L_v}{R} \frac{\Delta T_b}{T_b^2} \dots\dots\dots(12)$$

এখন  $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$  একটি ভগ্নাংশ এবং লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে  $p_1^0 - p_1$  খুব ছোট।

$$\therefore \ln \left( 1 - \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} \right) \approx - \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} \dots\dots\dots(13)$$

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

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

$$\therefore \frac{L_v}{R} \frac{\Delta T_b}{T_b^2} = \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0}$$

$$\text{অথবা } \Delta T_b = \frac{RT_b^2}{L_v} \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} \dots\dots\dots(14)$$

এখন রাউন্টের সূত্রানুযায়ী  $\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} =$  দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন  $= x_2$ , যেখানে

$x_2 =$  দ্রবণে দ্রাবকের মোল ভগ্নাংশ।

$$\therefore \Delta T_b = \frac{RT_b^2}{L_v} x_2 \dots \dots \dots (15)$$

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

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

এখন দ্রবণে  $w_2$  kg দ্রাব  $w_1$  kg দ্রাবকে উপস্থিত থাকলে এবং দ্রাবক ও দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব - যথাক্রমে  $M_1$  ও  $M_2$  হলে

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

$$\therefore \Delta T_b = \frac{RT_b^2}{L_v} \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2} = \frac{RT_b^2 M_1}{L_v} \frac{w_2 / M_2}{w_1} = \frac{RT_b^2 M_1}{L_v} \frac{n_2}{w_1}$$

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^2}{(L_v / M_1)} \frac{n_2}{w_1} = \frac{RT_b^2}{L_v} m \dots \dots \dots (16)$$

যেখানে  $m$  হল দ্রবণে দ্রাবের মৌলিগুণিতিক অর্থাৎ প্রতি 1 Kg বা  $10^3$  gm দ্রাবকে দ্রবীভূত দ্রাবের মোলসংখ্যা। এবং  $L_v = L_v / M_1$  হল দ্রাবকের বাষ্পীভবনের আপেক্ষিক লীন তাপ (specific latent heat of vaporization) অর্থাৎ প্রতি Kg বা 1000 gm তরলের বাষ্পীভূত হ'তে যে তাপ লাগে তার পরিমাণ।

নির্দিষ্ট তরল দ্রাবকের ক্ষেত্রে  $RT_b^2 / L_v$  ও নির্দিষ্ট। সুতরাং ইহাকে একটি ধ্রুবক,  $K_b$  দ্বারা প্রকাশ করা হয়। যখন 1 mol দ্রাব ( $w_2 = M_2$ ) 1 Kg দ্রাবকে ( $w_1 = 1$  Kg) দ্রবীভূত হয় অর্থাৎ  $m = 1$ , তখন সমীকরণ (16) থেকে লেখা যায় :

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

এখন  $R$  আদর্শ গ্যাস ধ্রুবক হওয়ায় এবং  $L_v$ ,  $M_1$ ,  $T_b$ ,  $L_v$  ইত্যাদি একটি নির্দিষ্ট দ্রাবকের ক্ষেত্রে নির্দিষ্ট হওয়ায়  $K_b = RT_b^2 / L_v$  ও একটি ধ্রুবক। ইহাকে মোলাল উন্নয়ন ধ্রুবক (molal elevation constant) বা আনবিক স্ফুটনাংক ধ্রুবক (molecular boiling point constant) বা ইবিউলিও স্কোনিক ধ্রুবক (ebullioscopic constant) বলা হয়।

(17) সমীকরণ হতে দেখা যায় 1 মোলাল হাইপোথেটিকাল বা (hypothetical) আদর্শ দ্রবণে যতটা স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন হয় তাহাই মোলাল উন্নয়ন ধ্রুবক।  $K_b$  এর মান তাত্ত্বিকভাবে দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্ক ( $T_b$ ) ও বাষ্পীভবনের লীনতাপের সাহায্যে

3.17 নম্বর সমীকরণ ব্যবহার করে নির্ণয় করা যায়। উদাহরণ স্বরূপ দ্রাবক জল হলে  $T_b = 373.15\text{K}$ । বাষ্পীভবনের আপেক্ষিক লীন তাপ  $\ell_v = \frac{L_v}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 2256 \text{ KJ Kg}^{-1}$  এবং  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\therefore K_b(\text{H}_2\text{O}) = \frac{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (373.15)^2}{2256 \times 10^3 \text{ JKg}^{-1}} = 0.5131 \text{ Kgrmol}^{-1}$$

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

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

সমীকরণ 3.18 হতে আমরা বলতে পারি : অনুদ্বায়ী দ্রাব দ্রবীভূত হয়ে লঘু দ্রবণ তৈরী করলে, দ্রবণের স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়নের পরিমাণ দ্রাবের মোল্যাল গাঢ়ত্বের সমানুপাতিক। এই বিবৃতিটিকে স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়নের সূত্র বলে। এখন সমীকরণ (18) সকল অনুদ্বায়ী দ্রাবের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। সুতরাং দ্রবণে যে দ্রাবই নেওয়া হোক না কেন দ্রাবের গাঢ়ত্ব বা নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাবের মোলসংখ্যা বা অণুসংখ্যা স্থির থাকলে, লঘু দ্রবণে স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন একই হবে। অর্থাৎ স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন দ্রাবের প্রকৃতির উপর নির্ভর করে না—করে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে উপস্থিত দ্রাবঅণুর সংখ্যার উপর। তাই লঘু দ্রবণের স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন একটি কলিগেটিভ ধর্ম। সুতরাং একটি নির্দিষ্ট দ্রাবকের একই পরিমাণের সাথে বিভিন্ন অনুদ্বায়ী দ্রাবের একই মোল পরিমাণ যুক্ত করে বিভিন্ন লঘু দ্রবণ তৈরী করা হলে, তাদের সবায়ের ক্ষেত্রে স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন হবে একই। এই বিবৃতিতে স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়নের দ্বিতীয় সূত্র বলা হয়। প্রকৃতপক্ষে, যে কোন কলিগেটিভ ধর্মের জন্যই এরূপ একটি সূত্র পাওয়া যায়। মনে রাখা প্রয়োজন স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়নের সূত্র অন্যান্য কলিগেটিভ ধর্মের মতই কেবলমাত্র অনুদ্বায়ী পদার্থের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য। সংগুণিত (associated) ও বিয়োজিত (dissociated) (যথা তড়িৎ বিশ্লেষ্য) পদার্থের ক্ষেত্রে এই সূত্র সরাসরি খাটে না। কারণ সংগুণন ও বিয়োজন হলে দ্রবণে কণা (অণু বা আয়ন) সংখ্যার পরিবর্তন হয়।

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

স্ফুটনাঙ্কে উন্নয়নের সূত্রানুসারে (সমীকরণ 18 অনুসারে)

$$\Delta T_b = K_b m = K_b \frac{n_2}{w_1} = K_b \frac{w_2}{M_2 w_1}$$

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

(19) সমীকরণ অনুসারে দ্রাবের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করা হয়। এরজন্য একটি অনুদ্বায়ী দ্রাবের জ্ঞানা ভর ( $w_2$ ) নিয়ে তাকে একটি জ্ঞানা ভরের ( $w_1$ ) দ্রাবকে দ্রবীভূত করা হয়। এরপর  $\Delta T_b$  পরীক্ষার সাহায্যে মাপা হয়।  $K_b$  এর মান সমীকরণ (17) ব্যবহার করে পাওয়া যায় আবার জ্ঞাত গাঢ়ত্বে বা মোলালিটিতে  $\Delta T_b$  মেপেও  $K_b$  পাওয়া যেতে পারে।

সারণী 1 : কিছু তরলের মোলাল উন্নয়ন ধ্রুবক ( $K_b$ )

দ্রাবক	স্ফুটনাঙ্ক	$K_b$	দ্রাবক	স্ফুটনাঙ্ক	$K_b/K \text{ Kgmol}^{-1}$
জল	373.2	0.51	ইথাইল অ্যালকোহল	348.4	1.23
অ্যাসিটোন	329	1.71	বেঞ্জিন	353	2.53
কার্বন টেট্রাক্লোরাইড	351.8	4.95	ক্রোরোফর্ম	334	3.90
অ্যাসিটিক অ্যাসিড	391.2	3.12	ইথাইল ইথার	307.7	2.16

উদাহরণ 2

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

সমাধান

$$\Delta T_b = T_b' - T_b = (334.60 - 334.20) \text{ K} = 0.40 \text{ K}$$

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

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

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

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

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

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

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

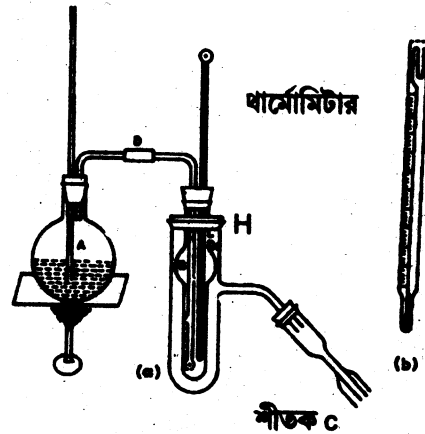
স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন মাপার বেশ কয়েকটি পদ্ধতি আছে। তাদের প্রত্যেকটিতেই তরল যাতে অতিরিক্ত উষ্ণ বা অত্যষ্ণ (super heated) না হয় তার দিকে লক্ষ্য রাখা হয়। এখানে অত্যষ্ণতা (superheating) বলতে খুব দ্রুত উষ্ণতাবৃদ্ধির ফলে তরলের উষ্ণতা যখন স্ফুটনাঙ্ক পেরিয়ে যায় অথচ তরলের স্ফুটন হয় না—সেই অবস্থাকে বোঝান হচ্ছে। খুব সাধারণভাবে ব্যবহৃত পদ্ধতিগুলি নীচে দেওয়া হলো :-

1. ল্যান্ডসবারগার পদ্ধতি (The Landsberger Method) এই পদ্ধতিতে দ্রাবকের বাষ্প পাঠিয়ে দ্রাবক ও দ্রবণকে তাদের স্ফুটনাঙ্ক পর্যন্ত উত্তপ্ত করা হয়। ঐ বাষ্প দ্রাবক ও দ্রবণের মধ্য দিয়ে যাওয়ার সময় কিছুটা তরলে পরিণত হয় এবং দ্রাবক ও দ্রবণ সেই লীনতাপ (latent heat) গ্রহণ করে উত্তপ্ত হয়। এই পদ্ধতিতে অত্যষ্ণতা (superheating) প্রায় অসম্ভব। কারণ স্ফুটনাঙ্কে পৌঁছলে দ্রাবক বা দ্রবণ বহিঃস্থ অ্যাটমোস্ফেরার বায়ুচাপের বা  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pascal}$  চাপের বাষ্পের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে, এই পদ্ধতিতে তার ব্যবস্থা রাখা হয়। এই পদ্ধতির যন্ত্রটি 3.4 নম্বর চিত্রে দেখান হয়েছে।

প্রথমে ফ্লাস্ক A ও তার সাথে যুক্ত একটি আয়তন নির্দেশক পরীক্ষানল B তে দ্রাবক নেওয়া হয়। A-এর দ্রাবককে ফোটান হয় যাতে A হ'তে বাষ্প D নলের মধ্য দিয়ে নির্গত হয়ে B এর দ্রাবকের মধ্যে প্রবেশ করে কতকগুলি ছিদ্রের ভেতর দিয়ে বৃদবুদাকারে বের হ'তে পারে। এতে B-এর দ্রাবক উত্তপ্ত হতে থাকে যতক্ষণ না তার উষ্ণতা স্ফুটনাঙ্ক  $T_b$  তে এসে স্থির হয়। বেকম্যান থার্মোমিটারের মত একটি থার্মোমিটার, যা কিনা 0.01K মাপতে পারে, B এর তরলের মধ্যে ডোবান থাকে। তার সাহায্যে তরলের উষ্ণতা মাপা হয়। সবসময় A এর তরলকে তাপ দেওয়ার ফলে যে অতিরিক্ত দ্রাবক বাষ্প তৈরী হয়, তা B এর তরলের ভেতর দিয়ে এসে B এর ওপরদিকে একটি ছিদ্র H দিয়ে বের হয়ে একটি শীতক (Condenser) যন্ত্রে গাভা হয়ে পুনরায় তরলে পরিণত হয়। দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্ক মাপা হয়ে গেলে, একটি নির্দিষ্ট ভরের দ্রাব B-এর দ্রাবকে যুক্ত করে দ্রবীভূত করা হয়। এরপর B-এর দ্রবণটিকে একইভাবে A থেকে দ্রাবক বাষ্প পাঠিয়ে উত্তপ্ত করা হয়। যখন B-এর দ্রবণের উষ্ণতা একটি স্থির বিন্দুতে অর্থাৎ দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক  $T_b'$  তে পৌঁছায়, তখন থার্মোমিটারের সাহায্যে তা মাপা হয়। বাষ্প পাঠান তখন বন্ধ করা হয় ও B এর দ্রবণের আয়তন মাপা হয়। দ্রাবকের ঘনত্ব জানার ফলে, দ্রবণে দ্রাবকের ভর এর থেকে হিসাব করা হয়। এক্ষেত্রে দ্রাবের আয়তন প্রায় শূন্য ধরে নেওয়া হয়। দুটি স্ফুটনাঙ্কের পার্থক্য  $T_b' - T_b$  থেকে স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন জানা যায়।

#### বেকম্যান থার্মোমিটার (Beckmann Thermometer)

অনুদ্বারী দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়ন বা হিমাংক অবনমনের মান এতই কম হয় যে তাঁকে সাধারণ থার্মোমিটার দ্বারা ভালভাবে মাপা যায় না। এই অসুবিধা দূর করতে বেকম্যান একটি থার্মোমিটার আবিষ্কার করেন যা বেকম্যান থার্মোমিটার নামে পরিচিত। এই থার্মোমিটারের সাহায্যে দ্রাবক বা দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক বা হিমাঙ্ক বার করা যায় না। শুধু স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন বা হিমাঙ্কের অবনমন—অর্থাৎ যার মান খুব ছোট মাত্র 6K এর মধ্যে — তা মাপা যায়। এটা একটি উপযোজী (adjustable) থার্মোমিটার। ঠিকমত উপযোজন (adjust) করলে এই থার্মোমিটারকে 234K থেকে 523K উষ্ণতা পর্যন্ত ব্যবহার করা চলে। মাত্র 6K কে 600 বা 6000 এ ভাগ করা থাকে বলে এই থার্মোমিটারের সাহায্যে  $\pm 0.01K$  বা  $\pm 0.001K$  এর মধ্যে উষ্ণতার সঠিক মাপ নেওয়া সম্ভব।

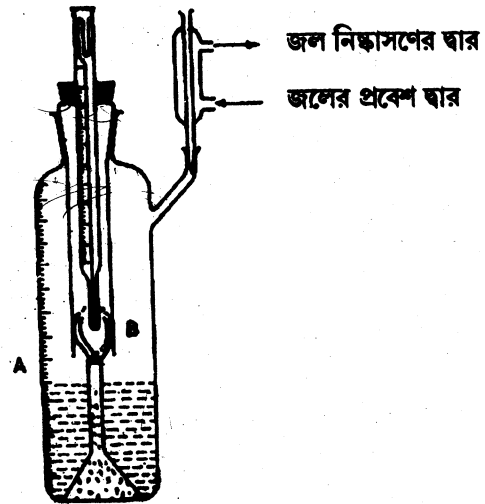


চিত্র 3.4 a) ল্যান্ডসবার্জার যন্ত্র  
চিত্র 3.4 b) বেকম্যান থার্মোমিটার

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

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

আয়তনের স্কেল করা (graduated) বড় ব্যাসের একটি নল A-এর মধ্যে কিছু নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবক বা দ্রবণ নেওয়া হয়। A-এর পার্শ্বনল শীতকেরসাথে যুক্ত থাকে যাতে A কে উত্তপ্ত করলে উদ্ভূত বাষ্প আবার ঠান্ডা হয়ে মূল পাত্র A তে ফিরে আসতে পারে। A এর মুখে ঢাকনার মধ্য দিয়ে একটি বেকম্যান থার্মোমিটার এমনভাবে রাখা হয় যাতে থার্মোমিটারের নীচের মূল পারদ ভরা বালবটি A-র তরল-তলের খুব কাছ পর্যন্ত আসে। A-র তরলে একটি সছিদ্র ঢাকনা রেখে তার ওপর একটি ফানেল উল্টে করে রাখা হয়। ঐ ফানেলের শেষ অংশটা (B) এমনভাবে বিভক্ত থাকে যাতে থার্মোমিটারের বালবটি প্রায় সেই অংশের মধ্যে ঢুকে যায়। A-তে দ্রাবক নিয়ে বার্ণারের সাহায্যে ধীরে ধীরে উত্তপ্ত করলে স্ফুটনের সময় ফানেলের নলের মধ্য দিয়ে দ্রাবক ও দ্রাবকের বাষ্প উঠে প্রথমেই থার্মোমিটারের বালবটিকে ভিজিয়ে দেয়। এতে থার্মোমিটারের পারদের যে উত্থান হয়, তা হয় দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্কের জন্যই। এরপর যন্ত্রটিকে ঠান্ডা করে জ্ঞাত পরিমাণ দ্রাবকে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাব যুক্ত করে যে দ্রবণ পাওয়া যায়, তার ক্ষেত্রেও একইভাবে পারদের উত্থান ঘটান হয়। এইভাবে দ্রবণ ও দ্রাবকের দুই পারদের উচ্চতার পার্থক্য থেকে স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়নের মাপ পাওয়া যায়।



চিত্র 3.5



### উদাহরণ 3

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

সমাধান

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

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

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

$\therefore$  (19) সমীকরণ অনুযায়ী

$$\text{দ্রাবের মোলার ভর, } M_2 = \frac{K_b}{\Delta T_b} \cdot \frac{w_2}{w_1} = \frac{3.761 \text{ K Kg mol}^{-1}}{0.35 \text{ K}} \cdot \frac{5.53 \times 10^{-4} \text{ kg}}{3.40 \times 10^{-2} \text{ kg}}$$
$$= 0.1748 \text{ Kg mol}^{-1}$$

$\therefore$  নির্ণেয় আণবিক গুরুত্ব = 174.8

পরবর্তী অংশে আমরা পড়বো অনুদ্রায়ী দ্রাব যোগ করার ফলে দ্রাবকের হিমাঙ্কের ওপর কিরূপ প্রভাব পড়ে।

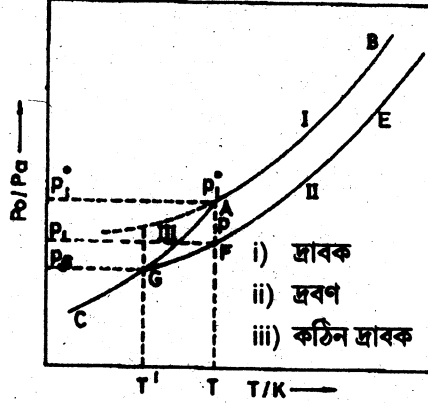
আত্মসমীক্ষার প্রশ্ন

2. কেন অনুদ্রায়ী দ্রাবের দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক দ্রাবকের স্ফুটনাঙ্ক থেকে বেশি। — ব্যাখ্যা করুন।

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

আমরা জানি তরলের বাষ্পচাপ উষ্ণতা কমান সাথে কমে। সুতরাং তরলকে ধীরে ধীরে ঠান্ডা করলে যখন তার বাষ্পচাপ কমতে কমতে ঐ পদার্থের কঠিনের বাষ্পচাপের সমান হবে, তখন তরল কঠিনে রূপান্তরিত হবে। এবং এই সময় উষ্ণতাও স্থির থাকবে। সুতরাং কোন পদার্থের হিমাঙ্ক বলতে এমন উষ্ণতা বোঝায়, যেখানে ঐ পদার্থের কঠিন ও তরলের বাষ্পচাপ সমান। স্বাভাবিক হিমাঙ্ক (Normal Freezing point) সাধারণত  $1.01325 \times 10^5$  Pascal বায়ুচাপে মাপা হয়। এখন রাউন্ডের পরীক্ষা থেকে আমরা জানি অনুদ্রায়ী দ্রাবের উপস্থিতিতে দ্রবণের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ প্রতিটি উষ্ণতাতেই বিশুদ্ধ দ্রাবকের সংপৃক্ত বাষ্পচাপের চেয়ে কম। সুতরাং বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাঙ্ক ( $T_f$ ) এর উষ্ণতাতেও এই বাষ্পচাপ ( $p_1$ ) বিশুদ্ধ দ্রাবকের বাষ্পচাপ ( $p_1^0$ ) এর চেয়ে কম হবে। সুতরাং  $T_f$  উষ্ণতাতে দ্রবণের কঠিনীভবন হবে না। উষ্ণতাকে আরো কমালে দ্রবণের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ বিশুদ্ধ কঠিন দ্রাবকের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখের অন্য একটি স্থানে মিলিত হবে। এর সংশ্লিষ্ট উষ্ণতাই হবে দ্রবণের হিমাঙ্ক। কাজেকাজেই অনুদ্রায়ী দ্রাবের দ্রবণের হিমাঙ্কের অবনমন (Depression of freezing point) হয়।

যখন অনুদ্বায়ী দ্রাবের দ্রবণ যথেষ্ট লঘু হয়, তখন এই হিমাক্কের অবনমন দ্রাবের মোলালিটি বা নির্দিষ্ট ভরের দ্রাবকে দ্রাবের অনুসংখ্যার উপর নির্ভর করে। অর্থাৎ অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণে যে হিমাক্কের অবনমন হয়, তা একটি কলিগেটিভ বা সংখ্যিক ধর্ম।



চিত্র 3.6

### 3.4.1 অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের হিমাক্ক অবনমনের সাথে দ্রবণের গাঢ়ত্বের সম্পর্ক।

চিত্র 3.6 এ AB ও AC হল যথাক্রমে বিশুদ্ধ দ্রাবকের তরল ও কঠিন অবস্থার বাষ্পচাপ-উষ্ণতা লেখ। এই লেখগুলির প্রতিটি বিন্দুই একটি সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করে। অর্থাৎ এখানে AB ও AC রেখার বিন্দুগুলি যথাক্রমে তরল-বাষ্প ও কঠিন-বাষ্প দশাঙ্গয়ের বিভিন্ন উষ্ণতা বা চাপের সাম্যাবস্থাগুলিকে বোঝায়। AB ও AC রেখাদুটি A বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। এই বিন্দুতে বিশুদ্ধ তরল দ্রাবক ও কঠিন দ্রাবকের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ সমান, সুতরাং A এর সংশ্লিষ্ট উষ্ণতা  $T_f$  ই হল দ্রাবকের হিমাক্ক বা কঠিন দ্রাবকের গলনাঙ্ক, এবং সংশ্লিষ্ট চাপ  $P_f^0$  হল বিশুদ্ধ দ্রাবকের কঠিন তরল সাম্যাবস্থার বাষ্পচাপ। এখন যে কোন দ্রাবের লঘু দ্রবণের আংশিক সাম্য বাষ্পচাপ প্রতিটি উষ্ণতাতেই বিশুদ্ধ দ্রাবকের সমরূপ (corresponding) বাষ্পচাপের থেকে কম হয়। সুতরাং লঘু দ্রবণের বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখ EF সর্বদা AB লেখের নীচ দিয়ে যায়। সুতরাং  $T_f'$  উষ্ণতায় অর্থাৎ 3.6 চিত্রের F বিন্দুতে দ্রবণের বাষ্পচাপ  $P_f$  ঐ উষ্ণতায় কঠিন বা তরলের দ্রাবকের বাষ্পচাপ  $P_f^0$  এর থেকে কম। সুতরাং  $T_f'$  উষ্ণতায় বিশুদ্ধ তরলের বা দ্রাবকের কঠিনীভবন হলেও ঐ উষ্ণতায় দ্রবণের কঠিনীভবন হয় না। উষ্ণতা আরো কমালে EF রেখা AC কে G বিন্দুতে ছেদ করে। সুতরাং G এর সংশ্লিষ্ট উষ্ণতা  $T_f'$  ই হল দ্রবণের হিমাক্ক এবং সমরূপ বাষ্পচাপ P হল দ্রবণের কঠিন তরল সাম্যাবস্থার বাষ্পচাপ। এখানে  $T_f$ ,  $T_f'$  এর চেয়ে কম। সুতরাং হিমাক্ক অবনমন  $\Delta T_f = T_f - T_f'$ । এখানে মনে রাখা দরকার G বিন্দুটি একটি বিশুদ্ধ কঠিন দ্রাবকের বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখের উপর আছে। অর্থাৎ এখানে ধরে নেওয়া হচ্ছে কঠিন অবস্থায় দ্রাবকটির কোন দ্রবণ হয় না। এখন আসুন, লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে রাউন্ট সূত্র ব্যবহার করে তাপগতিক পথে হিমাক্কের এই অবনমন  $\Delta T_f$  কিভাবে গাঢ়ত্বের সঙ্গে সম্পর্কযুক্ত তা বার করা যাক।

চিত্র 3.6 অনুযায়ী A ও G বিন্দুর বাষ্পচাপ যথাক্রমে  $P_f^0$  এবং  $P_f$  এবং তারা উভয়েই কঠিনের বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখ AC'র উপর অবস্থিত। সুতরাং সাম্যাবস্থার এই দুই বিন্দুতে ক্ল্যাপেরন ক্রসিয়াসের সমাকলিত সূত্র ব্যবহার করে পাই।

$$\ln p_1^{\circ} = \frac{L_S}{RT_f} + z' \text{ এবং } \ln P_S = - \frac{L_S}{RT_f} + z'$$

যেখানে  $L_S$  = মোলার উর্ধ্বপাতন তাপ বা উর্ধ্বপাতনের মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন।  $z'$  একটি সমাকলন ধ্রুবক।  $L_S$  উষ্ণতা পরিবর্তনের সাথে খুব অল্প পরিবর্তিত হয় বলে এখানে অল্প উষ্ণতার পরিবর্তনের জন্য দুই উষ্ণতা  $T_f$  ও  $T_f'$  তেই মোলার উর্ধ্বপাতন তাপ একই ধরা হয়েছে।

$$\therefore \ln \frac{P_S}{p_1^{\circ}} = - \frac{L_S}{R} \left( \frac{1}{T_f'} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{-L_S}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f T_f'} = \frac{-L_S}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f^2} \dots (19)$$

এখানে  $T_f$  ও  $T_f'$  এর মান খুব কাছাকাছি বলে  $T_f T_f' = T_f^2$  ধরা হয়েছে, আবার F ও G বিন্দুর বাষ্পচাপ  $P_1$  ও  $P_S$  এবং উভয়েই দ্রবণের বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখ DE উপর অবস্থিত। সুতরাং এই বিন্দু দুটিতেও ক্ল্যাপেরন ক্রসিয়ানের সমাকলিত সূত্র ব্যবহার করে পাই,

$$\ln p_1 = \frac{-L_v}{RT_f} + z_1 \text{ এবং } \ln P_S = \frac{-L_s}{RT_f} + z_1$$

যেখানে  $z_1$  = একটি ধ্রুবক এবং  $L_S$  = মোলার বাষ্পীভবনের তাপ বা বাষ্পীভবনে এনথ্যালপির পরিবর্তন। উষ্ণতার অল্প পরিবর্তন হেতু এখানেও দুই বিন্দুতে মোলার বাষ্পীভবনের তাপ একই ধরা হয়েছে।

$$\therefore \ln \frac{P_S}{p_1} = \frac{-L_v}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f'} \right) = \frac{-L_v}{R} \frac{T_f' - T_f}{T_f T_f'} = \frac{-L_v}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f^2} \dots (20)$$

(19 ও (20) সমীকরণ দুটি বিয়োগ করিয়া পাই

$$\ln \frac{P_1}{p_1^{\circ}} = \frac{-(L_s - L_v) \Delta T_f}{RT_f^2} = \frac{-L_r \Delta T_f}{RT_f^2}$$

যেখানে মোলার গলন তাপ  $L_r = L_s - L_v$

$$\therefore \ln \left( 1 - \frac{P_1^{\circ} - p_1}{P_1^{\circ}} \right) = \frac{-L_r \Delta T_f}{RT_f^2} \dots (21)$$

এখন  $\frac{P_1^{\circ} - p_1}{P_1^{\circ}}$  অর্থাৎ বাষ্পীভবনের আপেক্ষিক অবনমন লঘু দ্রবণে খুব ছোট হওয়ায় লগারিদম

অংশটিকে বর্ধিত করিয়া শুধুমাত্র প্রথম পদটি গ্রহণ করিলে পাওয়া যায় :

$$- \frac{P_1^{\circ} - p_1}{P_1^{\circ}} = \frac{-L_r \Delta T_f}{RT_f^2} \dots (22)$$

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

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

অবশ্যই মনে রাখা দরকার যে  $\Delta T_f = K_f m$  সমীকরণটি (সমীকরণ 24) যে কোন দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রেই সত্য। কিন্তু  $\Delta T_b = K_b m$  সমীকরণটি (সমীকরণ 18) কেবলমাত্র অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে সত্য।

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

3.24 সমীকরণ অনুসারে

$$\Delta T_f = K_f m = K_f \frac{n_2}{w_1} = K_f \frac{w_2}{w_1 M_2}$$

$$\therefore M_2 = \frac{K_f}{\Delta T_f} \frac{w_2}{w_1} \dots \dots \dots (26)$$

সুতরাং হিমাক্ষের অবনমন  $\Delta T_f$  মাপলে এবং  $w_1$  ও  $w_2$  জানা থাকলে সমীকরণ (26) ব্যবহার করে দ্রাবের মোলার ভর  $M_2$  পাওয়া যেতে পারে। এরজন্য প্রথমে একই দ্রাবকে জ্ঞাত দ্রাবের জানা গাঢ়ত্ব নিয়ে  $\Delta T_f$  বার করে সমীকরণ (24) অনুযায়ী  $K_f$  নির্ণয় করা হয়। অথবা (25) সমীকরণ থেকেও  $K_f$  বার করা যায়। এরপর সেই নির্দিষ্ট দ্রাবকের জানা  $K_f$  কে ব্যবহার করে সমীকরণ (26) এর সাহায্যে নতুন দ্রাবের অজ্ঞাত আণবিক গুরুত্ব বার করা হয়। এখানে উল্লেখযোগ্য যে স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন ও হিমাক্ষের অবনমনের ক্ষেত্রে যথাক্রমে  $K_b$  ও  $K_f$  এর সাহায্যে দ্রাবের মোলার ভর বা আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করা হয়। এই নির্ণয় দ্রাবকের মোলার ভর নিরপেক্ষ ভাবেই হয়। ফলে সংশ্লিষ্ট দ্রাবকের ক্ষেত্রে দ্রাবকের মোলার ভর যাই ধরা হোক না কেন, তার জন্য দ্রবণে দ্রাবের মোলালিটি কিংবা  $K_b$  বা  $K_f$  ও দ্রাবের মোলার ভরের কোন অনিশ্চয়তা ঘটে না। কিন্তু রাউল্ট সূত্র যথা  $\Delta p/p_1^0 = x_2$  সমীকরণ (সমীকরণ 3) থেকে দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করলে এবং দ্রাবকের কিছু অণু বাষ্পাবস্থায় সংশ্লিষ্ট হয়ে থাকলে নির্ণীত মোলার ভরের মধ্যে কিছু অনিশ্চয়তা থাকে। কারণ এই সমীকরণ থেকে দ্রাবের মোলার ভর নির্ণয় করতে দ্রাবকের মোলার ভর  $M_1$  কে এড়াবার কোন সুযোগ নেই—যা স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়ন বা হিমাক্ষের অবনমনের ক্ষেত্রে সম্ভব।

সারণী 2 তে কতকগুলি দ্রাবকের মোলাল অবনমন ধ্রুবক ( $K_f$ ) দেখান হয়েছে। সারণী 1 ও 2 তুলনা করলে দেখা যায় যে উভয় সারণীতে আছে এমন দ্রাবকগুলি যথা জল বেঞ্জিন ইত্যাদির ক্ষেত্রে  $K_f$  এর মান  $K_b$  এর তুলনায় বেশি। ফলে কোন নির্দিষ্ট মোলালিটির দ্রবণের ক্ষেত্রে  $\Delta T_f$  এর মান  $\Delta T_b$  এর তুলনায় বেশি হবে। সুতরাং হিমাক্ষের অবনমন ও স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন দুটি পদ্ধতিতেই দ্রাবকের আণবিক গুরুত্ব নির্ণয় করা গেলেও প্রথম পদ্ধতিতেই পরীক্ষাজাত আপেক্ষিক মোলার ভর নির্ণয়ে ভুলের পরিমাণ হবে কম।

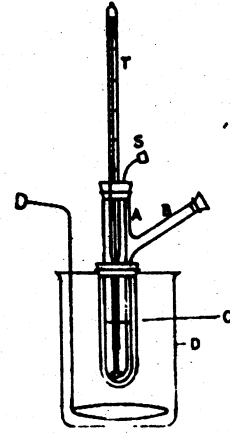
সারণী 2 কতক গুলি দ্রাবকের মোলাল অবনমন ধ্রুবক ( $K_f$ )

দ্রাবক	হিমাংক	$K_f /$ K Kg mol <sup>-1</sup>	দ্রাবক	হিমাংস	$K_f /$ K Kg mol <sup>-1</sup>
জল	273	1.85	সাইক্লোহেক্সেন	279.6	20.20
বেঞ্জিন	278.5	5.12	কর্পুর (ক্যামফর)	—	40.00
নাইট্রোবেঞ্জিন	278.6	6.90	অ্যাসিটিক অ্যাসিড	289.5	3.90
ন্যাপথলিন	353.2	7.0	পাইরিন ডাইব্রোমাইড	—	81.0

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

#### বেকম্যান পদ্ধতি (The Beckmann method)

এই পদ্ধতির যন্ত্রটি চিত্র 3.7b তে দেখান হয়েছে। A একটি পার্শ্বনল (B) যুক্ত বড় ব্যাসের কাচনল। এতে নির্দিষ্ট পরিমাণ কিছু দ্রাবক নেওয়া হয়। নলের মুখের ছিপি দিয়ে একটি বেকম্যান থার্মোমিটার (T) ও একটি আলোড়ক (Stirrer) S নলের মধ্যে ঢোকান থাকে। থার্মোমিটারের বাস্টি নলের তরলের মধ্যে ডুবে থাকে। A কে আরো বড় ব্যাসের একটি নল C এর মধ্যে রেখে সমস্ত যন্ত্রটিকে অতঃপর D পাত্রে রাখা হিমমিশ্রে আংশিক ডোবান হয়। A ও C এর মধ্যে বায়ু থাকে বলে A এর অতিশীতলীকরণ নিবারণিত হয়। হিমমিশ্রের উষ্ণতা সাধারণত বিশুদ্ধ দ্রাবকের হিমাঙ্কের থেকে 15K কম হয়। এই অবস্থায় A নলের দ্রাবকের উষ্ণতাকে দ্রাবকের হিমাঙ্কের থেকে 0.5K নীচ পর্যন্ত কমতে দেওয়া হয় অর্থাৎ দ্রাবককে অতিশীতল (Supercooled) করা হয়। কিছু তরল কঠিন হয়ে গেলে তাদেরকে হাতের গরমে পুনরায় তরলে পরিণত করা হয় ও অতিশীতল করা হয়। এরপর A সমেত C কে D এর মধ্যে রেখে S দিয়ে দ্রাবককে আলোড়িত করা হয়। এতে উষ্ণতা বেড়ে কঠিনীভবন শুরু হয় এবং কঠিনীভবনের সময়ে যে স্থির উষ্ণতা পাওয়া যায়, থার্মোমিটারের সাহায্যে তার পাঠ নেওয়া হয়। এই উষ্ণতা হল বিশুদ্ধ দ্রাবকের উষ্ণতা। এরপর A কে বাইরে এনে দ্রাবকে তরল করে B পার্শ্বনলের মধ্য দিয়ে ঐ তরলে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাব যোগ করা হয়। দ্রাব দ্রবীভূত হবার পর একইভাবে দ্রবণের হিমাঙ্ক মাপা হয়। দুটি হিমাঙ্কের পার্থক্যই হ'ল, হিমাঙ্ক অবনমনের পরিমাপ।



চিত্র 3.7

#### রাস্টের পদ্ধতি (Rast's method)

রাস্ট দ্রাবক হিসাবে কপূর, কপূর জাত বা ঐ ধরনের যৌগসমূহ ব্যবহার করেন। এই পদ্ধতিতে যে সব পদার্থের মোলাল অবনমন ধ্রুবকের মান খুব বেশি যেমন কপূর ( $K_f = 40 \text{ k kg mol}^{-1}$ ), বোর্নিয়ল (Borneol), হেঙ্গাক্রোরো ইথেন, টেট্রাব্রোমো মিথেন, কুইনোন (quinone) ইত্যাদিকে দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করা হয়। এইসব দ্রাবকে যে সকল দ্রাব দ্রবীভূত হয় যেমন কপূরে অ্যালকালয়ের কেবলমাত্র তাদেরই হিমাঙ্ক এই পদ্ধতিতে মাপা যায়। এই পদ্ধতিতে দ্রাবকগুলির  $K_f$  খুব বেশি হওয়ায় অনুদ্বায়ী

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

#### উদাহরণ 4.

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

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

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

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

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

যেহেতু জলের গলনাঙ্ক  $273.15$

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

$\therefore$  3.26 সমীকরণ ব্যবহার করে পাই

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

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

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

### আত্মসমীক্ষার প্রশ্ন

3) যখন কোন অনুদ্রায়ী দ্রাব কোন দ্রাবকে দ্রবীভূত করা হয়, হিমাক্ষের অবনমন, স্ফুটনাক্ষের উল্লয়নের তুলনায় বেশি হয় বাখ্যা করুন।

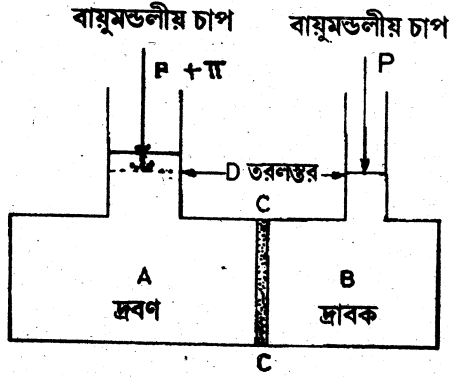
4) দ্রাবকটি কঠিন অবস্থাতেও অনুদ্রায়ী দ্রাবটিকে দ্রবীভূত করে থাকলে,

$$\Delta T_f = k_f m \text{ সূত্রটি খাটবে কি}$$

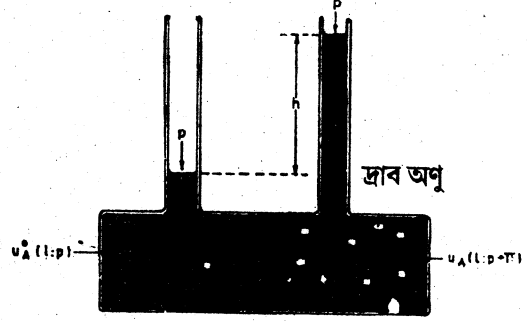
### 3.5 অসমোসিস ও অসমোটিক চাপ (Osmosis and osmotic pressure)

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

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



চিত্র 3.8 a



চিত্র 3.8 b

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

চিত্র 3.8 এ একটি চেম্বারের দুটি অংশ A এবং B আপ্রবেশ্য ঝিল্লী C দ্বারা পৃথকীকৃত হয়েছে। A অংশ একটি গতিযোগ্য (movable) পিস্টন p দ্বারা সংবদ্ধ। B একটি একমুখ খোলা অংশ। A ও B তে যথাক্রমে দ্রবণ ও বিশুদ্ধ দ্রাবক নিলে সাধারণ অবস্থায় দ্রাবক অসমোসিসের কারণে C এর মধ্য দিয়ে B থেকে A তে আসবে। এখন দ্রাবকের এই ব্যপণীর গতিকে ঠিক প্রতিহত করে সিস্টেমকে সাম্যাবস্থায় আনতে গেলে অর্থাৎ দুটি অংশের তরলদ্বয়কে একই তরলস্তর D তে আনতে গেলে P পিস্টনের ওপর কিছু অতিরিক্ত যান্ত্রিক (mechanical) চাপ  $\pi$  দেওয়া প্রয়োজন। দ্রবণের দিকে এই অতিরিক্ত যান্ত্রিক চাপ যা দ্রাবকের দ্রবণ অভিমুখে অতিরিক্ত ব্যাপন বা অসমোসিসকে ঠিক প্রতিহত করে সিস্টেমকে সাম্যাবস্থায় আনতে সাহায্য করে, তাকে অসমোটিক চাপ  $\pi$  বলে। সুতরাং অসমোটিক চাপের নিম্নলিখিত সংজ্ঞা দেওয়া যেতে পারে। “কোন দ্রবণকে আপ্রবেশ্য ঝিল্লীর দ্বারা দ্রাবক থেকে পৃথক করে রাখলে দ্রবণটির মধ্যে দ্রাবকের স্বতঃস্ফূর্ত অনুপ্রবেশ বন্ধ করে সিস্টেমটিকে সাম্যাবস্থায় রাখতে দ্রবণটির ওপরে যে অতিরিক্ত চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন, তাকেই বলে দ্রবণটির নির্দিষ্ট উষ্ণতায় অসমোটিক চাপ।” সাম্যাবস্থায় এলে দ্রবণ থেকে দ্রাবকে এবং দ্রাবক থেকে দ্রবণে অর্থাৎ দু’দিকেই দ্রাবকের ব্যপনের হার সমান হয়। অসমোটিক চাপের মান নানান রাশির ওপর নির্ভর করে যেমন তাপমাত্রা, গাঢ়ত্ব ইত্যাদি, কিন্তু ঝিল্লীর প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে না। সুতরাং যদিও আপ্রবেশ্য ঝিল্লীর উপস্থিতিতেই অসমোসিস হয়, এটা কিন্তু অসমোসিসের কারণ নয়। দুটি বিন্দুর মধ্যে ব্যাপন হয় ঐ দুই বিন্দুতে রাসায়নিক বিভব (chemical potential) এর পার্থক্যের কারণে। আবার রাসায়নিক বিভব নির্ভর করে গাঢ়ত্বের ওপর। সুতরাং বিশুদ্ধ দ্রাবক ও দ্রবণে (অথবা লঘু দ্রবণ ও গাঢ় দ্রবণে) দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব বা গাঢ়ত্বের পার্থক্যই হ’ল দ্রবণে অসমোটিক চাপের কারণ।

আমরা জানি লঘু দ্রবণে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব

$$L_1(\text{দ্রবণ}) = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 \dots\dots\dots(27)$$

আর যখন  $x_1 = 1$ ,



বিশুদ্ধ দ্রাবকে দ্রাবক (I) এর রাসায়নিক বিভব,

$$\mu_1(\text{দ্রাবক}) = \mu_1^\circ \dots\dots\dots(28)$$

যেখানে  $\mu_1^\circ$  = দ্রাবক এর প্রমাণ রাসায়নিক বিভব।

এখন সমীকরণ (27) ও (28) হইতে পাই

$$\mu_1^\circ(\text{দ্রবণ}) = \mu_1^\circ(\text{দ্রাবক}) + RT \ln x_1 \dots\dots\dots(29)$$

এখন  $X_1$  ভগ্নাংশ হওয়ায় সমীকরণ (29) হতে আমরা বুঝতে পারি

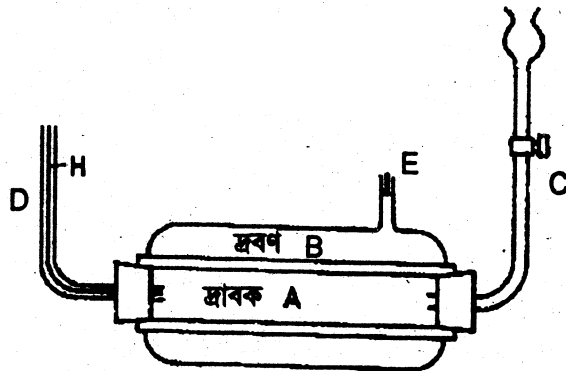
$$\mu_1(\text{দ্রবণ}) < \mu_1^\circ(\text{দ্রাবক})$$

এখন তাপমাত্রা অধিকারে আমরা দেখেছি রাসায়নিক বিভব মুক্ত হওয়ার বা বর্হিগমনের প্রবণতা (escaping tendency) কে প্রকাশ করে। যার  $\mu$  বেশি তার এই প্রবণতা বেশি। এখানে দ্রবণের তুলনায় বিশুদ্ধ দ্রাবকে দ্রাবকের  $\mu$  বেশি হওয়ায়, দ্রাবক অণু আপ্রবেশ্য বিল্লির মধ্য দিয়ে অধিক পরিমাণে দ্রাবক থেকে দ্রবণের দিকে ধাবিত হয়। দ্রবণের দিকের অসমোটিক চাপ দ্রাবকের এই ব্যান গতিক ঠিক প্রতিহত করে। সুতরাং অসমোটিক চাপকে তাপগতিক অনুসারে বলা যায় এটা দ্রবণের ওপর প্রযুক্ত এমন একটি অতিরিক্ত যান্ত্রিক চাপ যার প্রয়োগে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব বিশুদ্ধ দ্রাবক ও দ্রবণে একই হয়।

অসমোসিস জীবন্ত কোষেও (living cell) হয়। যদি একটি কোষকে তার ভেতরের রসের তুলনায় বেশি অসমোটিক চাপ সম্পন্ন কোন তরলে ডোবান হয়; জল আপ্রবেশ্য বিল্লির মধ্য দিয়ে কোষের বাইরে চলে আসে। তখন সাইটোপ্লাসম কুঁচকে (shrink) গিয়ে কোষের দেওয়াল থেকে বিচ্ছিন্ন হয়ে পড়ে। এই ঘটনাকে প্লাসমোলাইসিস (plasmolysis) বলে। একটি পদার্থের বিভিন্ন গাঢ়ত্বের দ্রবণ নিয়ে প্লাসমোলাইসিস ঘটাতে ঠিক অক্ষম এরূপ সর্বাপেক্ষা বেশি গাঢ়ত্বের দ্রবণটিকে চিহ্নিত করা হয়। এই দ্রবণের অসমোটিক চাপ কোষের আভ্যন্তরীণ রসের অসমোটিক চাপের সমান হয়। এইরূপ সম অসমোটিক চাপ সম্পন্ন দুটি দ্রবণের একটিকে অপরটির আইসোটোনিক (isotonic) বলে। যেমন রক্তের লোহিত কণা 0.91% জলীয় NaCl দ্রবণের সাথে আইসোটোনিক।

### 3.5.1 অসমোটিক চাপ মাপন (Measurement of Osmotic pressure)

বার্কলে এবং হার্টলের যন্ত্র



চিত্র 3.9

সাধারণভাবে বার্কলে-হার্টলে (Berkeley and Hartley) পদ্ধতিতেই অসমোটিক চাপ মাপা হয়। একটি চীনাটি নল (A) এর দেওয়ালে তড়িৎ বিশ্লেষণ পদ্ধতিতে কপার ফেরোসায়ানাইড অধঃক্ষিপ্ত করা হয়। এরপর এই নলটিকে গান-মেটালের তৈরী অপেক্ষাকৃত একটি বড় নল (B) এর মধ্যে সম অক্ষীয় (coaxially) ভাবে স্থাপন করা হয়। নলটিকে অনুভূমিকভাবে রেখে এর একমুখে খাড়াভাবে রাখা ফানেলের প্রান্তদেশ (C) ও অপরমুখে একইভাবে রাখা কৈশিক নল (D) এর শেষাংশ কর্কের মধ্য দিয়ে সংবদ্ধ করা হয়। বাইরের নল B- এর মধ্যে দ্রবণ নেওয়া হয় ও একটি পিস্টন এর সাহায্যে অসমোসিস বন্ধ করার জন্য চাপ দেওয়ার ব্যবস্থা ও চাপ মাপার যন্ত্র (gauge pressure) রাখা হয়। এরপর ফানেলের সাহায্যে নলের মধ্যে দ্রাবক ঢোকান হয়। ফলে দ্রাবকের স্তর কৈশিক নলের একটি নির্দিষ্ট উচ্চতা H তে পৌঁছায়। অসমোসিসের কারণে এই স্তর ক্রমশ নেমে যাবার উপক্রম হয়। এবার পিস্টনে চাপ দেওয়া হয় যাতে দ্রাবকের স্তর কৈশিক নলের H উচ্চতায় স্থির থাকে। এই অবস্থায় চাপ মাপক যন্ত্রে যে চাপ মাপা হয় তাহাই দ্রবণের অসমোটিক চাপ ( $\pi$ )। এই পদ্ধতির সুবিধা হ'ল যে এই পদ্ধতিতে খুব দ্রুত এবং দ্রবণের গাঢ়ত্বের প্রায় কোন পরিবর্তন না করেই অসমোটিক চাপ মাপা যায়।

নানান বৈজ্ঞানিক বিভিন্ন দ্রবণে বিভিন্ন গাঢ়ত্ব ও উষ্ণতায় অসমোটিক চাপের পরিমাপ করেন। নীচের সারণীতে 287k তে বিভিন্ন গাঢ়ত্বের জলীয় সুলফেজ দ্রবণের অসমোটিক চাপ দেওয়া হ'ল।

### সারণী 3

$10^2 \times C / \text{mol dm}^{-3}$	$10^{-5} \pi / \text{Pa}$	
	পরীক্ষা লব্ধ মান	হিসাবলব্ধ মান (তাত্ত্বিক মান)
5.88	1.34	1.39
8.09	2.00	1.91
11.90	2.75	2.80
18.00	4.04	4.23

সারণী 3 এর পরীক্ষালব্ধ ফল দেখায় যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় লঘু দ্রবণে অসমোটিক চাপ দ্রবণে দ্রাবকের গাঢ়ত্বের সঙ্গে সমানুপাতিক। এই ধরনের পরীক্ষালব্ধ ফলের পর্যালোচনা করে ভান্ট হফ (Van't Hoff, 1886) অসমোটিক চাপের সূত্রগুলি আবিষ্কার করেন।

### 3.5.2 অসমোটিক চাপের সূত্রাবলী (Laws of osmotic pressure)

1. প্রথম সূত্র : উষ্ণতা (T) স্থির থাকলে দ্রবণের অসমোটিক চাপ ( $\pi$ ) তার মোলার গাঢ়ত্ব (C) এর সমানুপাতিক অর্থাৎ  $\pi = K_1 C$ , যখন T ধ্রুবক। এখানে  $K_1$  একটি ধ্রুবক। যেহেতু দ্রবণের মোলার গাঢ়ত্ব ( $c \text{ mols dm}^{-3}$ ) দ্রবণের আয়তন ( $v \text{ dm}^3$ ) এর ব্যস্তানুপাতিক অর্থাৎ  $C \propto 1/v$  সুতরাং  $\pi \propto 1/v$  অথবা  $\pi v = \text{ধ্রুবক}$ , যখন T ধ্রুবক। এই সূত্রটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে বয়েল সূত্রের অনুরূপ।

ii) দ্বিতীয় সূত্র : নির্দিষ্ট গাঢ়ত্ব (C) এর দ্রবণের অসমোটিক চাপ ( $\pi$ ) কেলভিন স্কেলের

উষ্ণতা (T) এর সাথে সমানুপাতিক। অর্থাৎ  $\pi \propto T$  যখন C ধ্রুবক।

এই সূত্রটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে চার্লস সূত্রের অনুরূপ।

iii) তৃতীয় সূত্র : একই আয়তনের দ্রবণে বিভিন্ন দ্রাব (x, y, z.....ইত্যাদি) একই মোল পরিমাণে আলাদা আলাদাভাবে দ্রবীভূত থাকলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দ্রবণগুলির অসমোটিক চাপ একই হবে। অর্থাৎ মোলার গাঢ়ত্ব ও উষ্ণতা স্থির থাকলে  $\pi_x = \pi_y = \pi_z = \dots$  যেখানে x,y,z .. বিভিন্ন দ্রাবকে নির্দেশ করে। এই সূত্রটিকে এভাবেও বলা যায় যে দ্রবণের স্থির আয়তন (v) ও উষ্ণতায় (T) অসমোটিক চাপ দ্রাবের মোল সংখ্যা (n)র সঙ্গে সমানুপাতিক অর্থাৎ  $\pi \propto n$  যখন V ও T ধ্রুবক।

এই সূত্রটি আদর্শ গ্যাসের ক্ষেত্রে অ্যাভোগ্যাড্রো সূত্রের অনুরূপ।

### অনুসিদ্ধান্ত

ভ্যান্ট হফের (i), (ii) ও (iii) নম্বর সূত্রগুলিকে যুক্ত করিয়া পাই,

$$\pi \propto \frac{nT}{V}$$

যখন n, T এবং P সকলেই সচল (variable) রাশি। অথবা  $\pi v = nKT \dots\dots\dots(30)$

যেখানে K একটি ধ্রুবক।

এখন জ্ঞাত n, v, T তে যখন  $\pi$  পরীক্ষার সাহায্যে নির্ণয় করা হয় এবং সমীকরণ (30) তে বসান হয়; তখন K এর মান পাওয়া যায়  $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  অর্থাৎ K ও আদর্শ গ্যাস ধ্রুবক R একই।

$\therefore$  সমীকরণ (30) কে লেখা যায়

$$\pi v = nRT \text{ বা } \pi = \frac{n}{v} RT \text{ অথবা } \pi = CRT \dots\dots\dots(31)$$

যেখানে মোলার গাঢ়ত্ব,  $C = \frac{n}{v}$

উপরোক্ত তিনটি সূত্রে একত্র করে প্রাপ্ত সমীকরণ (31) কে ব্যাখ্যা করে ভ্যান্ট হফ বললেন : কোন দ্রাব পদার্থের দ্রবণের অসমোটিক চাপ হল ঐ দ্রাবকে গ্যাসীয় অবস্থায় দ্রবণের আয়তনে ও উষ্ণতায় রাখলে যে গ্যাস চাপ হবে তার সঙ্গে সমান। একে সাধারণত ভ্যান্ট হফের অসমোটিক চাপের সূত্র বলে।

এখন  $W_2$  ভর পরিমাণ অনুঘায়ী দ্রাব V আয়তন দ্রবণে দ্রবীভূত হলে এবং দ্রাবের ভর  $M_2$  হলে, এখানে

$$n = \frac{W_2}{M_2}$$

$$\therefore \pi = \frac{W_2}{M_2 V} RT \dots\dots\dots(32)$$

সুতরাং  $W_2$ ,  $M_2$ , V ও T জানা থাকলে সমীকরণ (32) ব্যবহার করে  $\pi$  হিসাব করা সম্ভব। পরীক্ষালব্ধ  $\pi$  এর সাথে তুলনা করতে এই রকমই এক হিসাব লব্ধ ফল সারণী 3 তে দেখান হয়েছে

**উদাহরণ 4.** 25kg স্ক্রোলজ ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 2.00 m<sup>3</sup> দ্রবণে দ্রবীভূত থাকলে 300K উষ্ণতায় দ্রবণের অসমোটিক চাপ কত ?

**সমাধান**

দ্রাবের ভর,  $W_2 = 25\text{kg}$ .

দ্রাবের মোলার ভর,  $M_2 = 0.342 \text{ kg mol}^{-1}$

দ্রবণের আয়তন  $V = 2.00 \text{ m}^3$ , উষ্ণতা  $T = 300\text{k}$ .

সমীকরণ 3.32 ব্যবহার করে পাই,

$$\begin{aligned} \text{অসমোটিক চাপ, } \Pi &= \frac{W_2}{M_2 V} RT = \frac{25\text{kg}}{0.342\text{kg mol}^{-1} \times 2.00\text{m}^3} \times (8.314\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}) (300) \\ &= 0.9125 \times 10^5 \text{Jm}^{-3} = 0.9125 \times 10^5 \text{Nm}^{-2} = 0.9125 \times 10^5 \text{Pascal}. \end{aligned}$$

### 3.5.3: ভ্যান্ট হফ সূত্রাবলীর তাপগতিক উপপাদন (Thermodynamic derivation of the Van't Hoff's laws)

মনে করা যাক একটি দ্রবণ A একটি বিশুদ্ধ দ্রাবক B থেকে আপ্রবেশ্য বিদ্রী M দ্বারা পৃথকীকৃত। দ্রবণে দ্রাবকের গাঢ়ত্ব  $X_1$  মোল ভগ্নাংশ এবং দ্রাবকের গাঢ়ত্ব  $X_2$  মোল ভগ্নাংশ। অর্থাৎ  $X_1 + X_2 = 1$ । পরীক্ষার সময়ের উষ্ণতা T একটি ধ্রুবক। মনে করা যাক দ্রব্য ও দ্রাবকের ওপর প্রারম্ভিক চাপ  $P_0$ । এখন ধরুন  $\mu_1^0 = P_0$  চাপে বিশুদ্ধ দ্রাবক x- এ দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব এবং  $\mu_1 = P_0$  চাপে দ্রবণে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব। আমরা জানি আদর্শ দ্রবণে বা লঘু দ্রবণে  $\mu_1$  ও  $\mu_1^0$  এর মধ্যকার সম্পর্ক হল :  $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1$  .....(27) এই সমীকরণ থেকে বোঝা যায়  $\mu_1 < \mu_1^0$  কারণ  $X_1$  একটি ভগ্নাংশ প্রকৃতপক্ষে দ্রবণে দ্রাবকের এলোমেলো (random) বন্টন (distribution) এর জন্য অর্থাৎ এনট্রপির কারণে  $\mu_1, \mu_1^0$  এর থেকে কম হয়। এখন অসমোসিসকে বন্ধ করে সিস্টেমটিকে সাম্যাবস্থায় আনতে দ্রবণের দিকে, মনে করা যাক P চাপ দেওয়ার প্রয়োজন হ'ল। এর ফলে P চাপে দ্রবণে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভব  $\mu_1(s)$  হলে, সাম্যাবস্থার নিয়মানুসারে  $\mu_1(s) = \mu_1^0$  .....(33) এখন অসমোটিক চাপের সংজ্ঞানুসারে

দ্রবণের দিকে অতিরিক্ত চাপ =  $P - P_0 =$  অসমোটিক চাপ,  $\Pi$  এখন নির্দিষ্ট তাপমাত্রায় অতিরিক্ত চাপের ফলে দ্রাবকের রাসায়নিক বিভবের মান  $\mu_1$  থেকে  $\mu_1(s)$  হয়েছে। সুতরাং

$$\mu_1(s) = \mu_1 + \int_{P_0}^P \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp \text{ .....(34)}$$

এখন দ্রাবকের মোলার আয়তন  $V_1$  হলে তাপগতিক নিয়মানুযায়ী আমরা জানি  $\bar{v}_1 = \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T$  .....(35)

সুতরাং (34) ও (35) সমীকরণ দুটি থেকে পাই,

$$\begin{aligned}\mu_1(s) &= \mu_1 + \int_{p_0}^p \bar{v}_1 dp \\ &= \mu_1 + v_1^L (p - p_0) = \mu_1 + \pi v_1 \dots \dots \dots (36) \quad [ \because \text{তরল অপ্রেসনযোগ্য বলে এখানে} \\ &V_1 \text{ একটি ধ্রুবক অর্থাৎ চাপের সাথে এর কোন পরিবর্তন হয় না। সুতরাং } V_1 \text{ কে চিহ্নের বাইরে আনা} \\ &\text{সম্ভব।} ]\end{aligned}$$

সমীকরণ (36) কে (27) এর সাথে যুক্ত করে পাই,

$$\mu_{1(s)} = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 + \pi V_1$$

কিন্তু সমীকরণ (33) অনুযায়ী  $\mu_{1(s)} = \mu_1^\circ$

$$\therefore \mu_1^\circ = \mu_1^\circ + RT \ln x_1 + \pi V_1$$

$$\text{অথবা } \pi = -\frac{RT}{V_1} \ln x_1 = -\frac{RT}{V_1} \ln (1 - x_2)$$

এখন  $X_2$  খুব ছোট বলে আমরা লিখতে পারি

$$\ln (1 - X_2) = -X_2 - \frac{X_2^2}{2} - \frac{X_2^3}{3} \dots \dots \dots \approx -X_2$$

$$\therefore \pi = \frac{-RT}{V_1} (-X_2) = \frac{RT}{V_1} X_2 \dots \dots \dots (37)$$

$$\text{অথবা } \pi = \frac{RT}{V_1} \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{RT}{V_1} \frac{n_2}{n_1} \quad [ \because \text{দ্রবণ খুব লঘু বলিয়া } n_1 + n_2 \approx n_1 ]$$

$$= RT \frac{n_2}{v} \dots \dots \dots (38)$$

যেখানে  $v$  = দ্রাবকের সমগ্র আয়তন = দ্রবণের সমগ্র আয়তন এবং  $n_1$  ও  $n_2$  হল যথাক্রমে দ্রাবক ও দ্রবণের দ্রবণে উপস্থিত মোলসংখ্যা,

$$\therefore \text{দ্রবণে দ্রাবকের মোলার গাঢ়ত্ব } C = n_2/v$$

$$\therefore \pi = CRT \dots \dots \dots (38)$$

প্রমাণিত।

### 3.5.4 বিভিন্ন কলিগেটিভ ধর্মের মধ্যে পারস্পরিক সম্পর্ক

রাউন্টের সূত্রানুযায়ী; অনুদ্বায়ী দ্রাবের উপস্থিতিতে দ্রাবকের বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন,

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2$$

$$\text{আবার স্কুটনাংকের উন্নয়ন } \Delta T_b = \frac{RT_b^2}{L_v} x_2 \text{ অথবা } \frac{L_v \Delta T_b}{RT_b^2} = x_2$$

$$\text{একইভাবে } x_2 = \frac{L_f \Delta T_f}{RT_f^2}$$

$$\text{আবার অসমোসিসের সূত্রাবলী থেকে } \frac{\pi \bar{v}}{RT} = x_2 = \frac{\pi M_1}{PRT}$$

∴ সবগুলিকে মিলিয়ে পাই

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{L_v}{RT_b^2} \Delta T_b = \frac{L_f}{RT_f^2} \Delta T_f = \frac{\pi \bar{v}}{RT} = \frac{\pi M_1}{PRT} \dots\dots\dots(39)$$

এই সম্পর্কগুলি থেকে একটি কলিগেটিভ ধর্ম সম্পর্কে জানা থাকলে, অন্যটার সম্বন্ধেও কিছুটা ধ্যান ধারণা করা সম্ভব।

#### আন্তরসমীক্ষার প্রশ্নাবলী

5)  $1.3 \times 10^{-3} \text{kg}$  কোন জৈব পদার্থ  $0.1 \text{kg}$  ইথারে (আনবিক গুরুত্ব = 74.08) দ্রবীভূত হলে দ্রবণের বাষ্পচাপ হয়  $5.4662 \times 10^4 \text{ Pascal}$ .  $293 \text{K}$  উষ্ণতায় ইথারের বাষ্পচাপ  $5.8028 \times 10^4 \text{ Pascal}$  হলে জৈব পদার্থটির আণবিক গুরুত্ব কত? দ্রবণটির মোল্যালিটিও নির্ণয় করুন।

6)  $0.050 \text{kg}$  জলে ও  $3.345 \times 10^{-3} \text{kg}$  ক্যালসিয়াম নাইট্রেটের দ্রবণের বাষ্পচাপ  $373 \text{K}$  উষ্ণতায়  $9.9578 \times 10^4 \text{ Pascal}$  হলে দ্রবণে লবণটির শতকরা বিয়োজন কত?

### 3.6 : দ্রবণের অস্বাভাবিক আচরণ (abnormal behaviour of solutions)

লঘু দ্রবণের সূত্রগুলির ভিত্তি হল রাউন্ট সূত্র। আবার রাউন্ট সূত্রের ভিত্তি হল আদর্শ দ্রবণের প্রকৃতি। সুতরাং দ্রবণ আদর্শ না হলে অর্থাৎ দ্রাবক ও দ্রাব অনুদের মধ্যে পার্থক্য সৃষ্টি করী খুব বেশি আকর্ষণ বিকর্ষণ বল ক্রিয়াশীল হলে দ্রবণ কলিগেটিভ ধর্মগুলি ঠিক ঠিক মেনে চলে না। তখন দ্রবণের অস্বাভাবিক আচরণ দেখা দেয়। যেহেতু আন্তরাণবিক আকর্ষণগুলির মধ্যে বেশির ভাগই আন্তরাণবিক দূরত্বের সাথে খুবই সংবেদনশীল, তাই বেশী গাঢ়ত্বের দ্রবণে যেখানে দ্রাবঅণুগুলির পারস্পরিক দূরত্ব কম, সেখানেই এই অস্বাভাবিক আচরণ বেশি দেখা যায়। এছাড়া দ্রাব উদ্বায়ী হলেও দ্রবণের অস্বাভাবিক

আচরণ দেখা যায়। যেমন জলে দ্রবীভূত ইথানল। এক্ষেত্রে বাষ্পচাপের আপেক্ষিক বৃদ্ধি ঘটে এবং স্ফুটনাঙ্কের অবনমন হয়। প্রথম (একক 1) অধ্যায়ে আমরা এদের কথা পড়েছি।

এছাড়াও অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণেও কিছু কিছু সময় অস্বাভাবিক আচরণ দেখা যায়। যেখানে দ্রাব অণুর সংগুণন বা বিয়োজন হয়। ভ্যান্ট হফ গুণক (Van't Hoff factor) এর সাহায্যে এই আচরণ ব্যাখ্যা করা যায়।

### ভ্যান্ট হফ গুণক (Van't Hoff factor)

কলিগেটিভ ধর্ম নির্ভর করে নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে উপস্থিত দ্রাব অণুর সংখ্যার উপর। তাই দ্রাব অণুর সংগুণন (association) বা বিয়োজন (dissociation) হলে অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণেও অস্বাভাবিক আচরণ দেখা দেবে।

সংগুণনের ক্ষেত্রে দ্রবণে প্রকৃত অণুর সংখ্যা কমে। সুতরাং, কলিগেটিভ ধর্মের পরীক্ষালব্ধ মান দ্রাবের অণুকে অসংগুণিত ধরে হিসাব করা মানের তুলনায় কম হয়। সংগুণনের ফলে একাধিক অণু যুক্ত হয়ে একাধিক অণুর একটি বহুগুণিত বা ক্লাস্টার তৈরী করে। সেজন্য পরীক্ষালব্ধ কলিগেটিভ ধর্মের মান থেকে হিসাব করা আপেক্ষিক মোলার ভর দ্রাবের প্রকৃত মোলার ভরের থেকে বেশী হয়।

বিয়োজনের ক্ষেত্রে দ্রবণে কার্যকরী কণার সংখ্যা বাড়ে। সুতরাং পরীক্ষালব্ধ সংখ্যিক (কলিগেটিভ) ধর্ম দ্রাবের অণুকে অবিয়োজিত ধরে হিসাব করা মানের তুলনায় বেশী হয়। দ্রাবের পরীক্ষালব্ধ মোলার ভর তাই প্রকৃত মোলার ভরের তুলনায় কম হয়। ভ্যান্ট হফ পরীক্ষালব্ধ ও তাত্ত্বিক (theoretical) মানের পার্থক্য বোঝাতে একটি গুণক /factor ব্যবহার করেন যা বর্তমানে ভ্যান্ট হফ গুণক (i) নামে পরিচিত। অর্থাৎ ভ্যান্ট হফ গুণক হল

$$i = \frac{\text{কলিগেটিভ ধর্মের পরীক্ষালব্ধ মান}}{\text{কলিগেটিভ ধর্মের তাত্ত্বিক মান}} \dots\dots\dots(40)$$

$$\text{অর্থাৎ } i = \frac{\pi_{\text{পরীক্ষালব্ধ}}}{\pi_{\text{তাত্ত্বিক}}} = \frac{(\Delta T_p)_{\text{পরীক্ষালব্ধ}}}{(\Delta T_p)_{\text{তাত্ত্বিক}}} = \frac{(\Delta T_p)_{\text{পরীক্ষালব্ধ}}}{(\Delta T_p)_{\text{তাত্ত্বিক}}} = \frac{(\Delta p)_{\text{পরীক্ষালব্ধ}}}{(\Delta p)_{\text{তাত্ত্বিক}}} \dots\dots\dots(41)$$

এখানে তাত্ত্বিক মান বলতে সংগুণন বা বিয়োজন না ধরে অর্থাৎ দ্রাবের বৈশ্লেষিক সমগ্র গাঢ়ত্ব ধরে কলিগেটিভ ধর্মের হিসাব করা মানকে বোঝাচ্ছে।

যেহেতু কলিগেটিভ ধর্ম দ্রাবের আপেক্ষিক মোলার ভরের সঙ্গে ব্যস্তানুপাতে পরিবর্তিত হয়, আমরা সমীকরণ 40 থেকে লিখতে পারি :

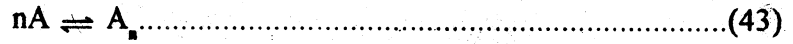
$$i = \frac{\text{তাত্ত্বিক মোলার ভর}}{\text{পরীক্ষালব্ধ মোলার ভর}} \dots\dots\dots(42)$$

এবার দেখা যাক ভ্যান্ট হফ গুণক i কি করে দ্রাবের সংগুণনের একাংশ মাত্রা বা সংগুণক গুণাক

(x)ও বিয়োজনের একাংশ মাত্রা বা বিয়োজন গুণক ( $\alpha$ ) হিসাব করতে সাহায্য করে।

সংগুণন মাত্রার গুণক (degree of association) এর হিসাব

প্রতি মোলসংখ্যার যত অংশ সংগুণিত হয়ে বড় অণু তৈরী করে; তাকে সংগুণক গুণক বলে। মনে করা যাক দ্রাব A এর 1 মোল দ্রাবকের কোন নির্দিষ্ট ভরে দ্রবীভূত হয়েছে। যদি n সংখ্যক A অণু সংগুণিত হয়ে  $A_n$  গঠন করে, তবে উক্ত রাসায়নিক সাম্যাবস্থা (chemical equilibrium) কে নিম্নলিখিত ভাবে উপস্থাপিত করা যায়।



এখন সংগুণক গুণক x হলে সাম্যাবস্থায় দ্রবণে অগুণিত সরল অণুর মোল সংখ্যা =  $1 - x$  এবং সংগুণিত  $A_n$  অণুর মোল সংখ্যা =  $x/n$

∴ দ্রাব অণুর কার্যকরী বা প্রকৃত মোলসংখ্যা =  $1 - x + x/n$

এখন সহজেই অনুমান করা যায় যে পরীক্ষালব্ধ কলিগেটিভ ধর্ম, দ্রাব অণুর কার্যকরী বা প্রকৃত মোলসংখ্যার সঙ্গে সমানুপাতিক হবে। কিন্তু এক্ষেত্রে কলিগেটিভ ধর্মের তাত্ত্বিক মান হবে A এর বৈশ্লেষিক (analytical) মোলসংখ্যা অর্থাৎ 1 এর সমানুপাতিক। কাজেই (40) ও (42) সমীকরণ দুয় ফেঁকে আমরা পাই,

$$i = \frac{\text{তাত্ত্বিক মোলার ভর}}{\text{পরীক্ষালব্ধ মোলার ভর}} = \frac{\text{পরীক্ষালব্ধ কলিগেটিভ ধর্ম}}{\text{তাত্ত্বিক কলিগেটিভ ধর্ম}} = 1 - x + \frac{x}{n} \dots\dots\dots(44)$$

সুতরাং n ও i জানা থাকলে x কে নির্ণয় করা যাবে। যেমন দ্রাবের তাত্ত্বিক মোলার ভর অর্থাৎ সরল অণুর প্রকৃত ভর  $M_0$  হ'লে এবং দ্রাবের কিছুটা সংগুণিত হওয়ার ফলে দ্রাবের পরীক্ষালব্ধ মোলার ভর M হ'লে

$$i = \frac{M_0}{M} = 1 - x + \frac{x}{n} \quad \text{অর্থাৎ} \quad x - \frac{x}{n} = 1 - \frac{M_0}{M} = \frac{M - M_0}{M}$$

$$\text{অথবা} \quad x \left( \frac{n-1}{n} \right) = \frac{M - M_0}{M} \quad \text{অথবা} \quad x = \frac{n(M - M_0)}{M(n-1)} \dots\dots\dots(45)$$

সংগুণন সাধারণতঃ ঘটে অ-হাইড্রজিলীয় দ্রাবকে। অ্যাসিটিক অ্যাসিড, বেনজোয়িক অ্যাসিড প্রভৃতি দ্রাব বেঞ্জিন, টলুইন ইত্যাদি দ্রাবকে প্রায় সম্পূর্ণ পরিমাণে দ্বিগুণিত অণু বা ডাইমার (dimer) হিসাবে অবস্থান করে, যদিও এরা জলীয় দ্রবণে সরল অণু হিসাবেই থাকে। দ্রাবকগুলির সরল এক-অণু বা মনোমার (monomer) ও দ্বিগুণিত অণু বা ডাইমার (dimer) এর প্রতি বিভিন্ন ধরনের আকর্ষণ বল ভিন্ন মাত্রায় ক্রিয়ার ফলে কোন দ্রবণে দ্রাবের সংগুণন হয়, কোন দ্রবণে হয় না।

গাঢ় দ্রবণে দ্রাব অণুগুলি পরস্পরের বেশি কাছাকাছি আসে বলে ঐ দ্রবণে সংগুণনের মাত্রা বাড়ে। আবার গাঢ় দ্রবণে সংগুণন বিয়োজন না হলেও অনাদর্শ প্রকৃতি বাড়ে। সুতরাং গাঢ় দ্রবণে দ্রবণের অস্বাভাবিক আচরণ উভয় কারণেই হতে পারে। উদাহরণ স্বরূপ বেঞ্জিনে নাইট্রোবেঞ্জিন (মোলার ভর =



0.123kg) দ্রবণের অসমোটিক চাপ নির্ণয় করে তার থেকে প্রাপ্ত অর্থাৎ পরীক্ষালব্ধ মোলার ভর দেখা যায় দ্রবণের গাঢ়ত্ব বাড়ার সঙ্গে বাড়ে। অথচ অন্যান্য পর্যবেক্ষণ থেকে দেখা যায় বেঞ্জিনে নাইট্রোবেঞ্জিনের কোন সংশ্লিষ্ট হয় না। সুতরাং প্রকৃত মান থেকে পরীক্ষালব্ধ মানের এই পার্থক্যের কারণ দ্রবণের অনাদর্শ ব্যবহার — যা গাঢ়ত্ব বাড়ার সঙ্গে বাড়ে।

**উদাহরণ 5.**  $5.28 \times 10^{-3}$  kg অ্যাসিটিক অ্যাসিডকে 0.160kg বেঞ্জিনে দ্রবীভূত করে দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক দেখা গেল 0.72K বেড়ে গেছে। অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণে দ্বিগুণিতক অণু বা ডাইমার তৈরী করে ধরে নিয়ে ভ্যান্ট হফ গুণক এবং সংশ্লিষ্ট গুণক বার করুন। বেঞ্জিনের  $K_f$  দেওয়া আছে  $2.53 \text{ K kg mol}^{-1}$

**সমাধান** অ্যাসিটিক অ্যাসিডের তাত্ত্বিক বা প্রকৃত মোলার ভর =  $0.060 \text{ kg mol}^{-1}$

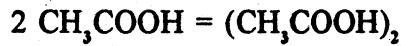
সমীকরণ 26 ব্যবহার করে পাই, অ্যাসিটিক অ্যাসিডের পরীক্ষালব্ধ মোলার ভর,

$$(M_2)_{\text{পরীক্ষালব্ধ}} = \frac{K_f}{\Delta T_f} \frac{W_2}{W_1}$$

$$\text{অথবা } (M_2)_{\text{পরীক্ষালব্ধ}} = \frac{2.53 \text{ K kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{0.72 \text{ K}} \times \frac{5.28 \times 10^{-3} \text{ kg}}{0.160 \text{ kg}} = 0.116 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$\therefore \text{ভ্যান্ট হফ গুণক } i = \frac{(M_2)_{\text{তাত্ত্বিক}}}{(M_2)_{\text{পরীক্ষালব্ধ}}} = \frac{0.060 \text{ kg mol}^{-1}}{0.116 \text{ kg mol}^{-1}} = 0.517$$

যেহেতু অ্যাসিটিক অ্যাসিড বেঞ্জিনে দ্বিগুণিতক অণু তৈরী করে, আমরা ঐ সাম্যাবস্থাকে এভাবে লিখতে পারি যে,



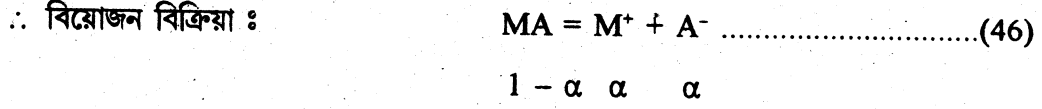
এখন সংশ্লিষ্ট গুণক  $x$  হলে সাম্যাবস্থায় 1 মোল অ্যাসিটিক অ্যাসিড থেকে মাত্র  $1-x$  মোল অ্যাসিটিক অ্যাসিড অশ্লিষ্ট থাকবে এবং  $x/2$  মোল দ্বিগুণিতক অণু অর্থাৎ  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  তৈরী হবে। সুতরাং দ্রবণে কার্যকরী বা প্রকৃত মোলের মোট সংখ্যা  $1-x+x/2 = 1-x/2$

$$\therefore \text{সমীকরণ 44' অনুযায়ী, } i = \frac{1-x/2}{1}$$

$$\text{অথবা } x/2 = 1-i = 1-0.517 = 0.483$$

$\therefore x = 0.966$  অর্থাৎ অ্যাসিটিক অ্যাসিড ঐ গাঢ়ত্বে 96.6% সংশ্লিষ্ট হয়েছে। দ্রবণে আণবিক বিয়োজন (molecular dissociation in solution) ও বিয়োজন মাত্রার গুণকের হিসাব (calculation of degree of dissociation) প্রতি মোলের যত অংশ বিয়োজিত হয়ে অপেক্ষাকৃত ছোট কণা যথা দ্বায়নের সৃষ্টি করে, তাকে বিয়োজন মাত্রার গুণক বলে। এখন মনে করা যাক তড়িৎ বিশ্লেষণ পদার্থ MA

তার দ্রবণে কিছুটা বিয়োজিত হয়ে  $M^-$  ও  $A^-$  আয়ন তৈরী করে। মনে করুন  $\alpha$  হল এই বিয়োজনের বিয়োজন মাত্রার গুণাক্ষ।



এবং সাম্যাবস্থায় 1 মোল বৈশ্লেষিক MA এর জন্য বিভিন্ন উপাদানের মোলসংখ্যার পরিমাণ :

$$\therefore \text{সাম্যাবস্থায় কার্যকরী মোল সংখ্যা} = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

$$\therefore i = \frac{\text{তাত্ত্বিক মোলার ভর}}{\text{পরীক্ষালব্ধ মোলার ভর}} = \frac{\text{পরীক্ষালব্ধ কলিগেটিভ ধর্ম}}{\text{তাত্ত্বিক কলিগেটিভ ধর্ম}} = \frac{1 + \alpha}{1} \dots\dots\dots(46)$$

সুতরাং  $i$  জানা থাকলে  $\alpha$  এর মান জানা যাবে। জলীয় লঘু দ্রবণে NaCl, KCl, MgSO<sub>4</sub> ইত্যাদি শক্তিশালী তড়িৎ বিশ্লেষ পদার্থের জন্য পরীক্ষালব্ধ  $i = 2$

সুতরাং (47) সমীকরণ থেকে আমরা পাই,  $\alpha = 1$  অর্থাৎ এই তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থগুলি তাদের জলীয় দ্রবণে সম্পূর্ণভাবে বিয়োজিত হয়। আবার CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH ইত্যাদির জলীয় দ্রবণের ক্ষেত্রে  $1 < i < 2$ । সুতরাং এসবক্ষেত্রে  $0 < \alpha < 1$ , অর্থাৎ এই তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থগুলি জলে বিয়োজিত হয় কিন্তু সম্পূর্ণভাবে বিয়োজিত হয় না। এই ভাবে কলিগেটিভ ধর্মের এই পরীক্ষালব্ধ ফলগুলি আরাহেনীয়াস তত্ত্বকে সমর্থন করে।

সাধারণভাবে বলা যায় যখন C মোলার গাঢ়ত্বের দ্রবণে একটি অণু বিয়োজিত হয়ে n সংখ্যক আয়ন তৈরী করে এবং  $\alpha$  ঐ দ্রাবের বিয়োজন গুণাক্ষ হয়, তবে সাম্যাবস্থায়

$$\text{অবিয়োজিত অণুর গাঢ়ত্ব} = (1 - \alpha)C \text{ এবং}$$

$$\text{বিয়োজিত আয়নের গাঢ়ত্ব} = n \alpha c$$

$$\text{সুতরাং দ্রবণে দ্রাবের কার্যকরী গাঢ়ত্ব} = (1 - \alpha)c + n\alpha c = c[1+n-1\alpha]$$

সুতরাং দ্রবণের পরীক্ষালব্ধ অমমোটিক চাপ ( $\Pi_{\text{পরীক্ষালব্ধ}}$ ) হবে

$$\Pi_{\text{পরীক্ষালব্ধ}} = c[1+n-1\alpha] RT \dots\dots\dots(48)$$

কিন্তু সমীকরণ 41 থেকে পাই

$$\Pi_{\text{পরীক্ষালব্ধ}} = i \Pi_{\text{তাত্ত্বিক}} = iCRT \dots\dots\dots(49)$$

$$\therefore 48 \text{ ও } 49 \text{ সমীকরণদ্বয়কে তুলনা করে পাই } i = 1 + \frac{n-1}{n}\alpha \text{ অথবা } \alpha = \frac{i-1}{n-1} \dots\dots\dots(50)$$

### উদাহরণ -6

একটি অ-তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ (যার অণবিক গুরুত্ব 200) এর জলীয় দ্রবণ 0.1 (N) সোডিয়াম

ক্লোরাইড দ্রবণের সাথে আইসোটনিক। সোডিয়াম ক্লোরাইডের বিয়োজন-মাত্রা 0.1(N) দ্রবণে 80% হলে অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের গাঢ়ত্ব  $\text{kg dm}^{-3}$  এককে বার করুন।

সমাধান মনে করি অজ্ঞাত অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থটির গাঢ়ত্ব  $w \text{ kgdm}^{-3}$  এখন সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের অসমোটিক চাপ,  $\pi$

$$\begin{aligned} &= (1 + \alpha) CRT \\ &= (1 + \alpha) (0.1 \text{ mol dm}^{-3}) (R \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (TK) \\ &= (1 + 0.8) (0.1) RT \text{ Jdm}^{-3} = 0.18RT \text{ Jdm}^{-3} \end{aligned}$$

এখন অজ্ঞাত দ্রাবটির মোলার গাঢ়ত্ব  $C$  হলে

$$C = \frac{W \text{ kgdm}^{-3}}{0.200 \text{ kgmol}^{-1}} = \frac{W}{0.200} \text{ mol dm}^{-3}$$

$\therefore$  অজ্ঞাত দ্রাবের অসমোটিক চাপ =  $C \text{ mol dm}^{-3} (R \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (TK)$ .

$$= \frac{W}{0.2} RT \text{ Jdm}^{-3}$$

$$\text{দ্রবণ দুটি আইসোটনিক বলে, } 0.18 RT = \frac{W}{0.2} RT$$

$$\text{অথবা } W = 0.036$$

সুতরাং অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণের গাঢ়ত্ব  $0.036 \text{ kgdm}^{-3}$

উদাহরণ 7  $0.160 \text{ kg}$  জলে  $5.2 \times 10^{-3} \text{ kg}$  সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবীভূত করলে  $298 \text{ K}$  উষ্ণতায় দ্রবণের অসমোটিক চাপ দেখা গেল  $2.54 \times 10^6 \text{ pascal}$ , দ্রবণের ঘনত্ব  $1.03 \times 10^3$  হলে ভ্যান্ট হফ গুণক এবং বিয়োজন গুণক বার করুন।

$$\text{সমাধান দ্রবণের আয়তন} = \frac{0.16 \text{ kg} + 5.2 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1.03 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}} = 1.604 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

এখন 32 সমীকরণ থেকে তাত্ত্বিক অসমোটিক চাপ,  $\pi$  তাত্ত্বিক পাওয়া যেতে পারে,

$$\begin{aligned} \therefore \pi \text{ তাত্ত্বিক} &= \frac{w_2 RT}{M_2 v} = \frac{5.2 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 8.314 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{0.0585 \text{ kgmol}^{-1} \times 1.604 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \\ &= 1372996 \text{ Jm}^{-3}. \end{aligned}$$

$$\therefore \text{ভ্যান্ট হফ গুণক } i = \frac{\pi \text{ পরীক্ষার}}{\pi \text{ তাত্ত্বিক}} = \frac{2540000}{1372996} = 1.85$$

3.47 নম্বর সমীকরণ অনুযায়ী  $i = 1 + \alpha$

$$\therefore 1.85 = 1 + \alpha \text{ অথবা } \alpha = 0.85$$

সুতরাং বিয়োজন মাত্রার গুণক = 0.85

আত্মসমীক্ষার প্রস্তাবনা

(7) নীচের বক্তব্যগুলি সঠিক না বেঠিক বলুন :

i) অসংগুণিত বেং অবিয়োজিত দুটি দ্রাবের দুটি লঘু দ্রবণ একই উষ্ণতায় আইসোটোনিক হয়।

ii) ভ্যান্ট হফ গুণক  $i = \frac{(\Delta T_f)_{\text{পরিক্ষালক}}}{(\Delta T_f)_{\text{তাত্ত্বিক}}}$

iii) সমান গাঢ়ত্বের দুটি লঘু দ্রবণ সকল অবস্থাতেই আইসোটোনিক।

iv)  $\frac{\Delta p}{P_1^0}$  পরিক্ষালক =  $\frac{(\Delta T_b)_{\text{পরিক্ষালক}}}{(\Delta T_b)_{\text{তাত্ত্বিক}}} \times \left(\frac{\Delta p}{P_1^0}\right)$  তাত্ত্বিক

8) নীচের দ্রবণের কোনটির অসমোটিক চাপ বেশি? মানের ক্রমানুসারে সাজান।

i) 0.10M KCl অথবা 0.15M স্ক্রোজ দ্রবণ? কারণ কী?

ii) 0.01(M) NaCl, 0.01 (M) HCl, 0.01(M) CH<sub>3</sub>COOH,  
0.015(M) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.01 M গ্লুকোজ

### 3.7: সারাংশ (Summary)

অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের কলিগেটিভ বা সংখ্যিক ধর্ম-নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাব কণা (অণু বা আয়ন) সংখ্যার ওপর নির্ভর করে — তাদের প্রকৃতির ওপর করে না। লঘু দ্রবণের কলিগেটিভ ধর্মগুলি হল বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন, স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন, হিমাঙ্কের অবনমন ও অসমোটিক চাপ। দ্রবণ লঘু না হলেও অনুদ্বায়ী দ্রাবের ক্ষেত্রে এই সকল ধর্মগুলি দেখা যায়। কিন্তু তারা কলিগেটিভ বা সংখ্যিক অর্থাৎ দ্রাবের মোল ভগ্নাংশের সাথে ঠিক সমানুপাতিক হয় না। রাউন্টের সূত্র শুধু আদর্শ দ্রবণের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য হওয়ায় এই সূত্রানুসারে অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের আপেক্ষিক বাষ্পচাপের অবনমন দ্রাবের মোল ভগ্নাংশের সঙ্গে সমান। আবার অণুদ্বায়ী দ্রাবের উপস্থিতিতে দ্রবণের বাষ্পচাপের এই অবনমন হয় বলেই দ্রবণে স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন ও হিমাঙ্কের অবনমন হয়। এই উন্নয়ন বা অবনমন ঠিক সংখ্যিক হয় লঘু দ্রবণের ক্ষেত্রে অর্থাৎ যখন দ্রবণ আদর্শ দ্রবণের মতো ব্যবহার করে এবং রাউন্ট সূত্র মেনে চলে। যখন ভিন্ন গাঢ়ত্বের দুটি দ্রবণ আপ্রবেশ্য বিদ্যীর দ্বারা পৃথকীকৃত হয়, তখন দ্রাবক তার রাসায়নিক বিভব পার্থক্যের কারণে কম গাঢ়ত্বের দ্রবণ থেকে অধিকমাত্রায় বেশি গাঢ়ত্বের দ্রবণে অনুপ্রবেশ করে। এই ঘটনাকে অসমোসিস বলে। ভ্যান্ট হফ দেখান দ্রবণের অসমোটিক চাপ গাঢ়ত্ব ও তাপমাত্রার সাথে যে সমীকরণ দ্বারা সম্পর্কযুক্ত, আদর্শ গ্যাসের চাপও আদর্শ গ্যাসের গাঢ়ত্ব ও তাপমাত্রার সাথে অনুরূপভাবে সম্পর্কযুক্ত। যখন দুটি দ্রবণের অসমোটিক চাপ সমান হয়, তখন তাদের একটিকে

অপরটির আইসোটোনিক (isotonic) দ্রবণ বলে। যখন কোন দ্রাব দ্রবণে সংগণিত বা বিয়োজিত হয়, দ্রবণের কলিগেটিভ বা সংখ্যিক ধর্মের নিয়ম থেকে আপাতভাবে আলাদা অস্বাভাবিক ফল পাওয়া যায়। এই অস্বাভাবিক ব্যবহারকে বুঝতে ভ্যান্ট হফ, ভ্যান্ট হফ গুণক (i) এর অবতারণা করেন।

### 3.8 : সর্বশেষ প্রশ্নাবলি

- 1) কলিগেটিভ ধর্মের সংজ্ঞা দিন। তাদের চারটির নাম করুন।
- 2)  $\Delta T_b = K_b m$  সম্পর্কটি প্রতিপন্ন করুন।
- 3) মোলাল অবনমন ধ্রুবক কীভাবে কঠিনীভবনের এনথ্যালপি পরিবর্তনের সাথে সম্পর্কযুক্ত? তার একক কী?
- 4) নিম্নলিখিত জলীয় দ্রবণগুলিকে কলিগেটিভ ধর্মের মান অনুযায়ী ক্রমানুসারে সাজান।  
(i) 0.01M NaCl (ii) 0.01M সুক্রোজ (iii) 0.01M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (iv) 0.005M সোডিয়াম ফসফেট।

তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থগুলিকে সম্পূর্ণ বিয়োজিত ধরুন

- 5) জলের মোলাল অবনমন ধ্রুবক তার মোলাল উন্নয়ন ধ্রুবকের তুলনায় 3.63 গুণ হলে, যে দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক 373.40 K, তার হিমাঙ্ক কত? ধরে নিন বিশুদ্ধ জলের স্ফুটনাঙ্ক ও হিমাঙ্ক যথাক্রমে 373K ও 273K.
- 6) 0.0025kg সুক্রোজকে 0.50kg জলে দ্রবীভূত করলে দ্রবণটি কত উষ্ণতায় ফুটবে? দেওয়া আছে, জলের স্ফুটনাঙ্ক 373.15 K তে জলের বাষ্পীভবনে এনথ্যালপির পরিবর্তন 40.6 kJ mol<sup>-1</sup>
- 7) 0.43Kg পরিমাণ একটি মনোবেসিক অ্যাসিড HA (আণবিক গুরুত্ব = 60.032) 100 kg জলে দ্রবীভূত করে দেখা গেল দ্রবণটি 272.90 K তে কঠিনীভূত (freeze) হয়। ভ্যান্ট হফ গুণক এবং দ্রবণে দ্রাবের বিয়োজন গুণক বার করুন। দেওয়া আছে জলের মোলাল অবনমন ধ্রুবক K<sub>f</sub> = 1.85K kg mol<sup>-1</sup> এবং বিশুদ্ধ জলের হিমাঙ্ক = 273.15 K.

### 3.9 উত্তরমালা

আয়সমীকার ধর্ম

- 1) i) বেঠিক ii) সঠিক iii) বেঠিক iv) সঠিক
- 2) 12.3 বিভাগ দেখুন
- 3) যে কোন দ্রবকে K<sub>f</sub> এর মান K<sub>b</sub> এর তুলনায় বেশি হওয়ার কোন অনুদায়ী দ্রাবের নির্দিষ্ট

মোলালিটি (m)র লঘু দ্রবণে হিমাকের অবনমন, স্ফুটনাঙ্ক উন্নয়নের তুলনায় বেশি হবে।

4) না।

5) মনে করি জৈব পদার্থটির আণবিক গুরুত্ব  $M_2$

এখানে দ্রবণে দ্রাবের ভর,  $W_2 = 0.013 \text{ Kg}$ , দ্রবণে দ্রাবকের ভর  $W_1 = 0.1 \text{ Kg}$

293K উষ্ণতায় দ্রাবকের বাষ্পচাপ,  $P_1^0 = 5.8928 \times 10^4 \text{ Pa}$

293K উষ্ণতায় দ্রবণের বাষ্পচাপ  $P_1 = 5.4662 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

$$\therefore \text{রাউল্টের সূত্রানুযায়ী, } \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{w_2 / M_2}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}$$

যেখানে x মোল ভগ্নাংশ n মোলসংখ্যা ও M মোলার ভর বোঝায় এবং 1 ও 2 বলতে যথাক্রমে দ্রাবক ও দ্রাব বোঝায়।

$$\therefore \frac{5.8928 \times 10^4 \text{ Pa} - 5.4662 \times 10^4 \text{ Pa}}{5.8928 \times 10^4 \text{ Pa}} = \frac{0.013 \text{ Kg} / M_2 \text{ Kgmol}^{-1}}{\frac{0.10 \text{ Kg}}{0.0748 \text{ Kgmol}^{-1}} + \frac{.013 \text{ Kg}}{M_2 \text{ Kgmol}^{-1}}}$$

$$\text{অথবা } \frac{0.4266 \times 10^4 \text{ pa}}{5.8928 \times 10^4 \text{ Pa}} = \frac{0.013 / M_2}{1.3499 - 0.013 / M_2}$$

$$\text{অথবা } 0.0724 = \frac{0.013}{1.3499M_2 + 0.013}$$

$$\text{অথবা } 1.3499 M_2 + 0.013 = 0.1796$$

$$\text{অথবা } M_2 = \frac{0.1796 - 0.013}{1.3499} = 0.1234$$

সুতরাং জৈব পদার্থটির আণবিক গুরুত্ব = 123.4.

আবর 0.1 Kg ইথারে দ্রবীভূত আছে  $1.3 \times 10^{-2} \text{ Kg}$  জৈব পদার্থ অর্থাৎ  $\frac{0.013}{.1234} \text{ mol}$  জৈব পদার্থ

$$\therefore 1 \text{ Kg ইথারে দ্রবীভূত হয় } \frac{0.013}{.1234} \cdot \frac{1}{.1} \text{ mol} = 1.053 \text{ mol জৈব পদার্থ}$$

$\therefore$  দ্রবণে জৈব পদার্থটির মোলালিটি 1.053 m

6) 373K উষ্ণতায় বিশুদ্ধ জলের বাষ্পচাপ =  $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101325 \text{ Pa}$

আবার 373 K উষ্ণতায় ক্যালসিয়াম নাইট্রেট দ্রবণের বাষ্পচাপ  $P_1 = 9.9578 \times 10^4 \text{ Pa} = 99578 \text{ Pa}$

$$\therefore \text{পরীক্ষালব্ধ বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন, } \left( \frac{\Delta p}{p_1^\circ} \right) \text{ পরীক্ষালব্ধ}$$

$$= \frac{101325 \text{ Pa} - 99578 \text{ Pa}}{101325 \text{ Pa}} = 0.0172$$

আবার বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমনের তাত্ত্বিক মান, অর্থাৎ

$$\left( \frac{\Delta p}{p_1^\circ} \right)_{\text{তাত্ত্বিক}} = \text{দ্রাবের মোল ভগ্নাংশ, } x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{w_2}{M_2}}{\frac{w_2}{M_2} + \frac{w_1}{M_1}}$$

$$= \frac{\frac{0.003345}{0.164078}}{\frac{0.003345}{0.164078} + \frac{0.050}{0.018016}} = \frac{0.02039}{0.02039 + 2.7753}$$

$$= 0.007293$$

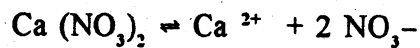
$$\therefore \text{ভ্যান্ট হফ গুণক } i = \frac{\text{কলিগেটিভ ধর্মের পরীক্ষালব্ধ মান}}{\text{কলিগেটিভ ধর্মের তাত্ত্বিক মান}}$$

$$= \frac{0.0172}{0.007293} = 2.3584$$

এখন আমরা জানি  $i$ , বিয়োজন গুণক  $\alpha$  এর সাথে এইভাবে সম্পর্কযুক্ত

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \text{ যেখানে তড়িৎ বিশ্লেষণ পদার্থটি 1 মোল থেকে } n \text{ মোলে বিয়োজিত হয়।}$$

এখানে  $n = 3$  কারণ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  এর বিয়োজন এইরূপঃ



$$\therefore \text{এখানে } \alpha = \frac{2.3584 - 1}{3 - 1} = 0.679$$

$\therefore$  জলে লবণটির শতকরা বিয়োজন 67.9%

7) i) সঠিক ii) সঠিক iii) বেঠিক iv) সঠিক

8) i) 0.10MKCl এর অসমোটিক চাপ  $> 0.15M$  সূক্রোজ দ্রবণের অসমোটিক চাপ

কারণ 0.10MKCl দ্রবণে আয়ন সংখ্যা  $\uparrow 2 \times 6.023 \times 10^{22}$

আর 0.15M সূক্রোজ দ্রবণে অণু সংখ্যা  $\uparrow 1.5 \times 6.023 \times 10^{22}$

ii)  $0.01M H_2SO_4 > 0.01M HCl \text{ \& } 0.01M NaCl > 0.01M CH_3COOH > 0.01M$  স্ক্রোজ

সর্বশেষ প্রশ্নাবলী

i) অনুদ্বায়ী দ্রাবের লঘু দ্রবণের যে ধর্মগুলি দ্রাবের প্রকৃতির ওপর নির্ভর করে না কিন্তু নির্দিষ্ট পরিমাণ দ্রাবকে দ্রাব কণা (অণু বা আয়ন) সংখ্যার ওপর নির্ভর করে, তাদের উক্ত দ্রবণের কলিগেটিভ ধর্ম বলে। এই ধর্মগুলি হ'ল i) বাষ্পচাপের আপেক্ষিক অবনমন ii) স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন iii) হিমাঙ্কের অবনমন iv) অসমোটিক চাপ

2) বিভাগ 3.3.1 তে দেখুন

$$3) K_f = \frac{RT_f^2}{L_f} = \frac{RT_f^2 M_1}{L_f} = \frac{RT_f^2 M_1}{\Delta H_f}$$

$$\text{যেখানে একক ভরপ্রতি গলনের লীনতাপ} \cdot L_f = \frac{L_f}{M_1}$$

যেখানে  $L_f$  = গলনের মোলার লীনতাপ =  $\Delta H_f$  = গলনের মোলার এনথ্যালপির পরিবর্তন।

$K_f$  এর একক  $K \text{ Kgmol}^{-1}$

4)  $0.01M H_2SO_4 > 0.005M$  সোডিয়াম ফসফেট ( $Na_3PO_4$ )  $\text{ \& } 0.01M NaCl > 0.01M$  স্ক্রোজ

5) আমরা জানি,  $\Delta T_f = K_f m$  এবং  $\Delta T_b = K_b m$

যেখানে  $\Delta T_f$ ,  $\Delta T_b$  যথাক্রমে দ্রবণের হিমাঙ্কের অবনমন ও স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন। এবং  $K_f$  ও  $K_b$  যথাক্রমে মোলার অবনমন ও মোলার উন্নয়ন ধ্রুবক।

যেহেতু দ্রবণের গাঢ়ত্ব (m) একই

$$\therefore \frac{\Delta T_f}{\Delta T_b} = \frac{K_f}{K_b} = 3.63$$

$$\therefore \Delta T_f = 3.63 \times (\Delta T_b) = 3.63 \times (373.40 - 373) K = 3.63 \times 0.40 K \\ = 1.452 K$$

$$\therefore \text{দ্রবণের হিমাঙ্ক} = 273 K - 1.452 K = 271.548 K$$

6) স্ক্রোজ ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) এর আণবিক গুরুত্ব = 342.165

$$\text{সুতরাং দ্রবণে স্ক্রোজের গাঢ়ত্ব} = \frac{0.0025 \text{ kg} / 0.342165 \text{ kgmol}^{-1}}{0.50 \text{ kg}}$$

$$= 0.0146 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$= 0.0146 m$$



এখন জলের মোলাল উন্নয়ন ধ্রুবক,  $K_b = \frac{RT_b^2 M_1}{L_v} = \frac{RT_b^2 M_1}{\Delta H_v}$

যেখানে  $L_v = \Delta H_v =$  প্রতিমোল বাষ্পীভবনে এনথ্যালপির পরিবর্তন  $= 40.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

এখানে  $\Delta T_b = 373.15\text{K}$  এবং জলের মোলার ভর  $= 0.018016 \text{ Kgmol}^{-1}$

$$\therefore K_b = \frac{(8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})(373.15\text{K})^2 \times 0.018016 \text{ Kgmol}^{-1}}{40.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$= 0.5137\text{K Kg mol}^{-1}$$

$$\therefore \text{স্ফুটনাঙ্কের উন্নয়ন, } \Delta T_b = K_b m = (0.5137 \text{ Kkgmol}^{-1}) \times 0.0146 \text{ molKg}^{-1}$$

$$= 0.0075\text{K}$$

সুতরাং দ্রবণের স্ফুটনাঙ্ক  $= 373.15 \text{ K} + 0.0075\text{K} = 373.1575\text{K}$

অতএব দ্রবণ  $373.1575\text{K}$  উষ্ণতায় ফুটবে।

$$7) \text{ দ্রবনটির গাঢ়ত্ব} = \frac{0.43 \text{ kg}}{0.060032 \text{ kgmol}^{-1}} / 100\text{kg}$$

$$= 0.0716 \text{ molKg}^{-1} = 0.0716\text{m.}$$

$\therefore$  হিমাক্ষের অবনমনকে  $\Delta T_f$  ধরলে এখানে

$$(\Delta T_f)_{\text{তাত্ত্বিক}} = K_f m = (1.85\text{K kgmol}^{-1}) \times 0.0716 \text{ molkg}^{-1}$$

$$= 0.132 \text{ K}$$

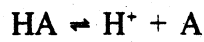
আবার  $(\Delta T_f)_{\text{পরীক্ষার}} = 273.15\text{K} - 272.90\text{K} = 0.25\text{K}$

$$\therefore \text{ভ্যান্ট হফ গুণক } i = \frac{(\Delta T_f)_{\text{পরীক্ষার}}}{(\Delta T_f)_{\text{তাত্ত্বিক}}} = \frac{0.25 \text{ K}}{0.132 \text{ K}} = 1.894$$

এখন আমরা জানি তড়িৎ বিশ্লেষ্যের বিয়োজনের ক্ষেত্রে, বিয়োজন গুণক

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \text{ যেখানে } 1 \text{ মোল তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ বিয়োজিত হয়ে } n \text{ মোল তৈরী করে।}$$

এখানে মনোবেসিক অ্যাসিডটির ((HA) বিয়োজন হবে নিম্নরূপঃ



সুতরাং এখানে  $n = 2$

$$\therefore \alpha = \frac{1.894 - 1}{2 - 1} = 0.894$$

সুতরাং এখানে বিয়োজন গুণক  $= 0.894$ .

## একক - 4 □ দশা সাম্য (Phase equilibrium)

গঠন

- 4.1 প্রস্তাবনা (Introduction)
  - উদ্দেশ্য (Objective)
- 4.2 সংশ্লিষ্ট বিভিন্ন রাশির সংজ্ঞা ও মানে (The definition and meaning of different related terms)
  - 4.2.1 দশা বা ফেস (Phase)
  - 4.2.2 অবয়ব সংখ্যা (Number of Components)
  - 4.2.3 স্বাভাবিকতামাত্রা বা বৈবক্ষ্যমাত্রার মান (Number of degrees of freedom or degrees of variance)
- 4.3 সাম্যাবস্থার শর্ত (Condition for equilibrium)
- 4.4 দশা নিয়ম (Phase rule)
  - 4.4.1 দশা নিয়মের উপপাদন (Derivation of phase rule)
  - 4.4.2 দশা নিয়মের কতকগুলি মুখ্য বিশেষত্ব (A few salient points of phase rule)
- 4.5 একটি বিশুদ্ধ পদার্থের দশা স্থায়িত্ব (Stability of the phases of a pure substance )
  - 4.5.1. যে সব পদার্থের উর্ধ্বপাতন হয় না তাদের দশা স্থায়িত্ব
  - 4.5.2. যে সব পদার্থের উর্ধ্বপাতন হয় তাদের দশা স্থায়িত্ব
- 4.6 দশা সংক্রমণ এবং বিশৃঙ্খল তাপগ্রাহীতা (Phase transition and anomalous heat capacities)
- 4.7 এক অবয়বী সিস্টেমে দশা নিয়মের ব্যবহার ও দশাচিত্র তৈরীর বিভিন্ন পদ্ধতি।
- 4.8 জলের দশাচিত্র
  - 4.8.1 কোন প্রক্রিয়ার দশা চিত্রাঙ্কনের নতি খনাত্মক
  - 4.8.2 কোন প্রক্রিয়ার দশাঙ্ক লেখের নতি পরম মান বেশি
  - 4.8.3 লেখচিত্রের রেখাগুলিতে দশা নিয়মের ব্যবহার
  - 4.8.4 লেখচিত্রের সমতলক্ষেত্রে দশা নিয়মের ব্যবহার
  - 4.8.5 ত্রৈধবিন্দু

- 4.9 গন্ধক বা সালফাৰে দশাচিত্ৰ
- 4.10 কাৰ্বন ডাইঅক্সাইডেৰ দশাচিত্ৰ
- 4.11 বহুৰূপতা
- 4.12 সারাংশ
- 4.13 সৰ্বশেষ প্ৰশ্নাবলি
- 4.14 উত্তৰামালা
  - 4.14.1 অনুশীলনীৰ উত্তৰ
  - 4.14.2 সৰ্বশেষ প্ৰশ্নেৰ উত্তৰ

## 4.1 প্ৰস্তাবনা

একটি অসমসত্ত্ব সিস্টেমে উপাদানগুলি একাধিক ভৌত অবস্থায় বা ভৌত দশায় - গ্যাস - তৰল - কঠিন - থাকে। বিভিন্ন প্ৰাথমিক চলরাশি যথা - চাপ, উষ্ণতা বা সংযুক্তিৰ প্ৰভাৱে অসমসত্ত্ব সিস্টেমৰ বাহ্যিক অবস্থায় যে পৰিবৰ্তন হয় - তাৰ পাঠই হল দশা-সাম্যৰ বিষয়বস্তু। এই এককৰ 4.3 বিভাগে আমাৰা অসমসত্ত্ব সিস্টেমে সাম্যাবস্থায় শৰ্ত পড়বো, পৰবৰ্তী কোন ইউনিটে ৰাসায়নিক সাম্যাবস্থায় বিভিন্ন দিক নিয়ে আলোচনা কৰা হ'বে এই একক আমাৰা প্ৰধানত বাহ্যিক সাম্যাবস্থায় আলোচনা কৰবো। এৰ মানে

- সিস্টেমৰ বাহ্যিক অবস্থায় সাম্যৰ ওপৰ আমাৰেৰ মনোযোগ কেন্দ্ৰীভূত হ'বে;— তাৰ ৰাসায়নিক সাম্যাবস্থায় ওপৰ নয়।
- দশা নিয়ম ব্যবহার কৰে বিভিন্ন প্ৰাথমিক চলরাশি যথা চাপ, উষ্ণতা ও সংযুক্তিৰ সাথে দশা-সাম্যৰ সম্পৰ্ক নিৰ্ধাৰণ কৰবো।

আমাৰা 4.2 অংশে দশা, অবয়ব, স্বাতন্ত্ৰ্যমাত্ৰা, দশান্তৰ (phase transition) প্ৰভৃতি রাশিৰ সংজ্ঞা ও মানে আলোচনা কৰবো। 4.4 এতে দশা নিয়ম উপাদান কৰা হ'বে। এৰপৰ দশা নিয়মেৰ আলোকে এক অবয়বী সিস্টেমসমূহ পাঠ কৰা হ'বে। পৰবৰ্তী ইউনিট অৰ্থাৎ ইউনিট 5তে দ্বি ও ত্ৰি অবয়ব বিশিষ্ট সিস্টেমসমূহেৰ দশা-সাম্যৰ পাঠ হ'বে।

## উদ্দেশ্য

এই ইউনিট পড়া হলে আপনাৰা নিম্নলিখিত বিষয়গুলি কৰতে সমৰ্থ হবেন —

- দশা অবয়ব, স্বাতন্ত্ৰ্যমাত্ৰা প্ৰভৃতি রাশিগুলিৰ সংজ্ঞা দিতে।
- একটি সিস্টেমে দশা, অবয়ব ও স্বাতন্ত্ৰ্যমাত্ৰাৰ সংখ্যা হিসাব কৰতে।
- দশা নিয়ম জানতে ও উপাদান কৰতে।

- উর্ধ্বপাতন-যোগ্য ও উর্ধ্বপাতন - অযোগ্য সাধারণ পদার্থের দশা স্থায়ীত্ব সম্বন্ধে মন্তব্য করতে।
- দুটো ভিন্ন ধরনের দশান্তর বাখ্যা করতে।
- এক অবয়বী সিস্টেমের ক্ষেত্রে দশানিয়ম প্রয়োগ করতে।
- ত্রৈধবিন্দু বাখ্যা করতে।

## 4.2 সংশ্লিষ্ট বিভিন্ন রাশির সংজ্ঞা ও মানে

যখন এক বা একাধিক পদার্থের সমন্বয়ে গঠিত কোন সিস্টেমে একাধিক ভিন্ন সমসত্ত্ব (Homogenous) অংশের সহাবস্থান লক্ষিত হয়, তখন একে অসমসত্ত্ব সিস্টেম (Meterogenous system) বলে এবং ভিন্ন ভিন্ন সমসত্ত্ব অংশের এই সময় নিরপেক্ষ সহাবস্থানকে অসমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা (heterogenous equilibrium) বলে। ১৮৭৬ খ্রীষ্টাব্দে উইলিয়াম গিবস (Willard Gibbs) একটি সমীকরণের দ্বারা এই বিভিন্ন সমসত্ত্ব অংশের সাম্য-সহাবস্থানের শর্ত ও স্বরূপ প্রকাশ করেন। এই সমীকরণটিকেই দশা নিয়ম (Phase rule) বলে। এটি আসলে সমসত্ত্ব বা অসমসত্ত্ব সিস্টেমের দশা সংখ্যা (P) অবয়ব সংখ্যা (C) ও স্বাতন্ত্র্যমাত্রার (F) একটি সরল সম্পর্ক। এই নীতিটি আলোচনার করবার আগে সিস্টেমের দশা, অবয়ব ও স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বলতে কি বোঝায় তার ব্যাখ্যার প্রয়োজ্য।

### 4.2.1 দশা বা ফেস (phase) (p)

অসমসত্ত্ব সিস্টেমকে একটু ভালভাবে লক্ষ করলেই দেখা যায় যে সিস্টেমের বিভিন্ন সমসত্ত্ব অংশগুলির প্রত্যেকটিই অন্ততঃ বাহ্যিকভাবে স্বতন্ত্র এবং একে অপরের থেকে সুনির্দিষ্ট সীমাপৃষ্ঠের দ্বারা পৃথক এই সমসত্ত্ব অংশগুলিকে যান্ত্রিকভাবে আলাদাও করা যায়। অসমসত্ত্ব সিস্টেমের এইরূপ প্রত্যেকটি সমসত্ত্ব অংশকে এক একটি দশা বলে। সুতরাং অসমসত্ত্ব সিস্টেমে দশা বলতে আমার সিস্টেমের অন্যান্য সমসত্ত্ব অংশ থেকে ভৌতভাবে স্বতন্ত্র বা আলাদা ও যান্ত্রিকভাবে পৃথকযোগ্য কোন সমসত্ত্ব অংশকে বুঝি।

দশার ইংরাজী প্রতিশব্দ 'ফেস' (phase) কথাটি বাহ্য অবস্থার প্রকাশ বা উপস্থিতি appearance এর গ্রীক প্রতিশব্দ থেকে এসেছে। গিবসের দেওয়া এর বিধিবাং বা নিয়মমায়িক (formal) সংজ্ঞা হলো :

দশা পদার্থের এমন এক অবস্থা যা শুধু রাসায়নিক সংযুক্তিতে নয়, ভৌতঅবস্থাতেও সর্বত্র সমান বা সমসাম্যিক বা এক রূপের (uniform)।

এ সংজ্ঞাটি 'দশা' শব্দের সাধারণ অর্থের সঙ্গে বেশ সঙ্গতিপূর্ণ। কারণ এই সংজ্ঞা থেকে সহজেই বোঝা যায় যে এক একটি দশার ভৌত ও রাসায়নিক ধর্ম তার সমস্ত অংশে একইরকম হয়। তবে বিভিন্ন চলরাশির মানের ওপর নির্ভর করে একই পদার্থ একই সময়ে একাধিক দশায় সহাবস্থান করতে পারে। যেমন 373.15K উষ্ণতায় ও 1.01325x10<sup>5</sup>Pa চাপে একই সঙ্গে জল ও জলীয় বাষ্প সহাবস্থান করে। আবার 273.16K উষ্ণতায় ও 610 প্যাস্কাল (Pa) চাপে একই সঙ্গে বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প সহাবস্থান করে। এক্ষেত্রে বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প একই রাসায়নিক পদার্থ জলের তিনটি বিভিন্ন দশা। সুতরাং কোন একটি নির্দিষ্ট অবস্থার সিস্টেমে কটি দশা তা নিশ্চিতভাবে একটি আলোচ্য বিষয়। কয়েকটি উদাহরণের মাধ্যমেই আমরা তা বুঝতে চেষ্টা করব।

এক একটি বিশেষ স্ফটিকাকার কঠিন বা কেলাস (crystal) এক একটি দশা সৃষ্টি করে এমনকি তাদের একই রাসায়নিক সংযুক্তি হলেও। যেমন গ্রাফাইট ও হীরার একটি মিশ্রণ সিস্টেমে দুটি দশার সৃষ্টি করে, যদিও গ্রাফাইট ও হীরা একই রাসায়নিক পদার্থ কার্বনের দুটি বহুরূপ (allotropes)। বিভিন্ন কেলাসিত গঠনের বিভিন্ন কঠিন পদার্থ প্রায় সর্বদা ভিন্ন ভিন্ন দশার সৃষ্টি করে।

একটি বিশুদ্ধ তরল, একটি গ্যাস বা গ্যাসের মিশ্রণ, সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য একাধিক তরলের মিশ্রণ, বিভিন্ন তরল দ্রবণ, সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য বিশেষ কেলাসিত কঠিনের মিশ্রণ বা কঠিন দ্রবণ - এগুলি সবই একটি দশা সৃষ্টি করে। কারণ এসবক্ষেত্রে সিস্টেমে যেখানে একাধিক উপাদান আছে, তারা পরস্পরের সাথে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং তাদের মধ্যে কোন সীমারেখা বা আন্তঃদশারেখা থাকে না। যেমন বায়ু হলো এক দশার সিস্টেম, যদিও তা অনেকগুলো গ্যাসের সমষ্টি। অপরপক্ষে বরফ একটি একদশার সিস্টেম - এমন কি তাকে ছোট ছোট কয়েকটি অংশে বিভক্ত করলেও সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য দুটি ধাতুর কঠিন ধাতুমিশ্রণও একটি একদশার সিস্টেম। যেমন Ag-Pd, Co-Mn, Cu-Au, Mn-Ni ইত্যাদি ধাতুমিশ্রণ। আবার একটি ধাতুর মধ্যে অন্য ধাতুর বিকীর্ণকরণ হয়ে কঠিন ধাতুমিশ্রণ বা অ্যালয় (alloy) তৈরী হলে তাতে দশা সংখ্যা হবে দুই। যেমন Zn-Cd, Au-Tl, Bi-Cd, Pb-Sb ইত্যাদি।

সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য দুটি তরল বা কঠিন কেবলমাত্র একটি দশাতেই অবস্থান করে। সাম্যাবস্থায় সঙ্গে বাষ্প থাকলে এরূপ তরল / কঠিন সিস্টেমে মোট দুটি দশা থাকে। একটি তরল / কঠিন দশা ও অপরটি তাদের বাষ্প দশা। এই দুটি দশা তরল বা কঠিনের পৃষ্ঠের দ্বারা পৃথকীকৃত থাকে। আবার তরল বা স্ফটিকীয় অমিশ্রণযোগ্য হ'লে সিস্টেমে তিনটি দশা থাকে - দুটো দশা দুটো তরলস্তরের বা স্ফটিক দ্বয়ের এবং অপরটি হ'লে তাদের মিশ্রিত বাষ্পের বাষ্পদশা। এই হিসাবে গ্যাসীয় দশা বাদ দিলে যেমন ওপরে বলা হয়েছে দুটো অমিশ্রণযোগ্য ধাতুর ধাতুমিশ্রণও একটি দ্বিদশার সিস্টেম।

আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় তাদের সংযুক্তি ও উষ্ণতার ওপর নির্ভর করে কখনো একদশা এবং কখনো দুই দশার হয়ে থাকে। অবশ্য তাদের বাষ্পের কথা ধরলে দশাসংখ্যা আরো একটি বাড়ে। এইসব উদাহরণ থেকে বোঝা যায় দশা নির্ণয় সবসময় খুব সহজ নয়। জল ও বরফটুকরো নিয়ে একটি সিস্টেম হ'লে তা দ্বিদশার সিস্টেম যদিও ঐ দুই দশার সীমারেখা বোঝা বেশ শক্ত। কঠিন দ্রবণ বোঝা বেশ শক্ত। কঠিন B তে কঠিন A এর দ্রবণ আণবিক স্কেলে সর্বত্র সমান। অর্থাৎ A-এর কণা A ও B এর কণাদ্বারা সিস্টেমটির সর্বত্র একইভাবে আবদ্ধ এবং সিস্টেমের যে কোন বিচ্ছিন্ন অংশে - তা সেই অংশে সর্বত্রই ক্ষুদ্র হোক না কেন - সমগ্র সিস্টেমটির সংযুক্তির পরিচায়ক। কিন্তু একটি বিকীর্ণজাত (a dispersion) সিস্টেম কেবলমাত্র অপেক্ষাকৃত বড় স্কেলেই সমতাজ্ঞাপক নিকট নজরদারিতে (close inspection) ধরা পড়ে যে এরা একটি সংঘটকের ভিতর (ম্যাট্রিক্সে) (Matrix) অন্য সংঘটকের ক্ষুদ্র কঠিন টুকরা বা তরলফোঁটা (droplets)। এক্ষেত্রে সিস্টেমের আণবিক স্তরের একটি অতি ক্ষুদ্র অংশে কেবলমাত্র বিশুদ্ধ A বা B ব একটি অংশই আসতে পারে। কাজেই সেটা সমগ্র সিস্টেমের সংযুক্তির থেকে আলাদা। এর অর্থ যে কোন বিকীর্ণজাত সিস্টেম একদশার সিস্টেম নয়।

#### 4.2.2 অবয়ব সংখ্যা (Number of components)

সাম্যাবস্থায় কোন সিস্টেমের প্রতিটি দশার সংযুক্তি প্রকাশের জন্য ন্যূনতম যে কয়টি স্বনির্ভর রাসায়নিক উপাদানের প্রয়োজন হয়, সেই সংখ্যাকে সিস্টেমের অবয়ব সংখ্যা বলে। কাজেই এটা সহজেই বোঝা যায় যে অবয়ব সংখ্যা কখনই সিস্টেমে উপস্থিত রাসায়নিক উপাদানের সংখ্যার চেয়ে বেশি হ'তে পারে না। সুতরাং অবয়ব সংখ্যা  $\leq$  উপাদানসংখ্যা।

যখন সিস্টেমে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া হয় না, তখন উপাদানের সংখ্যা গণনা করে খুব সহজেই উপরোক্ত সংজ্ঞা অনুযায়ী অবয়ব সংখ্যা নির্ণয় করা যায়। যেমন কোন সিস্টেমে বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প - এই তিনটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকলেও তা এক অবয়বী (One Component) সিস্টেম হবে। কারণ এখানে প্রতিটি দশার সংযুক্তি কেবলমাত্র একটি স্বনির্ভর উপাদান  $H_2O$  দ্বারা প্রকাশ করা সম্ভব। আবার চিনির দ্রবণ হ'বে একটি দ্বি-অবয়বী সিস্টেম কারণ এখানে দুটি স্বনির্ভর রাসায়নিক পদার্থ যথা  $H_2O$  এবং  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ও (ইস্কুচিনি) দ্রবণের সংযুক্তি নির্ধারণ করে। একইভাবে ইথানল - জল মিশ্রণও একটি দ্বি-অবয়বী সিস্টেম।

যদি সিস্টেমের এক বা একাধিক উপাদান রাসায়নিক বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করে, তবে সিস্টেমের স্বনির্ভর রাসায়নিক উপাদান নির্ণয়ে আমাদের বিশেষ যত্নবান হওয়া প্রয়োজন। যেমন একটি বদ্ধ পাত্রে উচ্চ উষ্ণতায় কঠিন ক্যালসিয়াম কার্বনেট ভেঙে সিস্টেমে তিনটি উপাদানের সৃষ্টি করে। যথা ক্যালসিয়াম কার্বনেট (কঠিন, s), ক্যালসিয়াম অক্সাইড (কঠিন, s) ও কার্বন ডাই অক্সাইড (গ্যাস, g) বিক্রিয়াটি হল

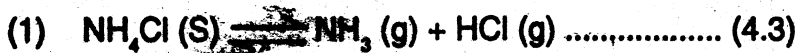


এখানে তিনটি দশার যে কোন দশার রাসায়নিক সংযুক্তি-ই তিনটি উপাদানের যে কোন দুটির দ্বারাই প্রকাশ করা সম্ভব। কোন দশা ক্যালসিয়াম কার্বনেট (ক) এর সংযুক্তি হ'ল  $lCaO + lCO_2$  দশা ক্যালসিয়াম অক্সাইড (ক) এর সংযুক্তি হ'ল  $mCaO + 0$  (শূন্য)  $CO_2$  এবং কার্বনডাইঅক্সাইডের গ্যাসীয় দশা (গ)-র সংযুক্তি হল  $0$  (শূন্য)  $CaO + mCO_2$ । সুতরাং আপাতভাবে সিস্টেমের অবয়ব সংখ্যা তিন মনে হলেও আসলে সিস্টেমের অবয়ব সংখ্যা দুই। এখানে রাসায়নিক বিক্রিয়াটি হল অবয়ব হওয়ার পথে একটি বাধা (restriction) (R)। আবার মনে করুন একটি আবদ্ধ পাত্রে কঠিন অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড এবং তার বাষ্প - যা আসলে অ্যামোনিয়া ও হাইড্রোজেন ক্লোরাইড গ্যাস দুটির মিশ্রণ - উপস্থিত আছে যেহেতু গ্যাস ও কঠিন দুটি দশারই বাহ্যিক আকারগত সংযুক্তি  $NH_4Cl$ , এটা একটা এক অবয়বী সিস্টেম। যদি বাইরে থেকে অ্যামোনিয়া বা হাইড্রোজেন ক্লোরাইড সিস্টেমে যুক্ত করা হয়, তবে হাইড্রোজেন ক্লোরাইড ও অ্যামোনিয়ার আপেক্ষিক পরিমাণ সিস্টেমে সমান হবে না। সুতরাং সিস্টেমের দুটি দশার সংযুক্তি নির্ধারণ করতে এখানে কমপক্ষে দুটি স্বনির্ভর রাসায়নিক উপাদানের প্রয়োজন হবে। তাই এখানে অবয়ব সংখ্যা হবে দুই।

যদি কোন সিস্টেমে S সংখ্যক উপাদান (Constituent) অর্থাৎ যৌগ, মৌল ও আয়ন মিলিয়ে S সংখ্যক পদার্থ থাকে এবং উদের মধ্যে F সংখ্যক সম্পর্ক যথা রাসায়নিক সাম্য বা আধান সমতা ইত্যাদি প্রকাশের সমীকরণ বর্তমান থাকে, তাহলে অবয়ব সংখ্যা, C নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা হিসাব করা যায় :  $C=S-R\dots\dots\dots (4.2)$

সমীকরণ 4.2 ব্যাখ্যা করার জন্য দুটো উদাহরণ নেওয়া যাক। যদি চিনির জলীয় দ্রবণকে সিস্টেম হিসাবে বেছে নেওয়া হয়, তবে এখানে  $S=2$ । কিন্তু জল ও চিনি এই উপাদানদুটোর ভেতরে কোন সম্পর্ক না থাকায় এখানে  $R=0$ । সুতরাং  $C=S-R=2$  অর্থাৎ এটা একটি দ্বি-অবয়বী সিস্টেম।

আবার কঠিন অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড ও তার বাষ্পকে সিস্টেম হিসাবে বেছে নিলে দেখা যায়,  $S=3$  কারণ এখানে তিনটি পদার্থ যথা  $NH_4Cl$ ,  $NH_3$  এবং  $HCl$  কিন্তু  $R=2$  কারণ এখানে নিম্নলিখিত দুটো সম্পর্ক সিস্টেমে থাকে।



সূত্রাং  $C=S-R=3-2=1$ । তাই এটা এক অবয়বী সিস্টেম। যদি অতিরিক্ত HCl গ্যাস সিস্টেমে যোগ করা হয়, তবে দ্বিতীয় সম্পর্কটি অর্থাৎ সমীকরণ (4.4) আর খাটবে না। তখন  $R=1$  যদিও  $S=3$ । সূত্রাং তখন  $C=S-R=3-1=2$ । অর্থাৎ সিস্টেমটি হবে দ্বিঅবয়বী। নিচে আমরা কিছু উদাহরণ ও তার সমাধান একত্রে দেখালাম। এতে আপনাদের বিষয়টি বুঝতে সুবিধে হবে।

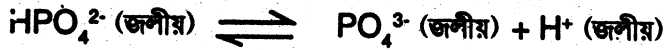
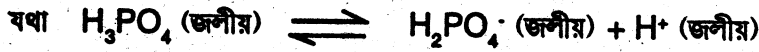
### উদাহরণ :-

নিম্নলিখিত সিস্টেমে কতগুলি অবয়ব আছে বলুন : .i) জলে খাবার নুন (NaCl) ii) ফসফোরিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণ। iii) যদি এই দুটি সিস্টেমে জলীয় বাষ্প অন্তর্ভুক্ত করা হয়, তবে সিস্টেমের অবয়ব সংখ্যার পরিবর্তন হবে কি

পদ্ধতি :- সিস্টেমের প্রতিটি দশায় যতগুলি (S) বিভিন্ন উপাদান যথা মৌল, যৌগ, আয়ন ইত্যাদি আছে - তাদের প্রথমে চিহ্নিত করুন। এরপর উপাদানগুলির মধ্যে যতগুলি (R) সম্পর্ক আছে, সেই সংখ্যা চিহ্নিত করুন। এখন সমীকরণ 4.2 অনুযায়ী সিস্টেমে অবয়ব সংখ্যা,  $C=S-R$

সমাধান :- (i) উপাদানগুলি হল জল  $Na^+$ ,  $Cl^-$ । সূত্রাং  $S=3$  যেহেতু দ্রবণটি সমগ্রভাবে আধান নিরপেক্ষ (electrically neutral) দ্রবণে  $Na^+$  ও  $Cl^-$  এর সংখ্যা সমান। সূত্রাং  $R=1$ । অতএব  $C=3-1=2$ ।

ii) ফসফোরিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে উপস্থিত উপাদানগুলি হলো  $H_2O$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $H^+$ । সূত্রাং  $S=6$ । আবার সিস্টেমে অ্যাসিডে বিয়োজনগুলি সাম্যাবস্থায় থাকে।



সূত্রাং উপাদানগুলির মধ্যে তিনটি সম্পর্ক। আবার সমগ্রভাবে দ্রবণটি তড়িতাধান নিরপেক্ষ হওয়ায় একমাত্র ক্যাটায়ন  $H^+$  এর মোট আধান বিভিন্ন অ্যানায়নগুলির আধানের সমষ্টির সমান। সূত্রাং এখানে  $R=4$ । অতএব অবয়ব সংখ্যা  $C=6-4=2$ । iii) সিস্টেমে জলীয় বাষ্প অন্তর্ভুক্ত করার অর্থ সিস্টেমে একটি অতিরিক্ত গ্যাসীয় দশা যুক্ত করা। সেক্ষেত্রে সিস্টেমের দশা-সংখ্যা বাড়বে। কিন্তু যেহেতু গ্যাসীয় দশাটি জলের এবং জলকে অবয়ব হিসাবে আগেই গণ্য করা হয়েছে, তাই এর ফলে সিস্টেমের অবয়ব সংখ্যার বাড়া-কমা হবে না। সূত্রাং (i) এবং (ii) উভয়ের ক্ষেত্রেই সিস্টেমের দ্বিঅবয়বী সিস্টেমই থাকবে।

### অনুশীলনী 1

নিম্নলিখিত সিস্টেমে অবয়ব সংখ্যা নির্ণয় করুন।

(a) জল ও তার আয়ন বিয়োজিত অবস্থা (b) অ্যাসিটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণ (c)  $PCl_3$  (g) ও  $Cl_2$  (g) এর সাথে সাম্যাবস্থায় থাকা ফসফরাস পেন্টা ক্লোরাইড ( $PCl_5$ ) (g) (d) বিস্ফ (  $PCl_5$ ) (g) এর বিয়োজিত অবস্থা।

### 4.2.3 স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা বৈষম্যমাত্রার মান (Number of degrees of freedom or degrees of variance)

এই সংজ্ঞা দুভাবে দেওয়া যায় :-

- (1) স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা বৈষম্যমাত্রার মান ( $F$ ) বলতে সাম্যাবস্থায় একটি সিস্টেমের অবস্থা (state of a system) কে সম্পূর্ণভাবে নির্ধারণ বা সংজ্ঞাভুক্ত করতে সর্বাপেক্ষা কম যে সংখ্যায় সিস্টেমটির পরিমাত্রিক (intensive) চলরাশি (variable)র যথা চাপ, উষ্ণতা এবং বিভিন্ন রাসায়নিক সংযুক্তি ইত্যাদির উল্লেখের বা প্রকাশের প্রয়োজন হয়, সেই সংখ্যাকে বোঝায়।
  - (2) স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বা বৈষম্যমাত্রার মান বলতে সিস্টেমের দশার সংখ্যা অপরিবর্তিত রেখে সিস্টেমের যতগুলো কারক বা চলরাশি (variable) যথা চাপ, উষ্ণতা, বিভিন্ন রাসায়নিক সংযুক্তি ইত্যাদিকে, স্বাধীনভাবে পরিবর্তিত করা সম্ভব, সেই সংখ্যাকে বোঝায়।
- যদি  $F=0$  হয়, তবে সিস্টেমটি অচল (invariant) হবে। এর অর্থ হলো সিস্টেমের দশাসংখ্যা বজায় রেখে উপরোক্ত পরিমাত্রিক চলরাশির কোনটিরই পরিবর্তন সম্ভব নয়। যেমন বরফ-জল-জলীয় বাষ্প সিস্টেমের সাম্যাবস্থা। এটা সম্ভব একটি বিশেষ চাপ ও উষ্ণতায়। এক্ষেত্রে চাপ বা তাপমাত্রার যে কোন একটির পরিবর্তন করলেই সিস্টেমের তিনটি দশার যে কোন একটি অবলুপ্ত হ'বে। উষ্ণতা কমালে সমস্ত তরল জলে বরফ হয়ে যায় আবার উষ্ণতা বাড়ালে সমস্ত বরফ জল হয়ে যায়। চাপ বাড়ালে বা কমালেও একটি দশা লুপ্ত হয়। সুতরাং এই সিস্টেমে কোন স্বাধীন চল রাশিই নেই অতএব এখানে  $F=0$ ।
  - যদি  $F=1$  হয়, তবে সিস্টেমটিকে বলা হবে 'একচল' (univariant) সিস্টেম। এক্ষেত্রে সিস্টেমের দশার সংখ্যা স্থির রেখে যে কোন একটি পরিমাত্রিক চলরাশির পরিবর্তন সম্ভব। যেমন জল ও জলীয় বাষ্প সিস্টেমের সাম্যাবস্থা। এই সাম্য চাপ ও উষ্ণতার ওপর নির্ভরশীল। সুতরাং যে কোন একটি চলরাশির যথা চাপের পরিবর্তন করলে অন্যটির অর্থাৎ এক্ষেত্রে উষ্ণতার উপযুক্ত পরিবর্তন হবে কিন্তু সিস্টেমে দশার সংখ্যা দুই-ই থেকে যাবে।
  - দ্বিচল (bivariant) সিস্টেমের ক্ষেত্রে  $F=2$  হ'বে অর্থাৎ সিস্টেমের দশাসংখ্যা স্থির রেখে দুটো পরিমাত্রিক চলরাশির পরিবর্তন সম্ভব হ'বে। যেমন একটি আবদ্ধ পাত্রে নির্দিষ্ট পরিমাণে যে কোন একটি গ্যাসের সিস্টেম। এক্ষেত্রে মোলার আয়তন নির্দিষ্ট রেখে দশা সংখ্যা (অর্থাৎ  $|$ ) -র পরিবর্তন না করেই ইচ্ছামতো উষ্ণতা ও চাপের পরিবর্তন করা সম্ভব। আবার উষ্ণতা স্থির রেখে বাকী দুটি কারক যথা চাপ এবং মোলার আয়তনের পরিবর্তন করা যেতে পারে। সুতরাং এসব এক্ষেত্রে সিস্টেমের অবস্থা সম্পূর্ণভাবে স্থির বা সংজ্ঞাভুক্ত (defined) হয় না। যদি দুটি কারক যথা উষ্ণতা ও চাপ সূস্থিত হয়, তবে তৃতীয়টি অর্থাৎ এক্ষেত্রে মোলার আয়তনও স্থির হ'বে। অতএব দুটি চলরাশির নির্দিষ্টকরণের দ্বারাই সিস্টেমটিকে সম্পূর্ণভাবে সংজ্ঞাভুক্ত করা সম্ভব। অতএব একটি বিশুদ্ধ গ্যাসের সিস্টেম নিশ্চিতভাবেই একটি দ্বিচল সিস্টেম।



## অনুশীলনী - 2

নিম্নলিখিত সিস্টেমে অবয়ব (C) ও দশা (P)-র সংখ্যা বলুন :-

- একটি আবদ্ধ পাত্রের খানিকটায় বেঞ্জিন ও জলের মিশ্রণ নেওয়া হল।
- একটি আবদ্ধ পাত্রের খানিকটায় ইথানল ও জলের মিশ্রণ নেওয়া হল।
- একটি আবদ্ধ পাত্রে বিয়োজিত অ্যামোনিয়ার সিস্টেম
- একটি আবদ্ধ পাত্রে হাইড্রোজেনের উপস্থিতিতে বিয়োজিত অ্যামোনিয়ার সিস্টেম।

### 4.3. সাম্যাবস্থার শর্ত (Condition for equilibrium)

দশাসূত্র (Phase rule) স্বাভাবিকতার মানের সাথে দশা ও অবয়ব সংখ্যার সম্পর্ক নির্ণয় করে। এই সূত্র পড়ার আগে আসুন আমরা অসমসত্ত্ব সাম্যাবস্থার শর্ত সম্বন্ধে কিছু আলোচনা করি। তাপগতিবিদ্যা (Thermodynamics) আলোচনার সময় আমরা দেখেছি সাম্যাবস্থার শর্ত হলো : i) স্থির আয়তন (v) ও উষ্ণতা (T)য় হেলমহোল্ড মুক্ত শক্তির পরিবর্তন (Helmholtz free energy change, dA) অর্থাৎ  $dA_{V,T}=0$  (4.5)

- স্থির চাপ (P) ও উষ্ণতা (T) য় গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন (Gibbs free energy change, dG) অর্থাৎ  $dG_{P,T}=0$  ..... (4.6)

এছাড়াও আমরা দেখেছি যে সাম্যাবস্থায় একটি অবয়বের বিভিন্ন দশায় রাসায়নিক বিভব সমান হ'বে। অর্থাৎ যদি কোন সিস্টেমে তিনটি দশা  $\alpha$ ,  $\beta$  ও  $\tau$  সাম্যাবস্থায় থাকে, তখন i অবয়বের জন্য আমরা লিখতে পারি,

$$\mu_{\alpha}(i) = \mu_{\beta}(i) = \mu_{\tau}(i) \text{ ..... (4.7)}$$

সাম্যাবস্থায় উপরোক্ত সিদ্ধান্ত পাওয়া যায় তার কারণ হলো কোন পদার্থ (i) এর কোন দশায় ( $\alpha / \beta / \tau$ ) রাসায়নিক বিভব ঐ পদার্থের ঐ দশা থেকে মুক্ত হবার বা বর্হিগমনের প্রবণতাকে প্রকাশ করে। পদার্থ সর্বদা অধিক রাসায়নিক বিভবের দশা থেকে কম রাসায়নিক বিভবের দশায় প্রবাহিত হয়। এবং এই প্রবাহ চলে যতক্ষণ না পদার্থটির রাসায়নিক বিভব দুটো দশাতেই সমান হয়। এই অবস্থায় পরিবর্তিত সিস্টেমটিকে সাম্যাবস্থায় পৌঁছেছে বলা যায়। উদাহরণস্বরূপ যদি কোন নির্দিষ্ট অবস্থায় বরফ, জল ও জলীয় বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকে তবে ঐ নির্দিষ্ট অবস্থায়  $\mu_{\text{বরফ}}(\text{H}_2\text{O}) = \mu(\text{H}_2\text{O})_{\text{জল}} = \mu_{\text{বাষ্প}}(\text{H}_2\text{O})$  বিত্তর জলের ক্ষেত্রে এই ঘটনা ঘটে 273.143K উষ্ণতায় ও 618 Pascal চাপে।

সাধারণত একটি প্রকৃত সাম্যাবস্থা উভমুখী। এই অবস্থায় দুদিক থেকেই পৌঁছান যায়। যেমন 273.15K ও  $1.01325 \times 10^5$  Pascal (=1 অ্যাটমোসফেরার) এ বরফ ও জলের সাম্যাবস্থা পাওয়া যেতে পারে কিছুটা বরফের গলনের অথবা কিছুটা জলের কঠিনীভবনের মাধ্যমে। এটা একটা স্থায়ী (stable) সাম্যাবস্থা। কিন্তু অনেকসময় আর এক প্রকার যথা আপাতস্থায়ী (metastable) সাম্যাবস্থা দেখা যায়। এই দ্বিতীয় সাম্যাবস্থাটি অবশ্যই সাম্যাবস্থার তাপগতিক শর্ত মেনে চলে না এবং খুব সহজেই প্রকৃত সাম্যাবস্থায় পরিবর্তিত হয়। যেমন জলকে 1 অ্যাটমোসফেরার চাপে খুব সাবধানে ধীরে ধীরে বরফ সৃষ্টি না করেই 272k উষ্ণতা বা তার চেয়েও কম উষ্ণতায় নিয়ে যাওয়া যায়। এইটি হ'ল জলের অতি শীতল (Supercold) অবস্থা। কিন্তু অপেক্ষাকৃত কম উষ্ণতার বরফ থেকে শুরু করে তাকে গরম করে 272K তে তরল জল পাওয়া যায়

না। সুতরাং আপাতস্থায়ী সাম্যাবস্থা কেবলমাত্র একদিক থেকেই পাওয়া যেতে পারে - দু'দিক থেকেই পাওয়া যায় না। আবার একটি সিস্টেম খুব সহজেই আপাতস্থায়ী সাম্যাবস্থা থেকে স্থায়ী সাম্যাবস্থায় চলে আসে যখন সিস্টেমে সামান্য আলোড়ন(stirring) সৃষ্টি করা হয় বা স্থায়ী দশার অতিসামান্য একটি অংশ সিস্টেমের উক্ত অবস্থায় (আপাতস্থায়ী সাম্যাবস্থায়) যোগ করা হয়। যেমন 272k তে অতিশীতল জলের সামান্য আলোড়ন ঘটালে অথবা তাতে একটু বরফ যোগ করলে, ঐ জল কঠিন হতে আরম্ভ করে এবং উষ্ণতা বেড়ে 273k তে স্থায়ী সাম্যাবস্থা প্রতিষ্ঠিত হয়।

#### 4.4. দশা নিয়ম (Phase rule)

অসমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা তড়িৎ, চুম্বক, মাধ্যাকর্ষণ ইত্যাদির দ্বারা প্রভাবিত না হলে সিস্টেমের স্বাতন্ত্র্যমাত্রা (F) নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা সিস্টেমের অবয়ব (C) ও দশা (P) সংখ্যার উপর নির্ভরশীল হয়।

$$F=C-P+2 \dots\dots\dots (4.8)$$

সুতরাং সিস্টেমের C ও P পাওয়া গেলে F গণনা করা যায়। গিবস তাপগতি তত্ত্বের সাহায্যে এই সম্পর্কটি প্রমাণ করেন। তাই এই সূত্রকে গিবসের দশানীতি বলা হয়। এবার কয়েকটি উদাহরণের সাহায্যে সমীকরণ (4.8) কে বুঝতে চেষ্টা করা যাক।

জল ও জলীয় বাষ্প সংহত সিস্টেমের সাম্যাবস্থায়  $C=1$ ,  $P=2$ । সুতরাং  $F=C-P+2=1-2+2=1$ । এর অর্থ হ'ল সচলরাশির মধ্যে উষ্ণতা বা চাপ - যে কোন একটির উল্লেখ করলে অপরটিও অর্থাৎ যথাক্রমে চাপ ও উষ্ণতা আপনাআপনিভাবে (automatically) নির্দিষ্ট হয়ে যাবে। অন্যকথায় এটা আমাদের সেই পুরানো বক্তব্যকে মনে করিয়ে দেয় যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একটি বিশুদ্ধ তরলের বাষ্পচাপ নির্দিষ্ট হয়। যদি কোন সিস্টেমে জলের তিনটি দশা অর্থাৎ বরফ, তরল জল ও জলীয় বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকে তবে,  $P=3$ , সুতরাং  $F=1-3+2=0$ , এর অর্থ হল সিস্টেমটি এই অবস্থায় অচল (invariant)। অর্থাৎ জলের তিনটি দশা কেবলমাত্র একটি নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতাতেই একত্রে থাকতে পারে। চাপ বা উষ্ণতার সামান্য একটু পরিবর্তন হলেই পরিবর্তনের ধরন অনুযায়ী প্রয়োজনীয় যে কোন একটি দশার বিলুপ্তি ঘটবে।

##### 4.4.1. দশা নিয়মের উপপাদন (Derivation of Phase rule)

গিবস (W. Gibbs) তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে এই 'দশানীতি প্রমাণ' করেন।

এক বা একাধিক পদার্থের সাম্যাবস্থায় প্রতিটি নির্দিষ্ট পদার্থের সকল দশায় তার রাসায়নিক বিভব সমান হওয়ার সূত্রকে ব্যবহার করে, দশা নিয়মের উপপাদন করা হয়।

মনে করা যাক, বহুদশীত প্রত্যয় a, b, .....p দ্বারা চিহ্নিত P সংখ্যক দশার সিস্টেমে C সংখ্যক অবয়ব যারা অন্ত্যপ্রত্যয় 1,2,3 ..... C দ্বারা চিহ্নিত, সাম্যাবস্থায় আছে। বিভিন্ন দশায় যে কোন অবয়বের গাঢ়তা আলাদা হতে পারে। সিস্টেমটি সামগ্রিকভাবে আবদ্ধ এবং তাহা যান্ত্রিক (mechanical) তাপীয় (thermal) ও রাসায়নিক (chemical) সাম্যাবস্থায় আছে অর্থাৎ সিস্টেমের সমস্ত দশাগুলি একই উষ্ণত T ও চাপ P তে আছে এবং তাদের রাসায়নিক সংযুক্তিও নির্দিষ্ট। এটা ধারণা করা যেতে পারে যে সিস্টেমের পদার্থগুলির মধ্যে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়া

হয় না। এখন P সংখ্যক বিভিন্ন দশায় বিভিন্ন অবয়বের রাসায়নিক বিভবগুলি হল -

a দশায় :  $\mu_1(a), \mu_2(a) \dots \mu_c(a)$

b দশায় :  $\mu_1(b), \mu_2(b) \dots \mu_c(b)$

⋮

p দশায় :  $\mu_1(P), \mu_2(P) \dots \mu_c(P)$

এখন কল্পনা করা যাক সাম্যাবস্থায় ন্যূনতম পরিমাণে (dn) অবয়বগুলি এক দশা থেকে আর এক দশায় স্থানান্তরিত হয়েছে সূত্রাং নিম্নলিখিত সম্পর্কগুলি সত্য হবে :

$$\left. \begin{aligned} dn_1(a) + dn_1(b) + \dots + dn_1(P) &= 0 \\ dn_2(a) + dn_2(b) + \dots + dn_2(P) &= 0 \\ \dots & \\ dn_c(a) + dn_c(b) + \dots + dn_c(P) &= 0 \end{aligned} \right\} 4.9$$

আবার গিবস-ডুহেম. (Gibbes Duhem) সম্পর্ক থেকে পাই গিবস মুক্ত শক্তির ন্যূনতম পরিবর্তন  $dG = \sum \mu dn = 0$  অতএব এক্ষেত্রে,

$$\left. \begin{aligned} \mu_1(a) dn_1(a) + \mu_1(b) dn_1(b) + \dots + \mu_1(P) dn_1(P) \\ + \mu_2(a) dn_2(a) + \mu_2(b) dn_2(b) + \dots + \mu_2(P) dn_2(P) \\ + \dots \\ + \mu_c(a) dn_c(a) + \mu_c(b) dn_c(b) + \dots + \mu_c(P) dn_c(P) &= 0 \end{aligned} \right\} 4.10$$

এখন 4.9 স্কীমের সমীকরণগুলিকে আমরা C সংখ্যক বিভিন্ন গুণক  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_c$  যথাক্রমে দ্বারা গুণ করলে পাই

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 dn_1(a) + \lambda_1 dn_2(b) \dots + \lambda_1 dn_1(P) &= 0 \\ \lambda_2 dn_2(a) + \lambda_2 dn_2(b) \dots + \lambda_2 dn_2(P) &= 0 \\ \dots & \\ \lambda_c dn_c(a) + \lambda_c(b) dn_c(b) \dots + \lambda_c dn_c(P) &= 0 \end{aligned} \right\} 4.11$$

স্কীম 4.11 এর সমীকরণগুলিকে 4.10 নম্বর সমীকরণের সঙ্গে যোগ করে প্রত্যেক প্রকার dn রাশিগুলির সহগ (co-efficients) কে শূন্য ধরলে আমরা পাই

$$-\lambda_1 = \mu_1(a), -\lambda_1 = \mu_1(b) \dots\dots\dots -\lambda_1 = \mu_1(P)$$

$$\text{আবার } -\lambda_2 = \mu_2(a), -\lambda_2 = \mu_2(b) \dots\dots\dots -\lambda_2 = \mu_2(P)$$

$$-\lambda_C = \mu_C(a), -\lambda_C = \mu_C(b) \dots\dots\dots -\lambda_C = \mu_C(P)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{সুতরাং } \mu_1(a) = \mu_1(b) \dots\dots\dots \mu_1(P) \\ \text{এবং } \mu_2(a) = \mu_2(b) \dots\dots\dots \mu_2(P) \\ \mu_C(a) = \mu_C(b) \dots\dots\dots \mu_C(P) \end{array} \right\} 4.12$$

4.12 স্কীমের সমীকরণগুলিই দশা সাম্যের সমীকরণ। সুতরাং আমরা তাপগতিতত্ত্ব থেকে জানতে পারি যে সাম্যাবস্থায় যে কোন একটি উপাদানের রাসায়নিক বিভব সমস্ত দশাতেই সমান। বিভিন্ন উপাদানের অবশ্যই ভিন্ন ভিন্ন রাসায়নিক বিভব হবে।

এখন ধরণ সাম্যাবস্থায় একটি আবদ্ধ সিস্টেমে C সংখ্যক অবয়ব (Component) P সংখ্যক দশায় বর্তমান আছে। আমরা সিস্টেমের অবস্থা বুঝতে অর স্বনির্ভর চলরাশি (independent variables) বা স্বাতন্ত্র্যমাত্রার সংখ্যা (F) গণনা করতে চাই। F এর মান পাওয়া যেতে পারে নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে :

F = সিস্টেমে মোট চলরাশির সংখ্যা - সিস্টেমে যতগুলি চলরাশি বর্তমানে অচল বা ইতিমধ্যেই স্থিরীকৃত হয়েছে।

প্রথমে সিস্টেমে চলরাশির সংখ্যা নির্ণয় করা যাক। প্রথমে সংযুক্তি (Composition) চলরাশির কথা বিবেচনা করলে প্রত্যেকটি দশায় C সংখ্যক বিভিন্ন গাঢ়ত্বের C সংখ্যক অবয়ব থাকতে পারে। কিন্তু একটি আবদ্ধ সিস্টেমে যদি আমরা (C-1) সংখ্যক অবয়বের গাঢ়ত্ব স্থির করি, শেষের অবয়বের গাঢ়ত্বও বাকীগুলির দ্বারা নির্দিষ্ট হয়ে যাবে। সুতরাং প্রকৃতপক্ষে প্রতিটি দশায় (C-1) সংখ্যক সংযুক্তি চলরাশি আছে। সুতরাং P সংখ্যক দশার জন্য মোট সংযুক্তি চলরাশির সংখ্যা = P(C-1)+2 এছাড়াও সিস্টেমে সাধারণত আরো দুটো চলরাশি যথা চাপ ও উষ্ণতা কাজ করে। সুতরাং সিস্টেমে মোট চলরাশির সংখ্যা = P(C-1)+2 এখন দেখা যাক সিস্টেমে কতগুলি চলরাশি স্থিরীকৃত আছে বা পরিবর্তনশীল নয়। দশা সাম্যের তাপগতিক উপপাদন থেকে আমরা জানি সাম্যাবস্থায় একটি অবয়বের একটি দশায় রাসায়নিক বিভব বলা হলে ঐ অবয়বের বাকী (P-1) দশায় রাসায়নিক বিভব হবে অপরিবর্তনীয়। এখন অবয়বের রাসায়নিক বিভব গর গাঢ়ত্বের সঙ্গে সম্পর্কযুক্ত। সুতরাং সাম্যাবস্থায় একটি অবয়বের একটি দশায় গাঢ়ত্ব নির্দিষ্ট হলে ঐ অবয়বের বাকী (P-1) দশায় গাঢ়ত্বও নির্দিষ্ট বা অপরিবর্তনীয় হবে। সুতরাং C সংখ্যক অবয়বের জন্য সিস্টেমে C(P-1) সংখ্যক সংযুক্তি চলরাশি অচল (nonvariant) বা অপরিবর্তনীয় বা নির্দিষ্ট হবে।

$$\text{সুতরাং সিস্টেমে স্বনির্ভর চলরাশি বা স্বাতন্ত্র্যমাত্রার মান } F = P(C-1) + 2 - C(P-1)$$

$$\text{অথবা } F = C - P + 2 \text{ বা } P + F = C + 2 \dots\dots\dots 4.8$$

অর্থাৎ 'দশা ও স্বাতন্ত্র্যমাত্রার যোগফল অবয়ব সংখ্যার চেয়ে দুই বেশী'।

#### 4.4.2. দশা নিয়মের কতকগুলো মুখ্য বিশেষত্ব :

উপরোক্ত দশা নিয়ম সম্বন্ধীয় কতকগুলো মুখ্য বিশেষত্ব আমাদের মনে রাখা প্রয়োজন। সেগুলো হ'ল

- a) দশা নিয়ম উপাপাদনে শুধুমাত্র চাপ, উষ্ণতা ও বিভিন্ন রাসায়নিক সংযুক্তির কথা বিবেচনা করা হয়েছে। তড়িৎ বিভব, চৌম্বক বিভব ইত্যাদির ন্যায়  $q$  সংখ্যক অন্যান্য কারক বা চলরাশির ওপর সিস্টেমের সাম্যাবস্থা নির্ভরশীল হলে দশা নিয়ম হবে :  $F = C - P + 2 + q$  ..... (4.13)
- b) সিস্টেমের বিশেষ অবস্থায় কতকগুলি কারক বা স্বনির্ভর চলরাশি অপরিবর্তনীয় হ'লে সিস্টেমে  $F$  এর মানও ততগুলি কারক সংখ্যার সমান কমে যাবে। যেমন চাপ = ধ্রুবক হ'লে দশা নিয়ম হবে  $F' = C - P + 2 - 1 = C - P + 1$  ..... 4.14। আবার একই সঙ্গে চাপ ও উষ্ণতা ধ্রুবক হ'লে, দশা নিয়ম হবে  $F'' = C - P + 2 - 2 = C - P$  ..... 4.15।

এখানে  $F'$  ও  $F''$  যথাক্রমে একটি ও দুটি সচলরাশিকে ধ্রুবক রাখা অবস্থায়  $F$  কে বোঝাচ্ছে।

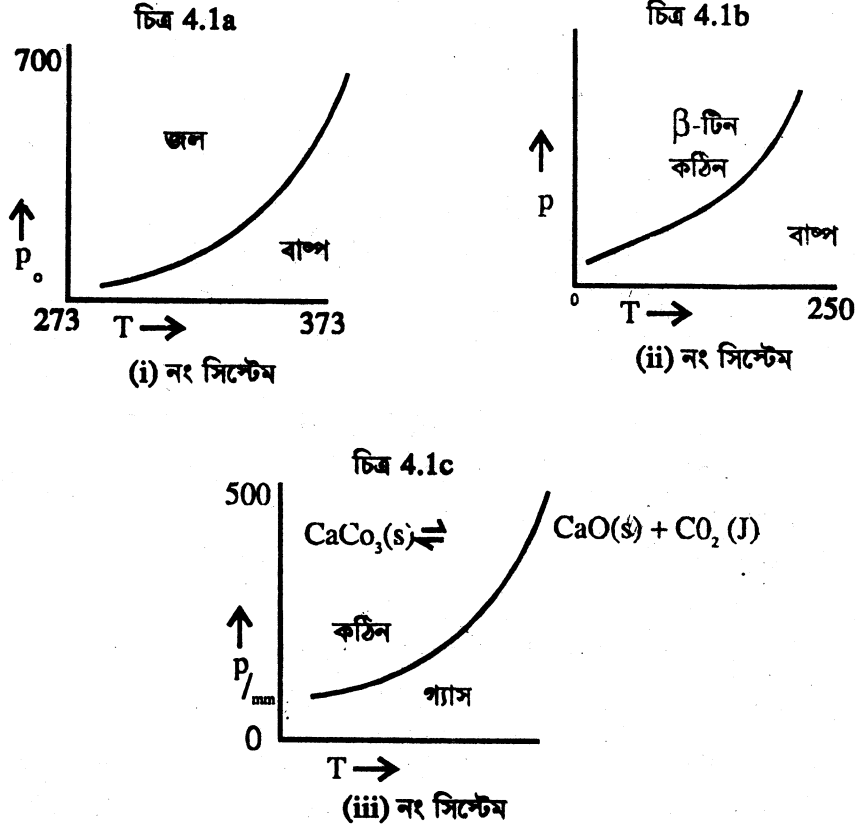
- c)  $F$  সর্বদা পূর্ণসংখ্যা। সর্বনিম্ন মান শূন্য। এর ঋণাত্মক মান সম্ভব নয়।  $F$  এর মান শূন্য হ'লে সাম্যাবস্থায় সর্বোচ্চ (maximum) দশাসংখ্যা  $P_{max}$  হ'বে  
 $P_{max} = C - F + 2 = C - 0 + 2 = C + 2$  ..... (4.16)  
 সিস্টেমে অন্যান্য  $q$  সংখ্যক কারক থাকলে  $P_{max} = C + 2 + q$  ..... (4.17)  
 সূত্রাং অন্যান্য কারকের অনুপস্থিতিতে ( $q=0$ ) এক অবয়বী সিস্টেমে  $P_{max} = 3$ , দুই অবয়বী সিস্টেমে  $P_{max} = 4$  ইত্যাদি।
- d) 4.8 সমীকরণটি পদার্থের প্রকৃতি (nature) ও (amount) পরিমাণ এর উপর নির্ভর করে না। এই সমীকরণ পদার্থের গঠন (Constitution) বা আণবিক জটিলতা (molecular complexity) র ধারণা দেয় না।

- e) দশার স্থায়িত্ব (stability) বিষয়ক এই নিয়মানুসারে একই স্বাতন্ত্র্যমাত্রার বিভিন্ন সিস্টেমের একইরকম ব্যবহার হবে। দশাচিত্র (Phase diagram) দ্বারা দশার স্থায়িত্ব সম্বন্ধীয় এই সাধারণ ব্যবহার বোঝা যায়। দশার পরিবর্তনটি ভৌত বা রাসায়নিক বাই হোক না কেন স্বাতন্ত্র্যমাত্রার মান এক হলে উষ্ণতা চাপ ও সংযুক্তি (পার্টিকুল)র পরিবর্তনে সিস্টেমগুলির দশাসাম্যের ক্ষেত্রে একইরকম ব্যবহার হবে। উদাহরণস্বরূপ তিনটি বিভিন্ন

আবস্থা সিস্টেমে নেওয়া যাক। যেমন - i) তরল জল ও জলীয় বাষ্প ii) কঠিন  $\beta$  টিন ও তার বাষ্প iii) উচ্চ উষ্ণতায় কঠিন ক্যালসিয়াম কার্বনেট অর্থাৎ কিছুটা বিয়োজিত অবস্থায় ক্যালসিয়াম কার্বনেট। এখন এই সিস্টেমগুলির অনুপস্থিত জ্ঞাতব্য বিষয়গুলি নীচে দেওয়া হ'লো :

সিস্টেম	সহাবস্থিত দশা	দশা (P) ও অবয়বের (C) এর সংখ্যা	স্বাতন্ত্র্যমাত্রার মান (F)
i) জল ও জলীয় বাষ্প	তরল-গ্যাস	$P=2, C=1$	$F=1-2+2=1$
ii) টিন ও তার বাষ্প	কঠিন-গ্যাস	$F=2, C=1$	$F=1-2+2=1$
iii) ক্যালসিয়াম-কার্বনেট	কঠিন-কঠিন-গ্যাস	$P=2, C=2$	$F=2-3+2=1$

তিনটি সিস্টেমই একচল হওয়ায় দশা নিয়মানুযায়ী তাদের একইরকম ব্যবহার হওয়ার কথা। 4.1 নম্বর চিত্রে তাদের পরীক্ষালব্ধ বাষ্পচাপ উষ্ণতা লেখ দেওয়া হ'লো।



4.1 চিত্র এতে দেখা যাচ্ছে সম্পূর্ণ আলাদা সিস্টেম হওয়া সত্ত্বেও সিস্টেম তিনটির চাপ/উষ্ণতার লেখগুলি প্রায় একই ধরনের।

- f) সিস্টেমের স্বাভাবিকমাত্রা ও অবয়ব সংখ্যা জানা থাকলে সাম্যাবস্থায় সিস্টেমে যতগুলি দশা একত্রে সহাবস্থান করে তা জানা যায়। কাজেই এরূপ অনুসন্ধান থেকে বুঝতে পারা যায় সিস্টেমটি সমসত্ত্ব বা অসমসত্ত্ব এবং অসমসত্ত্ব হলে সিস্টেমে কটি দশা বর্তমান। অতএব এরূপ অনুসন্ধান থেকে সিস্টেমে নতুন কোন দশার উপস্থিতির ধারণা করা যায়। ভর-ক্রিয়া সূত্র (Law of mass action) থেকে এরূপ কোন ধারণা করা সম্ভব নয়।
- g) প্রায়োগিক ক্ষেত্রে (Practical field) দশা নিয়মের বহুল ব্যবহার আছে। যথা মিশ্রণ থেকে লবণের পৃথকীকরণ, ধাতুমিশ্র তৈরী, নির্দিষ্ট উৎপাদক (product) পেতে উষ্ণতা ও চাপকে সুনির্দিষ্ট করতে সাহায্য, ইত্যাদি।

### অনুশীলনী - 3

ধরুন জলের চারটি দশা। যথা বরফ I, বরফ II, জল ও জলীয় বাষ্প। কোন অবস্থাতে কি জলের এই চারটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকতে পারে ?

### 4.5. একটি বিশুদ্ধ পদার্থের দশা স্থায়ীত্ব (Stability of phases of a pure substance)

দশা সাম্যের শর্ত থেকে আমরা জানি যে পরস্পর সংলগ্ন দশাগুলির মধ্যে যে দশাটিতে পদার্থের রাসায়নিক বিভব সবথেকে কম যে দশা সবচেয়ে বেশী স্থায়ী। সাম্যাবস্থায় সিস্টেমে যে কোন নির্দিষ্ট পদার্থের সমস্ত দশার সর্বত্র রাসায়নিক বিভব সমান হয়। এই সত্যটি ভালভাবে বুঝতে এমন একটি সিস্টেম কল্পনা করা যাক যেখানে স্থানান্তরে বিভিন্ন রাসায়নিক বিভব দেখা যেতে পারে। ধরা যাক এরূপ সিস্টেমের কোন বিন্দু A-তে i পদার্থের রাসায়নিক বিভব  $\mu_A(i)$  এবং B বিন্দুতে  $\mu_B(i)$ । যদি dn পরিমাণ পদার্থ প্রথম বিন্দু A থেকে নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় দ্বিতীয় বিন্দু B-তে পৌঁছায় তবে প্রথমক্ষেত্রে গিবস অপেক্ষকের পরিবর্তন হবে  $-\mu_A(i)dn$ । দ্বিতীয়ক্ষেত্রে তা হবে  $\mu_B(i)dn$ । ফলে সমগ্র পরিবর্তন হবে  $dG = [\mu_B(i) - \mu_A(i)] dn$ । i এর রাসায়নিক বিভব যদি A-তে B-এর তুলনায় বেশি হয়, তবে এরূপ পরিবর্তন গিবস অপেক্ষককে কমাবে। সুতরাং এরূপ পরিবর্তন হবে প্রকৃতির স্বাভাবিক নিয়মানুগ। কেবলমাত্র যদি  $\mu_A(i) = \mu_B(i)$  হয় অর্থাৎ গিবস শক্তির অপেক্ষকের মান সমান হয় তখনই সিস্টেমে i পদার্থের বন্টনে সাম্যাবস্থা বজায় থাকে।

সমান রাসায়নিক বিভবের এই তত্ত্ব অবশ্য অনেকগুলি দশা একই সঙ্গে সাম্যাবস্থায় থাকলেও প্রযোজ্য হয়। সমীকরণ 4.12 এর সাহায্যে তা ভালভাবে বোঝা যায়। উদাহরণ স্বরূপ বলা যায় যদি একটি কঠিন, তরল ও তার বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকে, তাহলে পদার্থটির রাসায়নিক বিভব গ্যাস, তরল ও কঠিনের সর্বত্র সমান হয়। সাম্যাবস্থায় সিস্টেমে যে কোন নির্দিষ্ট পদার্থের সমস্ত দশার সর্বত্র রাসায়নিক বিভব সমান হয় - এই সত্যকে ব্যবহার করে বিশুদ্ধ পদার্থের রাসায়নিক বিভব  $\mu$  বনাম উষ্ণতা T এর লেখ থেকে, বিভিন্ন উষ্ণতায় বিশুদ্ধ পদার্থের বিভিন্ন দশার স্থায়ীত্ব বোঝা যায়। তাপগতিবিদ্যা থেকে আমরা জানি

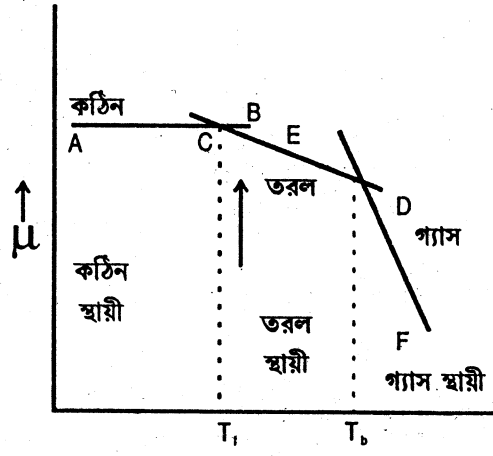
$$d\mu = \bar{V} dp - \bar{S} dt \dots\dots\dots (4.18)$$

যেখানে  $\bar{V}$  ও  $\bar{S}$  যথাক্রমে, মোলার আয়তন ও মোলার এনট্রপি, P ও T যথাক্রমে চাপ ও উষ্ণতা।

$$\text{সুতরাং নির্দিষ্ট চাপে } dp=0 \text{ এবং } (d\mu/\delta T)_p = -\bar{S} \dots\dots\dots (4.19)$$

সুতরাং  $\mu$  বনাম T লেখের নতি (slope) হ'ল মোলার এনট্রপি  $\bar{S}$  এর সঙ্গে সমান। আবার যেহেতু তাপগতির তৃতীয় সূত্র অনুযায়ী যে কোন উষ্ণতায় পদার্থের এনট্রপি S ধনাত্মক, সুতরাং যে কোন উষ্ণতায়  $\mu$  বনাম T লেখের নতি ঋণাত্মক। এখন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একই পদার্থের গ্যাস (g), তরল (l) ও কঠিন (s) অবস্থার কথা বিবেচনা করলে আমরা পাই  $\bar{S}_g > \bar{S}_l > \bar{S}_s$  - যেখানে  $\bar{S}_g > \bar{S}_l$  ও  $\bar{S}_l > \bar{S}_s$  যথাক্রমে গ্যাস, তরল, ও কঠিন পদার্থের মোলার এনট্রপি। কারণ গ্যাস থেকে তরলে রূপান্তরিত হলে গ্যাস অণু অনেকখানি তার স্বাধীন গতি হারাতে বাধ্য হয়। আবার তরল থেকে কঠিন হলেও তরল অণু কিছুটা স্বাধীন গতি হারায়।

সুতরাং  $\mu$  বনাম  $T$  লেখের নতি ( $\delta\mu/\delta T$ ) সর্বদা ঋণাত্মক এবং মানের দিক থেকে গ্যাস  $>$  তরল  $>$  কঠিন এইরূপ ক্রম দেখায়। অর্থাৎ  $\mu$  বনাম  $T$  লেখের পরম নতির মান কঠিনের থেকে তরলে এবং তরলের থেকে গ্যাসের বেশি সুতরাং সমীকরণ (4.19),  $\mu$  বনাম  $T$  লেখ সম্বন্ধে একটি সাধারণ ধারণা দেয়। এই ধারণার পরিপ্রেক্ষিতেই চিত্র (4.2) তে তিনটি দশার  $\mu$  বনাম  $T$  লেখ আঁকা হয়েছে। উর্ধ্বপাতন হয় না এমন বেশীর ভাগ পদার্থের ক্ষেত্রেই আমরা এরূপ লেখ পেয়ে থাকি। C বিন্দুতে অর্থাৎ হিমাঙ্ক ( $T_f$ ) কঠিনের লেখ (AB) তরলের লেখ (CD) এর সাথে মিলিত হয়। একইভাবে E বিন্দুতে অর্থাৎ স্ফুটনের উষ্ণতায় ( $T_b$ -তে) তরলের লেখ (CD) ও বাষ্পের লেখ (EF) মিলিত হয়। অর্থাৎ ( $T_b$ ) উষ্ণতায়  $\mu(\text{তরল}) = \mu(\text{গ্যাস})$  যাদের উর্ধ্বপাতন হয় না। বিন্দু ( $T_f$ ) এ  $\mu(\text{কঠিন}) = \mu(\text{তরল})$  যে কোন উষ্ণতায় কম  $\mu$  এর ঐ উষ্ণতায় প্রায় স্থায়ী হিমাঙ্ক।



চিত্র- 4.2  $\mu$  বনাম  $T$  লেখ

#### 4.5.1. যে সব পদার্থের সাধারণ চাপে উর্ধ্বপাতন হয় না :

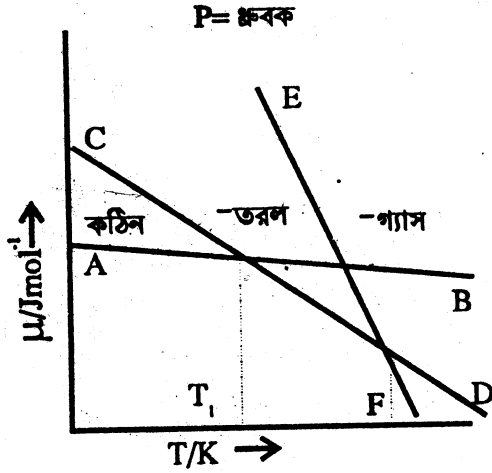
চিত্র 4.2a দেখায় যে কোন উষ্ণতায় কোন দশা স্থায়ী হয়। বেশী উষ্ণতায় গ্যাসীয় দশায় সবচেয়ে  $\mu$  কম হওয়ায় বেশী উষ্ণতায় গ্যাসীয় দশা স্থায়ী হয় কিন্তু  $T_b$  উষ্ণতার কমে বাষ্পের রাসায়নিক বিভব তরলের রাসায়নিক বিভব থেকে বেশী হয়। সুতরাং তরল দশা তখন স্থায়ী হয়। সিস্টেমকে আরো ঠান্ডা করলে  $T_f$  এর কম উষ্ণতায় তরলের রাসায়নিক বিভব কঠিনের রাসায়নিক বিভব থেকে বেশী হয়। সুতরাং তরল  $T_f$  থেকে  $T_b$  এর মধ্যে স্থায়ী হয়।  $T_f$  এর নীচের উষ্ণতায় কঠিন দশা স্থায়ী। যে সকল পদার্থের উর্ধ্বপাতন (sublimation) হয় না চিত্র 4.2a তাদের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য।

#### 4.5.2. যে সব পদার্থের সাধারণ চাপে উর্ধ্বপাতন হয় :

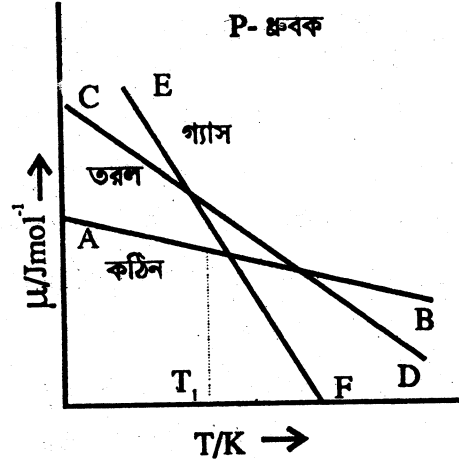
সাধারণ চাপে যাদের উর্ধ্বপাতন হয় তাদের ক্ষেত্রে  $\mu$  বনাম  $T$  লেখ অনেকটা 4.2b এর মতো। এই চিত্রে কঠিন AB ও গ্যাস EF এর লেখ যে তাপমাত্রায় মিলিত হয়েছে, তাই হ'ল উর্ধ্বপাতন উষ্ণতা (sublimation temperature)। সুতরাং এই উষ্ণতা  $T_s$  এর নীচে ও ওপরে যথাক্রমে কঠিন ও গ্যাসীয় দশা স্থায়ী।

ক্লাপেরনের (Clapeyron) সমীকরণ থেকে আমরা জানি চাপ কমালে সিস্টেমের গলনাঙ্ক (melting point) এর তুলনায় স্ফুটনাঙ্ক (boiling point) -এর পরিবর্তন হ'বে বেশী। এর ফলে অপেক্ষাকৃত কম চাপে, তরলের স্ফুটনাঙ্ক কোন কোন সময় কঠিনের গলনাঙ্কের চেয়েও কম উষ্ণতায় হয়। এক্ষেত্রে পদার্থের মধ্য অবস্থাটি অর্থাৎ তরল অবস্থাটি বোঝাই যাবে না। - তার আগেই পদার্থটি কঠিন থেকে সরাসরি বাষ্পে পরিণত হ'বে। এটাই হ'ল পদার্থের উর্ধ্বপাতন। সুতরাং  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখ কিরূপ হবে কিংবা সিস্টেমে কি ধরনের দশা স্থায়ী হ'বে, তার পরীক্ষণের চাপের উপরও নির্ভর করবে। এই জন্যই  $5.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  চাপে কঠিন  $\text{CO}_2$  গলে কিন্তু তার নীচে কঠিন  $\text{CO}_2$  এর উর্ধ্বপাতন হয়।





চিত্র 4.2 a



চিত্র 4.2 b

চিত্র 4.2a যে সব পদার্থের উর্ধ্বপাতন হয় না। স্থিরচাপে রাসায়নিক বিভব  $\mu$  বনাম উষ্ণতা  $T$  এর লেখ।

চিত্র 4.2b যে সব পদার্থের উর্ধ্বপাতন হয় রাসায়নিক বিভব  $\mu$  বনাম উষ্ণতা  $T$  এর লেখ।

#### অনুশীলনী - 4

সাম্যাবস্থায় চাপের সাথে উষ্ণতার সম্পর্ক প্রকাশ করে ক্ল্যাপেরন সমীকরণ  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  এই সমীকরণ থেকে বলুন চাপ বাড়লে স্ফুটনাঙ্ক ও গলনাঙ্ক বাড়বে না কমবে? স্ফুটনাঙ্ক এবং গলনাঙ্কের মধ্যে কোনটির বেশী পরিবর্তন হবে?

5. একটি আবদ্ধ সিস্টেমে একটি বিশুদ্ধ পদার্থের ক্ষেত্রে  $d\mu = \bar{V} dp - \bar{S} dt$  এই সমীকরণ থেকে বিভিন্ন চাপে  $\mu$  বনাম  $T$  লেখ আঁকুন। চাপের পরিবর্তনে স্ফুটনাঙ্ক বা গলনাঙ্ক কোনটির বেশী পরিবর্তন হবে - লেখ থেকে দেখান।

#### 4.6. দশার সংক্রমণ বা রূপান্তর এবং বিশৃঙ্খল তাপগ্রাহিতা (Phase transition and heat capacity anomalies)

চাপ বা উষ্ণতার পরিবর্তনে বা উভয়ের প্রভাবে এক দশা থেকে অন্য দশায় রূপান্তরকে সাধারণ দশা রূপান্তর বা দশা সংক্রমণ বলে। এটি দু'রকমের। যে সকল দশা রূপান্তরে লীন তাপের ( $\Delta H$ ) প্রয়োজন হয় এবং ফলে একটি সুনির্দিষ্ট এনট্রপির ( $\Delta S = \Delta H/T$ ) পরিবর্তন হয়, তাদের প্রথম ক্রমিক দশা রূপান্তর (1st order phase transition) বলে। এই প্রকার রূপান্তরের কয়েকটি উদাহরণ হল: জল থেকে জলীয় বাষ্প বরফ থেকে জল, রোহম্বিক সালফার (rhombic Sulphur) থেকে মনোক্লিনিক সালফার (Monoclinic Sulphur) ইত্যাদি। এদের প্রত্যেকটির রূপান্তরের সময় তাপ শোষিত বা বর্জিত (উপরোক্ত উদাহরণগুলিতে শোষিত) হয়। কিন্তু উষ্ণতার দৃশ্যই (দৃশ্য যোগ্য) কোন পরিবর্তন

হয় না। এর অর্থ হ'ল প্রথম ক্রমিক দশা রূপান্তরে তাপগ্রাহিতা (heat capacity)- যা কিনা শোষিত তাপ ও উষ্ণতা পরিবর্তনের অনুপাত তা, হ'ল একটি সূবৃহৎ বা অসীম রাশি।

দ্বিতীয় ক্রমিক দশা রূপান্তরে কোন লীন তাপের প্রয়োজন হয় না। ফলে এনট্রপির পরিবর্তন শূন্য। আবার এর ফলে রূপান্তরের সময় তাপগ্রাহিতার একটি মাপযোগ্য পরিবর্তন হয়। এই ধরনের দশা পরিবর্তনের কয়েকটি উদাহরণ হল (i)  $\lambda$  বিন্দুতে তরল He I থেকে তরল He II এ রূপান্তর (ii) কুরী বিন্দুতে (Curie Point) ফেরো ম্যাগনেটিক পদার্থ থেকে পারাম্যাগনেটিক পদার্থে রূপান্তর (iii) সাধারণ পরিবাহী থেকে অতি পরিবাহী পদার্থে রূপান্তর ইত্যাদি। পরিবাহী অতিপরিবাহী রূপান্তরের সময় পদার্থ বৈদ্যুতিক বাধা (electrical resistance) হারায়। Pb, In, Ti প্রভৃতির এই ধরনের দশা রূপান্তর হয়। পরবর্তী অংশে আমরা একক বা দ্বি অবয়বী সিস্টেমে যারা প্রথম ক্রমিক দশা রূপান্তর দেখায় - তাদের সম্বন্ধে আলোচনা করবো।

#### 4.7. এক অবয়বী সিস্টেমে দশা নিয়মের ব্যবহার ও দশাচিত্র তৈরীর বিভিন্ন পদ্ধতি : (Use of phase rule in one component system)

যে চিত্রের সাহায্যে বিভিন্ন বাহ্যিক অবস্থায় পদার্থ বা পদার্থসমূহের ভিন্ন ভিন্ন দশার স্থায়ীত্ব বোঝা যায়। তাকে দশাচিত্র (Phase diagram) বলে। এক অবয়বী সিস্টেমে অনেকক্ষেত্রে বিভিন্ন সূনির্দিষ্ট চাপ (p) -এ সংক্রমণ (transition) উষ্ণতা (T) মেপে, P বনাম T লেখের সাহায্যে দশাচিত্র পাওয়া যায়।

এই সিস্টেমে যেহেতু অবয়ব সংখ্যা  $C=1$ , অতএব দশা নিয়ম (4.8) প্রয়োগ করলে পাই, এখানে স্বাতন্ত্র্যমাত্রা  $F=C-P+2=1-P+2=3-P$

অতএব যখন সিস্টেমে শুধুমাত্র একটি দশাই বর্তমান অর্থাৎ  $P=1$  (এটাই P এর সবচেয়ে কম মান, কারণ  $P=0$  হলে পদার্থের অস্তিত্বই থাকে না)।

$F=3-1=2$  এর অর্থ হ'ল দশার স্থায়ীত্ব বজায় রেখে চাপ (P) ও উষ্ণতা (T) এই দুটিকেই এক্ষেত্রে স্বাধীনভাবে সচল রাখা যায়। সুতরাং দশাচিত্রে তার একটি ক্ষেত্রাক্তল দিয়ে পদার্থের এই অবস্থা বোঝা যায়। অন্যকথায় একটিনাত্র দশা (অর্থাৎ যখন একাধিক দশার সাম্যাবস্থা থাকে না) দশাচিত্রে একটি ক্ষেত্র দ্বারাই নির্দেশিত হয়। এই ধরনের দশাচিত্র 4.3 থেকে 4.7 এ দেখান হয়েছে।

যখন দুটি দশা সাম্যাবস্থায় থাকে,  $F=3-P=3-2=1$

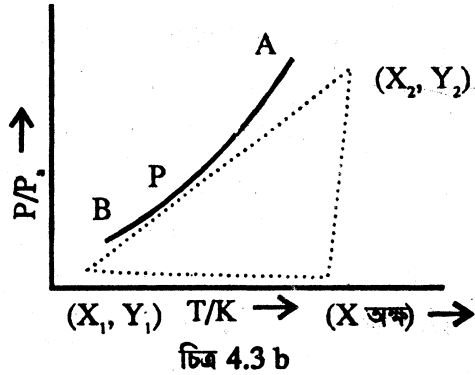
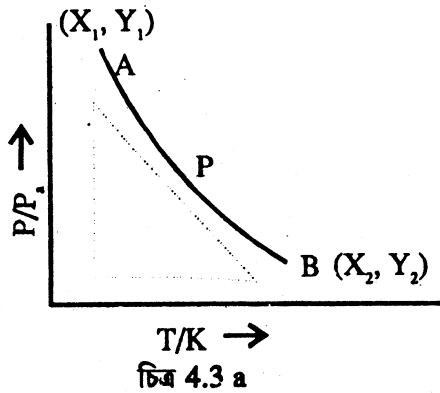
এর অর্থ হ'ল এক্ষেত্রে দুটি দশার সাম্যাবস্থা বজায় রাখতে গেলে P ও T এর মধ্যের যে কোন একটাই কেবলমাত্র স্বাধীন চলরাশি হ'তে পারে এবং অন্যটি অপরিষ্কার একটি সূনির্দিষ্ট মানের জন্য আপনা থেকেই সূনির্দিষ্ট হ'বে। দুটি দশার স্থায়ীত্ব বজায় রাখতে গেলে এর অন্যথা করা যায় না। উদাহরণ হিসাবে বলা যায় একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় একটি বিতলিত তরলের সাম্য বাষ্পচাপ বা সংপৃক্ত বাষ্পচাপ নির্দিষ্ট। 1বায়ুমণ্ডলীয় চাপ বা  $1.013325 \times 10^5$  প্যাস্কাল (Pa) চাপে

বিশুদ্ধ তরলের স্ফুটনান্দ নিদিষ্ট। আবার নির্দিষ্ট চাপে বিশুদ্ধ কঠিনের সংক্রমণ উষ্ণতা (transition temperature) ও নির্দিষ্ট। অন্যকথায় দুটি দশার সাম্যাবস্থা নির্দেশিত হয় দশাচিত্রের একটি রেখার দ্বারা। অতএব চাপ P বনাম উষ্ণতা T এর লেখচিত্র দিয়ে এক অবয়বী সিস্টেমের দশাচিত্র সহজেই বোঝা যায়। এই লেখটির নতি (Slope) হল  $dP/dT$  এবং সাম্যাবস্থার প্রতিটি বিন্দু এখানে নিম্নলিখিত ক্ল্যাপেরন (Clapeyron) সমীকরণ দিয়ে ব্যাখ্যা করা যায়।

$$\frac{dp}{dt} = \frac{L}{T\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \dots \dots \dots (4.20) \quad (\text{যেখানে}$$

$L=\Delta H$  হ'ল সংক্রমণের লীনতাপ এবং  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ও  $\Delta V$  হ'ল যথাক্রমে সংক্রমণের এনথ্যালপি, এনট্রপি, ও আয়তন পরিবর্তন।) ক্ল্যাপেরন সমীকরণ হল দশা পরিবর্তনের একটি গুরুত্বপূর্ণ ফল যা দশা সীমারেখার যে কোন বিন্দুতেই চূড়ান্তভাবে সত্য এবং বিশুদ্ধ পদার্থের যে কোন দশা পরিবর্তনের জন্যই অপরিবর্তনীয় ও ব্যবহারযোগ্য। এক্ষেত্রে

- (i)  $dP/dT$  যদি ঋণাত্মক হয়, উষ্ণতা বাড়ার ( $dT$  ধনাত্মক) সাথে চাপ কমবে ( $dP$  ঋণাত্মক)। সেক্ষেত্রে লেখ হবে (4.3a) এর মতো।
- (ii) আবার যদি  $dP/dT$  ধনাত্মক হয়, তখন উষ্ণতা বাড়ার ( $dT$  ধনাত্মক) সাথে চাপ বাড়বে ( $dP$  ধনাত্মক), যেমন চিত্র (4.3a) তে দেখান হয়েছে।



চিত্র 4.3 P বনাম T লেখ

চিত্র 4.3a:  $dP/dT$  ঋণাত্মক; 4.3b :  $dP/dT$  ধনাত্মক

[AB সরলরেখার যে কোন P বিন্দু তে নতি =  $\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2}$  4.3a তে নতি ঋণাত্মক কিন্তু 4.3bতে

নতি ধনাত্মক।]

$L(=\Delta H)$  ও  $\Delta V$  জানা থাকলে ক্ল্যাপেরন সমীকরণ থেকে সহজেই  $dP/dT$  গণনা করতে পারা যাবে। সাধারণত দুটো দশা  $\alpha$  ও  $\beta$  এর মোলার আয়তন বার করতে দশা দুটোর ঘনত্ব ( $d_\alpha$  ও  $d_\beta$ ) এবং পদার্থটির মোলার ভর ( $M$ ) ব্যবহার করা হয়। অর্থাৎ  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  সংক্রমণের জন্য

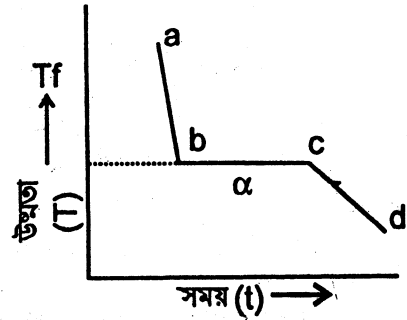
$$\Delta V = V_\beta - V_\alpha = M/d_\beta - M/d_\alpha = M(1/d_\beta - 1/d_\alpha) \dots \dots \dots (4.21)$$

## ত্রৈধবিন্দু (Triple Point)

যখন তিনটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকে F তার সম্ভাব্য মানগুলির মধ্যকার সবচেয়ে কম মান শূন্যতে পৌঁছায়। সুতরাং এই বিশেষ অবস্থা হতে পারে কেবলমাত্র একটি সুনির্দিষ্ট উষ্ণতা ও চাপে। অতএব এই বিশেষ অবস্থা দশাচিত্রে কেবলমাত্র একটি বিন্দু দ্বারা নির্দেশিত হয়। অন্য কথায় এক অবয়বী সিস্টেমে সর্বাপেক্ষা তিনটি দশা সহাবস্থান করতে পারে এবং তা করতে পারে কেবলমাত্র একটি বিন্দুতে। একে ত্রৈধবিন্দু (Triple Point) বলে। এই বিন্দু সিস্টেমের একটি আর্ন্তচরিত্রের (intensive property) পরিচায়ক। একে পরিবর্তন করা আমাদের সাধ্যের বাইরে। ত্রৈধবিন্দু নির্ধারিত হয় এমন একটি বিশেষ চাপ (P) ও উষ্ণতায় (T-তে) যাতে ঐ অবস্থায় পদার্থটির যে কোন তিনটি দশার যেমন কঠিন, তরল ও বাষ্পের রাসায়নিক বিভব সমান হয়। জ্যামিতিকভাবে এটা তিনটি সীমারেখা লেখের মিলনবিন্দুতে হয়। এটা লক্ষণীয় যে বিশুদ্ধ পদার্থের ত্রৈধবিন্দুর অবস্থান ঠিক করা সম্পূর্ণভাবে আমাদের সাধ্যের বাইরে। এটা ঘটে একটি নির্দিষ্ট চাপ ও উষ্ণতায় যা শুধুমাত্র পদার্থটির ধর্মের ওপর নির্ভরশীল। জলের ক্ষেত্রে এটা ঘটে 273.16K এবং 6.11 mbar (=4.58 Torr)-এ চাপ ও উষ্ণতার আর কোন যুগ্ম মানের জন্য বিশুদ্ধ জলের তিনটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকতে পারে না। তাই ত্রৈধবিন্দুকে তার এই অপরিবর্তনীয়তার জন্য কেলভিন উষ্ণতা স্কেলের সংজ্ঞায় ব্যবহার করা হয়। পরীক্ষামূলকভাবে দেখা যায় জলের স্বাভাবিক গলনাঙ্ক (Normal melting point) ত্রৈধবিন্দুর তুলনায় 0.01 K নীচে। এক সিস্টেমে চার বা তার বেশী দশা একত্রে থাকতে পারে না। কারণ তাহলে F স্বগাত্মক হবে - যার কোন অর্থ হয় না। অতএব সিস্টেমের ওরকম কোন অবস্থা সম্ভব নয়।

### a) দশাচিত্র তৈরীর বিভিন্ন পদ্ধতি :-

আমরা একটু আগেই দেখলাম যে দশাচিত্র তৈরীর অন্যতম সহজ পদ্ধতি হ'ল পদার্থটিকে বিভিন্ন সুনির্দিষ্ট চাপে রেখে দশা পরিবর্তনের সংক্রমণ উষ্ণতা বার করা। কিন্তু এক কেটলী জল ফুটলে দশা পরিবর্তন যেমন সহজে বোঝা যায়, সবসময় দশা পরিবর্তন বোঝা সেরকর্ম সহজ নয় - বিশেষতঃ যখন কঠিন - কঠিন দশা পরিবর্তন হয়। এসব ক্ষেত্রে বিশেষ প্রয়োগ কৌশল (technique) ব্যবহার করা প্রয়োজন। এরূপ একটি হ'ল (a) তাপীয় বিশ্লেষণ (thermal analysis) এখানে একক্রম সংক্রমণে (first order transition) এনথ্যালপি পরিবর্তনের প্রভাবের সুবিধাকে কাজে লাগান হয়। এই পদ্ধতিতে একটি বিশুদ্ধ পদার্থকে প্রথমে গলিত অবস্থায় নিয়ে গিয়ে ধীরে ধীরে ঠাণ্ডা করা হয়। উষ্ণতা কঠিনের গলনাঙ্কে এলে কঠিনীভবন শুরু হয় এবং বতরণ না কঠিনীভবন শেষ হয়, ততক্ষণ উষ্ণতার আর কোন পরিবর্তন হয় না। শীতলীকরণ চালিয়ে গেলে সম্পূর্ণ কঠিনীভবনের পর কঠিনের উষ্ণতা আরো কমতে থাকে। 4.4 চিত্রে উষ্ণতা T-সময় (t) লেখ এঁকে এটা বোঝান হয়েছে। ab তরলের শীতলীকরণ, bc জর কঠিনীভবন এবং cd কঠিনের শীতলীকরণ লেখ। b ও c বিন্দুকে বন্ধাক্রমে প্রথম রোধবিন্দু (first arrest point) এবং দ্বিতীয় বোধবিন্দু (second arrest point) বলা হয়। যখন একক্রম তাপউদগারী সংক্রমণ ঘটছে, 'হক্ট' চিহ্ন  $\alpha$ , উষ্ণতা হ্রাসের হ্রিতা নির্দেশ করছে। সংক্রমণ চোখে দেখা না গেলেও এটা হিমাঙ্ক  $T_f$  কে নির্দেশ করতে সাহায্য করছে।



চিত্র 4.4 সমচাপে শীতলীকরণ লেখ

## b) অতিরিক্ত উচ্চ চাপ (Ultra high pressure)

বর্তমানে অনেকক্ষেত্রে দশা পরিবর্তন খুব উচ্চ চাপে যেমন ডায়মণ্ড অ্যানভিল কোষে (Diamond anvil cell) সম্পন্ন করা হয়। অত্যাধুনিক যন্ত্রের সাহায্যে এই দশা পরিবর্তন বোঝা হয়। পদার্থটিকে দুটি উচ্চগুণের (high quality) হীরার টুকরার মাঝের খোলে (cavity) রাখা হয় এবং তারপর স্ক্রু (Screw) সাহায্যে চাপ দেওয়া হয়। স্ক্রু কে একপাক ঘুরিয়ে এখন প্রায়  $10^6$  অ্যাটমোসফেরার চাপ সৃষ্টি করা সম্ভব। পদার্থের সঙ্গে কয়েক টুকরা রুবী মিশিয়ে বর্ণালীযন্ত্রে উচ্চচাপে তার বর্ণালীর পরিবর্তন লক্ষ করে চাপের পরিমাপ করা হয়। উচ্চচাপে পদার্থটির ধর্ম - ডায়মণ্ড অ্যানভিলের মধ্য দিয়ে লক্ষ্য করা হয়। এই পদ্ধতির সাহায্যে সমযোজী পদার্থের ধাতব অবস্থায় সংক্রমণের পরীক্ষা করা হয়। যেমন আয়োডিন  $200 \text{ K bar} (=200000 \text{ অ্যাটমোসফেরার}) I_2$  অবস্থাতেই ধাতব রূপ ধারণ করে। কিন্তু সেটা আবার  $210 \text{ K bar}$  এ এক আণবিক ধাতব আয়োডিনে রূপান্তরিত হয়। পৃথিবী বা বড় বড় গ্রহের অভ্যন্তরে পদার্থের অবস্থা জানতে এই ধরনের অনুসন্ধান প্রয়োজন। উল্লেখ্য পৃথিবীর কেন্দ্রের চাপ প্রায়  $5 \times 10^6 \text{ bar}$ । বড় গ্রহের অভ্যন্তরে এমনকি হাইড্রোজেনও ধাতব অবস্থায় আছে বলে মনে করা হয়।

## 4.8. জলের দশা লেখচিত্র : (phase diagram of water)

চিত্র 4.5 এ জলের দশা লেখ দেখান হয়েছে। এই দশা সাম্যের ক্ষেত্রে ক্ল্যাপেরন সমীকরণ (4.20) ও দশা নিয়ম (4.8) ব্যবহার করা যেতে পারে। প্রথমে নিম্নলিখিত তিনটি দশা সাম্যের জন্য ক্ল্যাপেরন সমীকরণের ব্যবহার দেখা যাক।

i) গলন (fusion) : বরফ (জল)  $\rightleftharpoons$  তরল (জল)

ii) বাষ্পীভবন (vapourization) : তরল (জল)  $\rightleftharpoons$  বাষ্প (জল)

iii) উর্ধ্বপাতন (sublimation) : বরফ (জল)  $\rightleftharpoons$  বাষ্প (জল)

এই সমীকরণ থেকে বোঝা যাবে কোন প্রক্রিয়ায় চাপ  $P$  বনাম তাপমাত্রা  $T$  এর লেখের নতি ( $=dP/dT$ ) বেশি এবং তা ধনাত্মক না ঋণাত্মক।

### 4.8.1. কোন প্রক্রিয়ায় নতি (slope) ধনাত্মক ?

উপরোক্ত সমস্ত সংক্রমণ প্রক্রিয়া (বাম থেকে ডান) তাপগ্রাহী (endothermic)। অতএব প্রত্যেক সংক্রমণের জন্য  $\Delta H$  ধনাত্মক। কিন্তু আমরা জানি জল বেশির ভাগ তরল থেকে আলাদা। তার ব্যতিক্রম প্রসারণ হয়। ফলে বরফ জলে ভাসে। অর্থাৎ জলের ঘনত্ব বরফের থেকে বেশি। অর্থাৎ নির্দিষ্ট ভরে (যেমন মোলার ভরে) জলের আয়তন ( $V_l$ ) বরফের আয়তনের ( $V_s$ ) তুলনায় কম। অতএব (i) নম্বর সাম্যে বাষ্প থেকে ডানদিকে গেলে আয়তনের পরিবর্তন

$$\Delta V_{\text{ক্লন}} = V_l - V_s = - \text{রাশি (ঋণাত্মক রাশি)}$$

সুতরাং ক্ল্যাপেরন সূত্র (4.20) অনুযায়ী গলনের ক্ষেত্রে

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{গলন}} = \frac{\Delta H_{\text{গলন}}}{T\Delta V_{\text{গলন}}} = - \frac{+ \text{রাশি}}{(+ \text{রাশি}) (-\text{রাশি})} = - \text{রাশি} \quad (4.22)$$

আবার জল ছাড়া অন্যান্য বেশীর ভাগ তরলের ক্ষেত্রে  $\Delta V_{\text{গলন}} = + \text{রাশি}$  হওয়ায় তাদের ক্ষেত্রে  $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\text{গলন}} = + \text{রাশি}$ ।

অপরপক্ষে স্টীম বা বাষ্পের আয়তন একই ভরের তরল ও কঠিনের আয়তনের তুলনায় সবসময়ই (জল ও অন্যান্য বেশির ভাগ পদার্থের ক্ষেত্রে) অনেকগুণ বেশি হওয়ায় ও নম্বর সাম্যে বাম থেকে ডানদিকে গেলে সর্বদা  $\Delta V_{\text{গলন}} = + \text{রাশি}$ ।

অতএব জলসহ প্রায় সমস্ত পদার্থের ক্ষেত্রেই কঠিনের উর্ধ্বপাতন ও তরলের বাষ্পীভবনের জন্য P বনাম T লেখের নতি

$$\text{রাশি } \frac{dP}{dT} = \frac{+ \text{রাশি}}{(+ \text{রাশি}) (-\text{রাশি})} = + \text{রাশি} \dots\dots\dots (4.23)$$

সমীকরণ 4.22 দেখায় যে গলনের ক্ষেত্রে P বনাম T লেখের নতি হ'ল ঋণাত্মক এবং চিত্র 4.5 এ বরফ গলনের জন্য যে oy লেখ তা সেই সত্যই দেখায়। সমীকরণ 4.23 দেখায় কেন জলের বাষ্পীভবনের লেখ oz এবং বরফের উর্ধ্বপাতনের লেখ Xo এর নতি ধনাত্মক। অন্যকথায় এর অর্থ চাপ বাড়লে বরফের গলনাঙ্ক (melting point) কমে। অপরপক্ষে জলের স্ফুটনাঙ্ক (boiling point) ও বরফের উর্ধ্বপাতনের উষ্ণতা (sublimation temperature) চাপ বাড়লে বাড়ে।

#### 4.8.2. কোন প্রক্রিয়ায় নতির পরম মান (absolute value) বেশী ?

জলের ব্যতিক্রান্ত প্রসারণের ফলে  $V_t > V_s$ । আবার  $\Delta V_{\text{বাষ্পীভবন}} = V_v - V_t$  এবং  $\Delta V_{\text{উর্ধ্বপাতন}} = V_v - V_s$

যেখানে  $V_v$ ,  $V_t$ ,  $V_s$  যথাক্রমে নির্দিষ্ট ভরের বাষ্প, তরল ও কঠিনের আয়তন। সুতরাং

$$\Delta V_{\text{বাষ্পীভবন}} > \Delta V_{\text{উর্ধ্বপাতন}} \quad |$$

এখন  $\Delta H_{\text{উর্ধ্বপাতন}} = \Delta H_{\text{গলন}} + \Delta H_{\text{বাষ্পীভবন}}$  হওয়ায়

$$\Delta H_{\text{উর্ধ্বপাতন}} > \Delta H_{\text{বাষ্পীভবন}}$$

অতএব সমীকরণ 4.20 থেকে পাই

$(\delta P/\delta T)_{\text{উর্ধ্বপাতন}} > (\delta P/\delta T)_{\text{বাষ্পীভবন}}$  অর্থাৎ এজমালি (Common) বিন্দু O তে (অর্থাৎ একই তাপমাত্রায়) উর্ধ্বপাতনের লেখ AO (চিত্র 4.5) বাষ্পীভবনের লেখ OC এর তুলনায় বেশী নতিসম্পন্ন। আবার চাপ বাড়ার সাথে  $V_v$  এর মান কমে বলে  $\Delta V_{\text{বাষ্পীভবন}}$  ও  $\Delta V_{\text{উর্ধ্বপাতন}}$  উভয়েই কমে। অপরপক্ষে চাপ বাড়ার সাথে এনথ্যালপির পরিবর্তনস্বরূপ  $\Delta H_{\text{বাষ্পীভবন}}$  এবং  $\Delta H_{\text{উর্ধ্বপাতন}}$  সমরূপ তাপমাত্রার অনুপাত প্রায় ধ্রুবক (ট্রাউটন ধ্রুবক  $= \Delta H_{\text{বাষ্পীভবন}}/T = 85 \text{JKmol}^{-1}$ .)

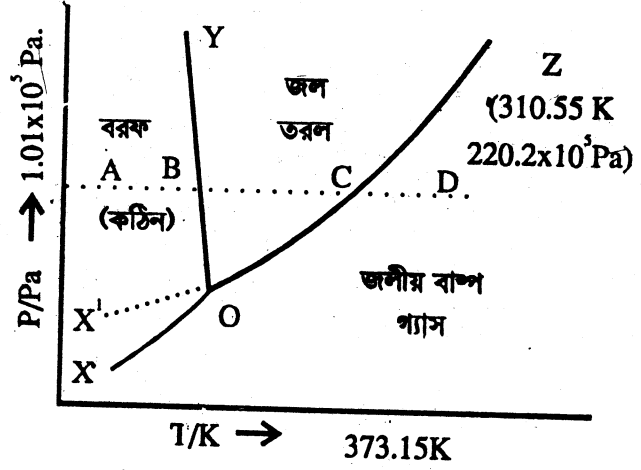
হওয়ায়, 4.20 সমীকরণ অনুযায়ী  $\frac{dP}{dT}$  এর মান বাড়বে। তাই চিত্র 4.5 এ আঁকা তরল-বাষ্প সীমারেখা OC এবং কঠিন বাষ্প সীমারেখা AO ওপরের দিকে ক্রমশ বেঁকে গিয়েছে।

গলনের ক্ষেত্রে এনথ্যালপির পরিবর্তন ধনাত্মক এবং আয়তনের পরিবর্তন সাধারণত ধনাত্মক (জলের ক্ষেত্রে ঋণাত্মক) কিন্তু পরিমাণে অল্প হওয়ায়  $dP/dT$  ধনাত্মক (জলের ক্ষেত্রে ঋণাত্মক) ও খুব বড়। ফলে উপরোক্ত তিনটি প্রক্রিয়ার মধ্যে পরিবর্তনের সীমারেখা সবচেয়ে বেশী খাড়া এবং চিত্র 4.5 এর এজমালি বিন্দু O তে আমরা পাই,

$$\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{\text{গলন}} > \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{\text{উষ্ণপান}} > \left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{\text{বাষ্পীভবন}}$$

চিত্র 4.5 এ জলের সরল দশাচিত্র আঁকা হয়েছে। উচ্চচাপে বরফের অনেকগুলি কঠিন দশা থাকলেও, চিত্র 4.5 এ তাদের আঁকা হয় নি। চাপ বাড়ার সাথে বরফের গলনাঙ্কের হ্রাস হয়—এই সত্যটির একটি সুন্দর ব্যবহার করা হয় শীতকালের খেলা বরফ স্কেটিং (skating) -এ।

এই খেলায় স্কেটারের জুতোর সঙ্গে ব্রেডের মত ধাতুর পাত যুক্ত থাকে। ব্যবস্থাটি এমনই যাতে স্কেটারের সঙ্গে বরফতলের স্পর্শক্ষেত্র খুবই কম হয়। এর ফলে স্কেটারের সমস্ত ভর ঐ ধাতবপাতের মধ্য দিয়ে বরফতলে পড়ে। তার ফলে বরফতলে যে উচ্চচাপের সৃষ্টি হয়, তাতে বরফ গলে। কারণ এই উচ্চচাপে বরফের গলনাঙ্ক কমে যায়। এখন বরফের তুলনায় জলের ঘনত্ব বেশি হওয়ায়, এই জল লুব্রিকেটিং (lubricating) তরলের কাজ করে। ফলে স্কেটারের গতি বাড়ে।



চিত্র 4.5 জলের সরল দশাচিত্র (অসম্পূর্ণ)

### 4.8.3. লেখচিত্রের রেখাগুলিতে দশানিয়মের ব্যবহার (Application of phase rule to the curves)

এখন এই তিনটি রেখা XO, OY, OZ তে দশানিয়ম  $F=3-P$  ব্যবহার করা যাক। যেহেতু এই তিনটি রেখার যে কোন বিন্দু (O বিন্দু ছাড়া) দুটি দশার সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করে এখানে  $P=2$  এবং  $F=3-2=1$  অর্থাৎ উষ্ণতা বা চাপকে নির্দিষ্ট করলে যথাক্রমে চাপ ও উষ্ণতা আপনা আপনি ভাবেই সুনির্দিষ্ট হয়। এখানে কম উষ্ণতা ও চাপের দিকে ZO রেখাকে বর্ধিত করলে ভগ্নরেখা  $OX'$  পাওয়া যায় এটা হ'ল অতি শীতল (supercooled) বা মেটোস্টেবল (metastable) জলের বাষ্পচাপ লেখ। এখানে এটা উল্লেখ্য যে বিশেষ যত্নসহকারে ঠাণ্ডা করলে অন্যান্য অনেক তরলের মত জল এমনকি তার গলনাঙ্কের নীচেও তরল অবস্থায় থাকতে পারে। সেই অবস্থায় জলকে অতিশীতল (super cooled) বলা হয়। এই অবস্থায় জল তার বাষ্পের সঙ্গে একটি মেটোস্টেবল (metastable) সাম্যাবস্থায় থাকে। জলের এই অবস্থায় P ও T এর সম্পর্কেই ভগ্নরেখা  $OX'$  এর সাহায্যে দেখান হয়েছে।  $OX'$  রেখা OX রেখার ওপরে। যার অর্থ হ'ল যে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় মেটোস্টেবল সিস্টেমের বাষ্পচাপ স্থায়ী (stable) সিস্টেমের বাষ্পচাপের চেয়ে বেশী। এর আবার অপগতিক অর্থ হ'ল মেটোস্টেবল সিস্টেমের রাসায়নিক বিভব স্থায়ী সিস্টেমের তুলনায় বেশি। এই তরলের স্বল্প আলোড়নে

(stirring) বা এতে অল্প বরফ যোগ করলে খুব সহজেই এই অবস্থা থেকে জলের কঠিনীভবন শুরু হয় এবং সিস্টেমের অপমাত্রা বাড়ে। লেখ OZ শেষ হয়েছে Z বিন্দুতে। এই বিন্দু সঙ্কট উষ্ণতা (critical temperature) বর্ণনা করে। এই উষ্ণতার ওপরে, যেমন অন্যান্য পদার্থের ক্ষেত্রে, জল শুধু গ্যাসীয় অবস্থাতেই থাকতে পারে।

#### 4.8.4. চিত্রের সমতলক্ষেত্রে দশানিয়মের ব্যবহার (Application of phase rule to phase areas in the diagram)

XOY সীমারেখার ভেতরের ক্ষেত্রে বরফ হল স্থায়ী দশা। YOZ ও XOZ রেখার ভেতরের ক্ষেত্রে স্থায়ী দশা হল যথাক্রমে জল (তরল) ও জলীয় বাষ্প। এই ক্ষেত্রগুলির (সীমারেখা ছাড়া) যে কোন বিন্দুতে কেবলমাত্র একটি দশাই বর্তমান। তাই এখানে  $P=1$  সুতরাং দশা নিয়মানুযায়ী  $F=3-P=3-1=2$  অর্থাৎ সিস্টেমকে স্থিরীকৃত বা স্পষ্টভাবে নির্দিষ্ট করতে এখানে কমপক্ষে দুটি চলরাশি ব্যক্ত করা প্রয়োজন। সুতরাং সিস্টেমের একটি বিন্দুকে যথাযথভাবে নির্দিষ্ট করতে এখানে উষ্ণতা ও চাপ উভয়ের মানই বলা প্রয়োজন।

#### 4.8.5. ত্রৈধবিন্দু (triple point)

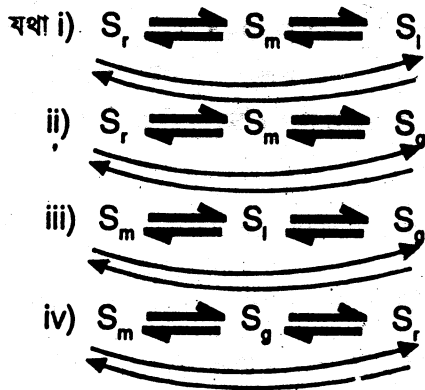
জল, বরফ ও বাষ্প তিনটি দশাই মিলিত হয়েছে O বিন্দুতে। এখানে উষ্ণতা  $T=273.16K$  এবং চাপ  $P=610Pa$ । এই বিন্দুকে জলের ত্রৈধবিন্দু বলে এবং এটা একটা অপরিবর্তনীয় বিন্দু। এখানে দশা  $P=3$  হওয়ায়  $F=3-3=0$ । সুতরাং এখানে স্বাতন্ত্র্যমাত্রা শূন্য। অর্থাৎ দশাসাম্য বজায় রেখে কোন সচল রাশিকেই পরিবর্তন করা যাবে না। উষ্ণতা বা চাপের যে কোন একটির পরিবর্তন ঘটালেই একটি দশা অবলুপ্ত হবে। এখন দশাচিত্র 4.5 ব্যবহার করে দেখা যাক বরফকে উত্তপ্ত করলে কিভাবে তার দশার পরিবর্তন হয়। মনে করা যাক A একটি বিন্দু যেখানে বরফের ওপর চাপ প্রায়  $1.01325 \times 10^5 Pa$  বা 1। অ্যাটমোসফেরার ও উষ্ণতা  $273.15K$  এর নীচে। এখানে বরফই একমাত্র দশা। চাপ স্থির রেখে বরফকে উত্তপ্ত করলে  $273.15K$  উষ্ণতায় অর্থাৎ B বিন্দুতে এসে বরফ গলতে শুরু করে। অর্থাৎ দুটি দশার সৃষ্টি হয়। উষ্ণতার এই বৃদ্ধি এখানে ভগ্ন AB সরলরেখা দ্বারা দেখান হয়েছে। B বিন্দুতে উষ্ণতা স্থির থাকে যতক্ষণ না গলন সম্পূর্ণ হয়। গলন সম্পূর্ণ হলে সিস্টেম আবার এক দশা হ'য়ে যায় এবং বিশুদ্ধ তরলের উষ্ণতা আবার বাড়তে থাকে BC ভগ্ন সরলরেখা বরাবর, যতক্ষণ না C বিন্দুতে নতুন একটি দশা অর্থাৎ বাষ্পীয় দশার সৃষ্টি হয়। C বিন্দুর স্থানাঙ্ক ( $373.15K$ ,  $1.01325 \times 10^5 Pa$ )। এখানে জল ও বাষ্প সাম্যাবস্থায় থাকে। আবার এখানে উষ্ণতা ধ্রুবক থাকে যতক্ষণ না বাষ্পীভবন সম্পূর্ণ হয়। এর পরে অর্থাৎ  $373.15K$  এর উচ্চ উষ্ণতায় ও 1 অ্যাটমোসফেরার চাপে যে কোন বিন্দুতে যথা D তে কেবলমাত্র একটি দশা অর্থাৎ বাষ্পীয় দশাই থাকে।



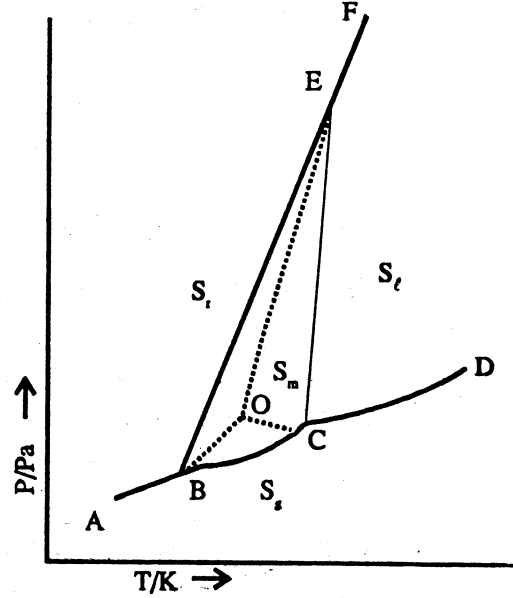
#### 4.9. গন্ধকের বা সালফারের দশাচিত্র : (The Phase diagram of Sulphur)

গন্ধকের দশাচিত্র (চিত্র 4.6) কিছুটা জটিল হলেও খুবই আকর্ষণপূর্ণ ও কৌতূহল উদ্দীপক। এর কারণ এই যে এতে গন্ধকের দুটি ভিন্ন রূপভেদের মধ্যে দশা সংক্রমণ ও একটি ছয়স্থায়ী বা মেটা-স্টেবল (metastable) ত্রৈধবিন্দু দেখতে পাওয়া যায়। 1 অ্যাটমোসফেরার চাপে উষ্ণতা বাড়ালে ক্রমান্বয়ে সালফারের চারটি স্থায়ী রূপ দেখতে পাওয়া যায়। এরা হল রম্বিক (rhombic), সালফার ( $S_r$ ), মনোক্লিনিক (monoclinic), সালফার ( $S_m$ ), তরল সালফার ( $S_l$ ) ও গ্যাসীয় সালফার ( $S_g$ )। এই চারটি দশার স্থায়িত্ব ও সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে দশা সূত্রানুযায়ী নিম্নলিখিত ধারণা করা যেতে পারে :

- কোন একটি অবস্থায় এই সিস্টেমে চারটি দশা একত্রে থাকতে পারে না। কারণ তাহলে  $F=C-P+2=1-4+2=-1$  হ'বে, যার কোন মানে হয় না।
- চারটির মধ্যে তিনটি দশা একত্রে থাকতে পারে  $4C_3$  বা 4টি (চারটি) উপায়ে



একত্রে তিনটি দশার এই চারটি সমন্বয়ই সম্ভব। এদের ক্ষেত্রে দশা সূত্রানুযায়ী,  $F=C-P+2=1-3+2=0$ , যা সম্ভব দশাচিত্রের কেবলমাত্র এক একটি অপরিবর্তনীয় বিন্দুতে। তিনটি দশার চারটি সাম্যাবস্থার জন্য, তাই দশাচিত্রে চারটি ত্রৈধবিন্দু থাকবে। 4.6 নম্বর চিত্রে এই চারটি ত্রৈধবিন্দু দেখান হয়েছে বিন্দু B, C, E ও O এর মাধ্যমে। B, C, ও E তিনটি স্থায়ী সাম্যাবস্থার এবং O একটি ছয়স্থায়ী বা মেটা-স্টেবল সাম্যাবস্থার ত্রৈধবিন্দু। এই ত্রৈধবিন্দুগুলিতে যে তিনটি করে দশা সাম্যাবস্থায় থাকে তা সারণী 4.1 এতে দেখান হয়েছে।



চিত্র 4.6 গন্ধকের দশাচিত্র  
 $S_r$ ,  $S_m$ ,  $S_l$ , ও  $S_g$  হ'ল যথাক্রমে  
 $r$  = রোহম্বিক সালফার  
 $m$  = মনোক্লিনিক সালফার  
 $l$  = তরল সালফার  
 $g$  = গ্যাসীয় সালফার

সারণী 4.1 : সালফারের দশাচিত্রে ত্রৈধবিন্দুগুলির পরিচয়।

বিন্দু (চিহ্ন)	সাম্যাবস্থার দশাগুলি	স্থানাক
B	$S_r, S_m$ এবং $S_g$	368.65K, 1.3333 Pa
C	$S_m, S_l$ এবং $S_g$	392.40K, 3.3332 Pa
E	$S_r, S_m$ এবং $S_l$	424.15K, $1.307 \times 10^8$ Pa
O	$S_r, S_m$ এবং $S_g$	387.65K, 3.9999 Pa

এখানে উল্লেখ্য B বিন্দু সালফারের দুটি কঠিন রূপভেদের সংক্রম উষ্ণতাকেও নির্দেশ করে থাকে।

c) চারটির মধ্যে দুটি দশা একত্রে থাকতে পারে =  $4C_2 = \frac{4!}{2!2!} = 6$  টি উপায়ে। এগুলি হ'ল i)  $S_r \rightleftharpoons S_g$ , ii)  $S_r \rightleftharpoons S_m$ , iii)  $S_r \rightleftharpoons S_l$ , iv)  $S_m \rightleftharpoons S_l$ , v)  $S_m \rightleftharpoons S_g$ , vi)  $S_l \rightleftharpoons S_g$ । এক্ষেত্রে এই ছয়টি সম্ভাবনাই বাস্তব এবং প্রত্যেকটির ক্ষেত্রে দশাসূত্রানুযায়ী  $F=C-P+2=1-2+2=1$ । অর্থাৎ সিস্টেমটি হবে একচল বিশিষ্ট (Univariant) অর্থাৎ দশাচিত্রে এক-একটি রেখার দ্বারা প্রকাশ যোগ্য। এক্ষেত্রে এই ছয়টি সাম্যাবস্থার জন্য ছয়টি রেখা হ'ল : i) AB ( $S_r \rightleftharpoons S_g$ ), ii) BE ( $S_r \rightleftharpoons S_m$ ), iii) EF ( $S_r \rightleftharpoons S_l$ ), iv) CE ( $S_m \rightleftharpoons S_l$ ), v) BC ( $S_m \rightleftharpoons S_g$ ), vi) CD ( $S_l \rightleftharpoons S_g$ )। এখানে অভিন্নরেখা AB ও BC যথাক্রমে রমবিক ( $S_r$ ) ও মনোক্লিনিক ( $S_m$ ) সালফারের উর্ধ্বপাতন সাম্যাবস্থার লেখ। অর্থাৎ কঠিন রমবিক ও মনোক্লিনিক সালফারের সাম্য বাষ্পচাপ কিভাবে উষ্ণতার সাথে পরিবর্তিত হয় AB ও BC যথাক্রমে তার পরিচয় নির্দেশক লেখ। BE রেখা রমবিক থেকে মনোক্লিনিক সালফারে সংক্রমণের লেখ। CE এবং EF হ'ল যথাক্রমে বিভিন্ন উষ্ণতা ও সমরূপচাপে মনোক্লিনিক ও রমবিক সালফারের তরলীভবনের সাম্যাবস্থা লেখ। CD হ'ল তরল সালফারের সাধারণ বাষ্পচাপ সাম্যাবস্থার লেখ।

d) যখন কেবলমাত্র একটি দশা থাকে দশাসূত্রানুযায়ী তখন  $F = C-P+2=1-1+2=2$  অর্থাৎ সিস্টেমটি হবে দ্বিচল (bivalent)। সুতরাং এখানে চাপ ও উষ্ণতা (T) দুটিই সচল রাশি। তাই সালফারের চারটি একদশা অবস্থাকে প্রকাশ করা হয় দশাচিত্রের চারটি বিভিন্ন ক্ষেত্রাঞ্চল দিয়ে। চিত্র 4.6 এ প্রদর্শিত এই এককদশার ক্ষেত্রাঞ্চলগুলি হল :

- রমবিক সালফার (কঠিন) : ABEF রেখার বাঁ পাশের ক্ষেত্রাঞ্চল
- গ্যাসীয় সালফার : ABCD রেখার নীচের ক্ষেত্রাঞ্চল
- তরল সালফার : FECD রেখার ডানপাশের ক্ষেত্রাঞ্চল।
- মনোক্লিনিক সালফার (কঠিন) : BECO রেখা দ্বারা সীমাবদ্ধ অঞ্চল।

1 অ্যাটমোসফেরার চাপে ও সাধারণ উষ্ণতায় (298.15K সালফারের স্থায়ী রূপ হল রমবিক সালফার। যদি সকে X বিন্দু থেকে স্থির চাপে উত্তপ্ত করা হয়, সেটা 368.65K উষ্ণতার থেকে 'সামান্য বেশী উষ্ণতায় অর্থাৎ Y বিন্দুতে ধীরে ধীরে কঠিন মনোক্লিনিক সালফারে রূপান্তরিত হয়ে যার। এই উষ্ণতার ওপরে মনোক্লিনিক সালফারই স্থায়ী এবং অ্যাটমোসফেরার স্থির চাপে আরো উত্তপ্ত হলে অবশেষে Z বিন্দুতে বা 392.40K তরল ছদ্মস্থায়ী বা মেটাস্টেবল

রমবিক সালফারে পরিণত হয়। এখান CO ভগ্নরেখা অতিশীতল তরল ও তার বাষ্পের মধ্যকার ছদ্মস্থায়ী বা মেটাস্টেবল সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করছে। এখানে ভগ্নরেখা OE মেটাস্টেবল কঠিন রোহমবিক সালফারের সহিত তরল সালফারের গলন-সাম্যাবস্থার পরিচায়ক লেখ। অর্থাৎ চাপের সহিত মেটাস্টেবল Sr থেকে Si মেটাস্টেবল তৈরী হওয়ার উষ্ণতা বা গলনাক্ত পরিবর্তনের লেখ।

### ক্ল্যাপেরন সমীকরণ ব্যবহার

উপরোক্ত বিভিন্ন সাম্যাবস্থাগুলিতে চিত্র 4.6 অনুযায়ী বাঁ থেকে ডানদিকে গেলে অর্থাৎ উষ্ণতা ক্রমশ বাড়ালে যেদিকে পরিবর্তন হয়, সাম্যাবস্থায় সেই অবস্থাকে চূড়ান্ত বা অন্তিম অবস্থা গণ্য করলে মোলার এনথ্যালপি ও মোলার আয়তন এর পরিবর্তন (যথাক্রমে  $\Delta H$  ও  $\Delta V$ ) সর্বদা ধনাত্মক, অবশ্যই বিভিন্ন সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে এদের মান বিভিন্ন। সুতরাং সমস্ত লেখই নতি অর্থাৎ  $\frac{dP}{dT}$  (যা কিনা  $\frac{\Delta H}{T\Delta V}$  এর সমান) হল ধনাত্মক। এর অর্থ হল এখানে সমস্ত সংক্রমণের ক্ষেত্রেই সাম্যাবস্থার উষ্ণতা চাপের সঙ্গে বাড়ে। উদাহরণস্বরূপ  $S_r \rightleftharpoons S_m$  সাম্যে আয়তনবৃদ্ধি =  $0.01395 \text{ dm}^3 \text{ Kg}^{-1}$ ।  $\Delta H = 3.16 \text{ Kcal Kg}^{-1}$  সুতরাং ক্ল্যাপেরন সূত্রানুযায়ী সংক্রমণ উষ্ণতা  $T_{r \rightarrow m} = 368.65 \text{ K}$  হওয়ায়, I অ্যাটমোসফেরার চাপের পরিবর্তনে  $\ell_n (T/T_{r \rightarrow m}) = 1.069 \times 10^{-4} / 0.04 \text{ K/atmosphere}$ । অতএব  $\Delta T = T - T_{r \rightarrow m}$  অর্থাৎ প্রতি অ্যাটমোসফেরার চাপ বৃদ্ধিতে সংক্রমণ উষ্ণতার বৃদ্ধি এখানে  $0.04 \text{ K}$

উদাহরণ : ধরুন মনোক্লিনিক সালফার ( $S_m$ ) সাধারণ চাপে (I অ্যাটমোসফেরার) গলে  $393.10 \text{ K}$  উষ্ণতায় এবং যেখানে গলনের লীনতাপ বা এনথ্যালপির পরিবর্তন =  $420 \text{ Cal/mole}$  গলনের ফলে আয়তনের পরিবর্তন =  $0.041 \text{ dm}^3 \text{ Kg}^{-1}$ । চাপ 500 অ্যাটমোসফেরার করলে কত উষ্ণতায় মনোক্লিনিক সালফার গলবে ?

সমাধান : ক্ল্যাপেরনের সমীকরণ থেকে আমরা জানি

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_l - V_{Sm})_T} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$\therefore \int_{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}}^{500 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}} dp = \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{393.10}^T \frac{dt}{T}$$

$$\text{অথবা } 4.99 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T}{393.1}$$

$$\text{এখন } \Delta H = 420 \text{ Cal/mole} = \frac{420}{32} \text{ Cal/gm.}$$

$$= \frac{420}{32} \times 10^3 \text{ Cal/Kg} = \frac{420 \times 10^3}{32} \times 4.1842 \text{ Joule/Kg.}$$

$$\text{এবং } \Delta V = 0.041 \text{ CC/gm} = \frac{0.041 \times 10^{-6} \text{ m}^3}{10^{-3} \text{ Kg}} = 0.041 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kg}$$

$$\therefore 1999 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = \frac{420 \times 10^3 \times 4.1842 \text{ joule/kg}}{32 \times 0.041 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{Kg}} \ln \frac{T}{393.1}$$

$$\therefore \ln \frac{T}{393.1} = \frac{1999 \times 1.01325 \times 10^5 \times 0.041 \times 10^{-3}}{420 \times 10^3 \times 4.1842} \times 32$$

$$= 0.0377$$

$$\text{অথবা } \frac{T}{393.1} = 1.03847$$

$$\text{অথবা } T = 1.03847 \times 393.1 = 408.22\text{K}$$

সুতরাং 500 অ্যাটমোস্ফেরার চাপে মনোক্লিনিক সালফার গলবে 408.22K উষ্ণতায়।

#### 4.10. কার্বনডাইঅক্সাইডের (CO<sub>2</sub> সিস্টেম) দশাচিত্র :

এক অবয়বী CO<sub>2</sub> এর বিভিন্ন জ্যোতাবস্থার সাম্য জলেরই অনুরূপ। সেই কারণে CO<sub>2</sub> এর দশাচিত্রের সাথে H<sub>2</sub>O এর দশাচিত্রের খুব মিল আছে। চিত্র 4.7 এ কার্বন-ডাইঅক্সাইডের দশাচিত্র দেখান হয়েছে। এই চিত্রে OZ রেখা তরল CO<sub>2</sub> এর বিভিন্ন উষ্ণতার বাষ্পচাপের পরিবর্তন নির্দেশ করে। এই রেখার উর্ধ্বসীমা Z বিন্দুর তাপমাত্রা 304.2 K CO<sub>2</sub> এর ক্রান্তিক উষ্ণতা। এর ওপরে CO<sub>2</sub> আর তরল অবস্থায় থাকবে না। কঠিন CO<sub>2</sub> এর বাষ্পচাপ YO রেখা অনুসারে তাপমাত্রার সাথে বাড়ে। ZO এবং YO রেখাধর O বিন্দুতে ছেদ করে। অতএব O বিন্দুতে CO<sub>2</sub> এক কঠিন, তরল এবং গ্যাস এই তিন দশাতেই থাকা সম্ভব। এই তিন দশার সাম্য কেবলমাত্র O বিন্দুতেই হয় - সুতরাং এটি একটি ত্রৈধ বিন্দু (চাপ = 5.11 atm, উষ্ণতা = 216.8K)। এই ত্রৈধ বিন্দুতে F = 1 - 3 + 2 = 0, যথার্থি একটি অবয়বী CO<sub>2</sub> সিস্টেমটির স্বাভাব্যমাত্রা এখানে শূন্য, অর্থাৎ দশাসাম্য বজায় রেখে কোন সচলরাশিকেই পরিবর্তন করা যাবে না। উষ্ণতা বা চাপের যে কোন একটি পরিবর্তন ঘটালেই একটি দশা অবলুপ্ত হবে।

কঠিন CO<sub>2</sub> এর গলনাঙ্ক চাপের সঙ্গে ধীরে ধীরে বাড়ে - ক্র্যাপেরণ সূত্রের (4.20) সাহায্যে এটা প্রমাণ করা যায়। এই গলনাঙ্ক বৃদ্ধির পরিমাণ YO রেখা পাওয়া যায়। OY, OZ, এবং OX এই তিনটি রেখাতেই CO<sub>2</sub> এর কোন দুটি দশার সাম্য নির্দেশ করে। এই রেখাঙ্কিত সাম্য সিস্টেম একচল। কারণ F = 1 - 2 + 2 = 1

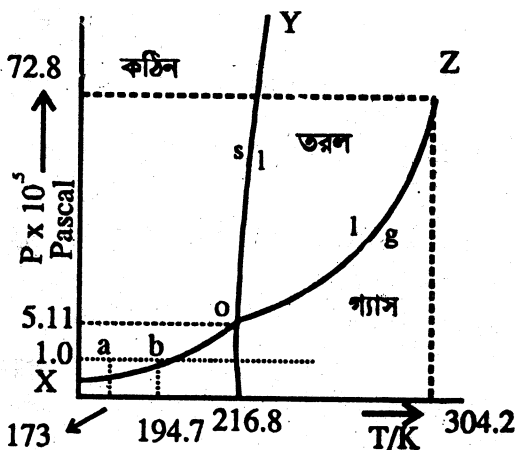
রেখা	সাম্য	স্বাভাব্যমাত্রা
OY	কঠিন ও বাষ্প	1
OX	কঠিন ও তরল	1
OZ	তরল ও বাষ্প	1

XOY সীমারেখার ভেতরের ক্ষেত্রে CO<sub>2</sub> থাকবে সম্পূর্ণ কঠিন অবস্থায়, XOZ এবং ZOY রেখার ভেতরের ক্ষেত্রে স্থায়ী দশা হল যথাক্রমে তরল ও গ্যাসীয় CO<sub>2</sub>। এই ক্ষেত্রগুলি (সীমারেখা ছাড়া) যে কোন বিন্দুতে কেবলমাত্র একটি দশাই বর্তমান। তাই এখানে P=1, সুতরাং দশা নিয়মানুযায়ী F=1-1+2=2। অর্থাৎ এই অবস্থায় সিস্টেম দ্বি-চল হবে, সিস্টেমের একটি বিন্দুকে যথাযথভাবে নির্দিষ্ট করতে এখানে উষ্ণতা ও চাপ উভয়ের মানই বলা প্রয়োজন।

দশাচিত্র দেখলেই বোঝা যায় যে 5.11 atm. চাপের নীচে CO<sub>2</sub> তরল অবস্থায় কখনও থাকতে পারে না, উষ্ণতা অনুযায়ী হয় গ্যাস নয়ত কঠিন অবস্থায় থাকবে। মনে করা যাক, খুব শীতল অবস্থায় (উষ্ণতা ধরা যাক 173K) 'a' বিন্দুতে কঠিন

কার্বন-ডাইঅক্সাইড নিয়ে। অ্যাটমসফিয়ার চাপে ধীরে ধীরে তাপিত করা হল। উষ্ণতা যখন 195K হবে তখন CO<sub>2</sub> এর বাষ্পচাপ বাইরের এক অ্যাটমসফিয়ারের সমান হবে ('b' বিন্দু)। কঠিন CO<sub>2</sub> তখন গ্যাসে পরিণত হতে পারবে। আর একটু উষ্ণতা বাড়ালে উহা সম্পূর্ণ গ্যাস হয়ে যাবে। কঠিন হতে গ্যাস সরাসরি হবে কোন তরলে পরিবর্তিত না হয়ে অর্থাৎ CO<sub>2</sub> এর উর্ধ্বপাতন (sublimation) হবে। এর কারণ কঠিন কার্বনডাইঅক্সাইডের বাষ্পচাপ গলনাঙ্কে পৌঁছাবার আগেই বাইরের চাপের সমান হয়ে পড়ে। দশাচিত্র থেকে দেখা যায় যে যদি CO<sub>2</sub> কে 6 অ্যাটমসফিয়ার বা আরও বেশী চাপে (ত্রৈধ বিন্দুর চাপের চেয়ে বেশী) রেখে তাপিত করা হয়, তাহলে কঠিন CO<sub>2</sub> তরলে পরিণত হতে পারবে।

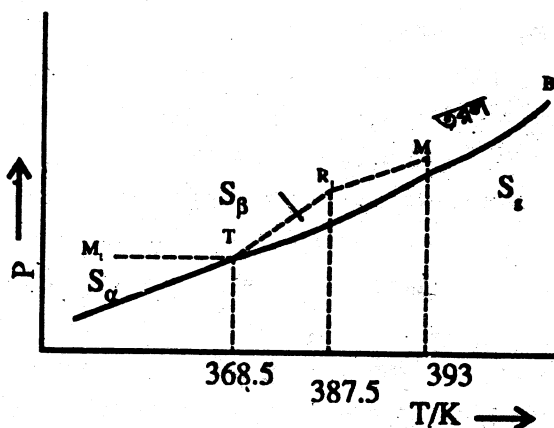
সাধারণত কঠিন পদার্থের বাষ্পচাপ কম হয়। কিন্তু কোন কোন পদার্থের কঠিন অবস্থাতেও বাষ্পচাপ যথেষ্ট দেখা যায় যেমন NH<sub>4</sub>Cl, I<sub>2</sub> কর্পূর ইত্যাদি। গলনাঙ্কে পৌঁছাবার আগেই এদের বাষ্পচাপ বাইরের চাপ 1 অ্যাটমোসফিয়ারের সমান হতে পারে। সেজন্য এইসব পদার্থও উর্ধ্বপাতিত হয়।



চিত্র 4.7 CO<sub>2</sub> -র দশাচিত্র

#### 4.11. বহুরূপতা (allotropism) :

বহুরূপতা হল পদার্থের এমন এক ধর্ম যাতে কোন মৌলিক বা যৌগিক পদার্থ আলাদা ভৌত ও রাসায়নিক ধর্মবিশিষ্ট একাধিক ভিন্নরূপে অবস্থান করে। একই পদার্থের বিভিন্ন প্রকার সংগঠন (structure) পার্থক্যের জন্য পদার্থের এই ধর্ম দেখা যায়। এই বিভিন্ন প্রকার পদার্থের একটিকে অপরটির বহুরূপ বা রূপভেদ (allotrope) বলা হয়। বিশেষত কঠিন পদার্থের রূপভেদের ক্ষেত্রে বহুরূপতা (polymorphism) কথাটির ব্যবহার হয়। যে স্তম্ভনের দুটো রূপ, তাকে দ্বিরূপভেদ (dimorphous), যার তিনটি রূপ তাকে ত্রিরূপভেদ বিশিষ্ট ইত্যাদি বলা যেতে পারে। সাধারণত বহুরূপতা তিন রকমের:

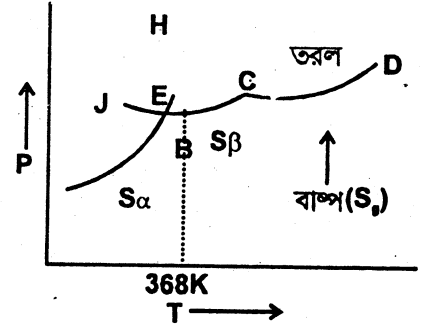


চিত্র 4.9 বহুরূপতা

- i) উভমুখী বহুরূপতা বা ইনানশিওট্রপী (Enantiotropy)
- ii) একমুখী বহুরূপতা বা মনোট্রপী (Monotropy)
- iii) গতিশীল বহুরূপতা বা ডাইনামিক বহুরূপতা (Dynamic allotropy)

i) উভমুখী বহুরূপতা বা ইনানশিওট্রপী (Enantiotropy) :

যখন কোন নির্দিষ্ট উষ্ণতায়, দুটি ভিন্ন রূপভেদের মধ্যে উভমুখী সংক্রমণ সম্ভব হয়, তখন এইরূপ বহুরূপতাকে উভমুখী বহুরূপতা বলে। এক্ষেত্রে দুটি রূপভেদই সুস্থিত কিন্তু ভিন্ন ভিন্ন উষ্ণতা সীমান্বয়ের মধ্যেই সুস্থিত। দুটি রূপই একত্রে অবস্থান করতে পারে কেবলমাত্র তাদের নির্দিষ্ট সংক্রমণ উষ্ণতায়, যেখানে তাদের উভমুখী পরিবর্তন সম্ভব। একটি রূপভেদ সংক্রমণ উষ্ণতার ওপরে ও অপরটি ঐ উষ্ণতার নীচে সুস্থিত হয়। সংক্রমণ উষ্ণতা অবশ্যই পদার্থটির গলনাক্ষের নীচে হয়। তাই সাধারণ বায়ুমণ্ডলীয় চাপে সংক্রমণ উষ্ণতা সরাসরি মাপযোগ্য হয়। এই ধরনের বহুরূপতার উদাহরণ হল রোহমবিক ( $S_r$  অথবা  $S_\alpha$ ) ও মনোক্লিনিক সালফারের ( $S_m$  অথবা  $S_\beta$ ) ধূসর ও সাদা টিন, লাল ও হলুদ  $HgI_2$  ইত্যাদি। এই ধরনের বহুরূপতার একটি আদর্শ নমুনা হল সালফারের বহুরূপতা — যা চিত্র 4.9 তে দেখানো হয়েছে।

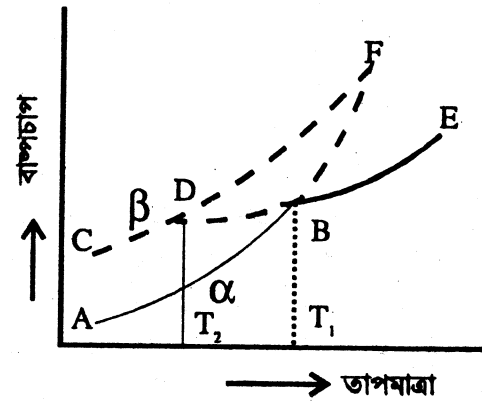


চিত্র 4.9 উভমুখী বহুরূপতা

এখানে B বিন্দু হল সংক্রমণ উষ্ণতা নির্দেশক, যেখানে রাসায়নিক বিক্রিয়া  $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta \rightleftharpoons S_r$  বর্তমান। যেখানে  $S_r =$  সালফার বাষ্প। অর্থাৎ সাধারণ উষ্ণতায় সুস্থিত  $S_\alpha$  কে 368.65K পর্যন্ত উত্তপ্ত করলে  $S_\beta$  পাওয়া যায়। আবার 368.65K উষ্ণতায়  $S_\beta$  কে ঠাণ্ডা করলে  $S_\alpha$  পাওয়া যায়। তাই  $S_\alpha$  ও  $S_\beta$  দুটিই উভমুখী রূপভেদ।

ii) একমুখী বহুরূপতা বা মনোট্রপী (Monotropy) :

যখন কোনও উষ্ণতায় দুটি ভিন্ন রূপভেদের মধ্যে উভমুখী পরিবর্তন সম্ভব হয় না অর্থাৎ তাদের মধ্যে পরবর্তী সাম্যাবস্থা থাকে না, কেবলমাত্র অপরিবর্তী একমুখী দশা সংঘটিত হয়, তখন এইরূপ বহুরূপতাকে একমুখী বহুরূপতা বলে। এক্ষেত্রে একটি রূপভেদ দুঃস্থিত বা স্বল্পস্থায়ী (metastable) হয় এবং সর্বঅবস্থায় সেটি সুস্থিত রূপভেদটিতে পরিবর্তিত হতে চেষ্টা করে। তাই এক্ষেত্রে দশা পরিবর্তনটি হয় একমুখী ও অপরিবর্তী। দুঃস্থিত রূপভেদটির বাষ্পচাপ সুস্থিতটির তুলনায় বেশি হয়। এক্ষেত্রে দুটি রূপভেদের সংক্রমণ উষ্ণতাটি রূপভেদ দুটির গলনাক্ষের তুলনায় বেশী হওয়ায়, পরীক্ষণীয়ভাবে মাপযোগ্য নয়। উদাহরণ :  $\alpha$  (সুস্থিত) ও  $\beta$  (সুস্থিত) বেনজোফিনল, সাদা (দুঃস্থিত) ও লাল (সুস্থিত) ফসফরাস, আরাগোনাইট-ক্যালসাইট ( $CaCO_3$ ) ইত্যাদি। একটি আদর্শ নমুনা হিসাবে  $\alpha$  ও  $\beta$



চিত্র 4.10 একমুখী বহুরূপতা

বেনজোফিননের দশাচিত্র (চিত্র 4.10) দেখান হ'ল। AB ও CD হ'ল যথাক্রমে কঠিন  $\alpha$  ও  $\beta$  বেনজোফিননের সাম্য বাষ্পচাপ - উষ্ণতা লেখ। DE হ'ল তরল বেনজোফিননের সাম্যবাষ্পচাপ - উষ্ণতা লেখ। ত্রৈখবিন্দু B ও D যথাক্রমে  $\alpha$  ও  $\beta$  বেনজোফিননের গলনাক্রমে নির্দেশ করে। AB ও CD কে বর্ধিত করলে তাদের ছেদবিন্দু F,  $\alpha$  ও  $\beta$  রূপভেদের সংক্রমণ বিন্দু হতে পারতো। কিন্তু ঐ বিন্দুতে পৌঁছবার আগেই উভয় রূপেরই গলন ঘটে। ফলে পরীক্ষণীয়ভাবে F বিন্দু পাওয়া যায় না। স্থির উষ্ণতায় যথা T এ অতিশীতল বেনজোফিননে রেখে দিলে তার বাষ্পচাপ ক্রমশ কমে এবং তরলটি স্বতঃস্ফূর্তভাবে প্রথমে  $\alpha$  ও পরে  $\alpha$  থেকে  $\beta$  বেনজোফিননে অর্থাৎ তরল  $\rightarrow \alpha \rightarrow \beta$  এইভাবে রূপান্তরিত হয়, কারণ  $\beta$  রূপভেদেই বেনজোফিননের সুস্থিত রূপ। উষ্ণতা  $T_2$  তে থাকলে তরল  $\rightarrow \beta$  বেনজোফিনন সরাসরি পাওয়া যায়। কিন্তু কোন অবস্থাতেই  $\beta \rightarrow \alpha$  বেনজোফিনন পাওয়া যায় না। তাই এই প্রকার পরিবর্তন মনোট্রোপী বা একমুখী।

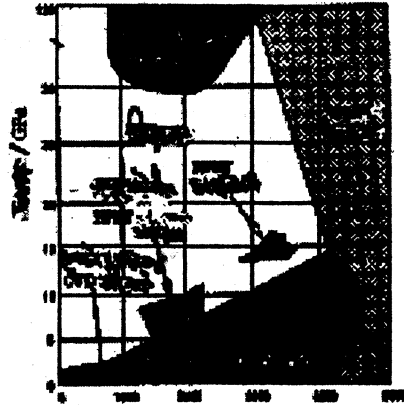
iii) গতিশীল বা ডাইনামিক বহুরূপতা (Dynamic allotropism) : যখন দুটিই ভিন্ন রূপভেদ দুটি ভিন্ন দশা সৃষ্টি করে না এবং নির্দিষ্ট চাপে তাদের মধ্যে সংক্রমণের কোন সুনির্দিষ্ট সংক্রমণ উষ্ণতা থাকে না এবং উষ্ণতা পরিবর্তনে কেবলমাত্র দুটি রূপভেদের আপেক্ষিক পরিমাণেরই তারতম্য ঘটে, সেরূপ রূপভেদের বহুরূপতাকে গতিশীল বা ডাইনামিক বহুরূপতা বলে। এক্ষেত্রে সিস্টেমটি তরল বা গ্যাসের সমসত্ত্ব সিস্টেম হয়। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় দুটি রূপভেদের মধ্যে পরিবর্তন হয় একই গতিতে উভমুখী পরিবর্তী প্রক্রিয়ায়। দুটি রূপভেদই উষ্ণতার একটি সুনির্দিষ্ট সীমান্বয়ের মাঝে সুস্থিত, এখানে কোন সংক্রমণ উষ্ণতা নেই। উষ্ণতা পরিবর্তনের সাথে দুটি রূপভেদের আপেক্ষিক পরিমাণ বা সংযুক্তির পরিবর্তন ঘটে, তরল সালফারে এই ধরনের বহুরূপতা দেখা যায়। গলনাক্রমে কাছাকাছি উষ্ণতায় প্রধানত তরল সালফারের একটি রূপভেদ  $S_8$  পাওয়া যায়। কিন্তু উষ্ণতা ক্রমশ বৃদ্ধি করলে অন্য রূপভেদ  $S_{16}$  এর পরিমাণ ধীরে ধীরে বাড়তে থাকে। ফলে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় তরল সালফারে  $S_8 \rightleftharpoons S_{16}$  সাম্যাবস্থা বর্তমান থাকে। সালফারের ক্ষেত্রে গতিশীল বহুরূপতার কারণ অনুগুলির আভ্যন্তরীণ গঠনের পার্থক্য। সংগুণনতার পার্থক্য হেতুও বা পলিমার হওয়ার দরুনও এই ধরনের বহুরূপতা হয়। যেমন  $O_2/O_3$ । নিউক্লিয়াসের অক্ষ ঘূর্ণনের (স্পিনের) পার্থক্য হেতুও এই ধরনের বহুরূপতা হয়। যেমন অর্থো ও প্যারা (ortho & para) হাইড্রোজেন।

উদাহরণ : কার্বনের বিভিন্ন দশা সাম্যাবস্থায় থাকে খুব উচ্চচাপ ও তাপমাত্রায় সূত্রাং এই কাজ এখনও অসম্পূর্ণ। 4.11এ কার্বনের একটি খসড়া দশাচিত্র দেখান হয়েছে।

- অ্যাটমোসফিয়ার চাপে কোন কোন দশা স্থায়ী ?
- কোন তাপমাত্রায় তরল কার্বন পাওয়া যায় ? গ্রাফাইট কার্বন থেকে (ডায়মণ্ড না তরল কার্বন) কোনটি তৈরী করা সহজ ?
- গ্রাফাইট থেকে বাণিজ্যিকভাবে হীরে তৈরী করা যায় কি ?
- হীরে তৈরীতে গলিত ধাতু অনুঘটক হিসাবে ব্যবহার করা হয় কেন?

উত্তর :-

- 1 অ্যাটমোসফিয়ার চাপে প্রায় 4000K এর নীচে গ্রাফাইট এবং ওপরে যথাক্রমে গ্যাস ও তরল, কার্বন স্থায়ী দশা।
- চিত্র অনুযায়ী তরল কার্বন স্থায়ী হয় 4500K ও 1000 অ্যাটমোসফিয়ার চাপে অথবা 2000Kতে  $10^6$  অ্যাটমোসফিয়ার চাপে। অপরপক্ষে হীরে স্থায়ী হয় 1000K ও  $10^4$  অ্যাটমোসফিয়ার চাপে। সূত্রাং হীরে তৈরী তরল কার্বন তৈরীর থেকে সহজ।



- iii) গ্রাফাইট থেকে বাণিজ্যিকভাবে হীরে তৈরী হতে পারে কিন্তু প্রয়োজনীয় হারে হীরে তৈরী হতে পারে 200,000 অ্যাটমোস্ফেরার চাপ ও 4000K তাপমাত্রায়। কিন্তু তাহলে পরীক্ষণের পাত্র ইত্যাদি নষ্ট হতে উধাও হয়ে যেতে পারে। সুতরাং বাণিজ্যিক হীরে তৈরীতে গলিত ধাতুর অনুঘটক ব্যবহার করা হয়।
- iv) গলিত ধাতু অনুঘটক ছাড়াও দ্রাবক হিসাবেও কাজ করে।

## অনুশীলনী

- 6)  $\text{CO}_2$  এর দশা লেখ 4.7 নম্বর চিত্রে দেওয়া হলো। এই দশাচিত্র ব্যবহার করে নীচের প্রশ্নগুলির উত্তর দিন:-
- ক) লেখ OB ও AB এর সম্ভাব্য নাম দিন।
- খ) ত্রৈধবিন্দুকে চিহ্নিত করুন।
- গ) কার্বনডাইঅক্সাইড গ্যাস সিলিন্ডারে ভরা হয়  $6.7 \times 10^5 \text{ Pa}$  চাপে এবং  $298 \text{ K}$  উষ্ণতায়। সিলিণ্ডারের ভেতর কী কী দশা সাম্যাবস্থায় থাকে ?
- ঘ) OC লেখ C বিন্দুতে শেষ হয়েছে। এই বিন্দুটি এখানে কী নির্দেশ করছে ?
- ঙ) 5 অ্যাটমোস্ফেরার নীচে তরল  $\text{CO}_2$  পাওয়া সম্ভব কী এর কারণ কী ?
- চ) কঠিন কার্বন ডাই অক্সাইডকে a ( $100 \text{ k}$ ,  $1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) থেকে b ( $250 \text{ k}$ ,  $1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) বিন্দুতে নিয়ে এলে কোথায় কীরূপে  $\text{CO}_2$  এর দশার পরিবর্তন হবে ?
- ছ) এখানে চাপ বাড়ালে গলনাঙ্কের কীভাবে পরিবর্তন হবে ?
- জ) 1 অ্যাটমোস্ফেরার চাপে কোন কোন দশা সাম্যাবস্থায় থাকতে পারে ?
- ঝ) তরল  $\text{CO}_2$  পেতে গেলে সবনিম্ন কত চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন ?
- ?) চিত্র 4.8 এ জলের একটি প্রায় সম্পূর্ণ দশাচিত্র দেখান হয়েছে। চিত্রটিতে চাপের দুটি স্কেল ব্যবহার করা হয়েছে এবং বরফের অনেকগুলি দশা দেখান হয়েছে। দশাচিত্রটি থেকে বলুন :-
- ক) বরফ II থেকে সরাসরি তরল জল পাওয়া সম্ভব কী ? কীভাবে পাওয়া সম্ভব ?
- খ) চাপ বৃদ্ধির সাথে বরফের গলনাঙ্কের পরিবর্তন হয় কীভাবে ? কেন এরূপ পরিবর্তন হয় ধারণা করুন।
- গ) এখানে কঠিন তরল সীমারেখা কী নির্দেশ করছে ?



#### 4.12. সারাংশ (Summary) :

এই অধ্যায়ে আমরা দশা সংখ্যা, অবয়ব সংখ্যা ও স্বাতন্ত্র্যমাত্রার মানে ব্যাখ্যা করেছি। দশা নিয়ম উপপাদন করেছি। তারপর একসংঘটক সিস্টেমে দশা নিয়মের ও ক্ল্যাপেরণ সমীকরণের ব্যবহার করা হয়েছে। এই অধ্যায় আমাদের পদার্থের দশা-সাম্যের ওপর চাপ উষ্ণতা ও সংযুক্তির প্রভাব বুঝতে সাহায্য করেছে। এখানে এই প্রভাবসমূহের কিছু কিছু বাস্তব ব্যবহারও আলোচনা করা হয়েছে। জল, গন্ধক, কার্বন ডাই অক্সাইডের দশাচিত্রে এবং বহুরূপতার আলোচনা হয়েছে এবং বিভিন্ন উদাহরণের মধ্যে দিয়ে দশা সাম্যের ক্ষেত্রটি কত ব্যাপক ও গভীর তা বোঝান হয়েছে।

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

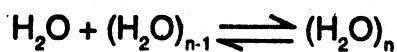
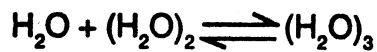
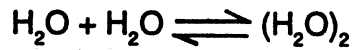
1. নীচের বক্তব্যগুলি পরীক্ষা করে সঠিক ও বেঠিক বক্তব্য চিহ্নিত করুন এবং কারণ বিবৃত করুন।
  - i) বেঞ্জিন ও টলুইনের একটি মিশ্রণে দশার সংখ্যা হ'লো দুই (2)।
  - ii) একটি আবদ্ধ পাত্রে অর্ধেক জল থাকলে দশার সংখ্যা হলো এক (1)।
  - iii) একটি আবদ্ধ পাত্রে কিছুটা বিয়োজিত ক্যালসিয়াম কার্বনেট থাকলে দশার সংখ্যা হয় তিন (3)।
  - iv) একটি পাত্রে তিনটি গ্যাস আবদ্ধ থাকলে দশার সংখ্যা হয় তিন (3)।
  - v) জলের গলনাঙ্ক চাপ বাড়লে কমে।
2. শূন্যস্থান পূরণ করুন :-
  - i) জলের স্ফুটনাঙ্ক সিস্টেমের চাপ বাড়ার সাথে .....
  - ii) যে দশা সংক্রমণে লীন তাপের প্রয়োজন হয় তাকে বলে .....
  - iii) এক অবয়বী সিস্টেমে সর্বাপেক্ষা বেশি যে সংখ্যার দশা প্রকৃত সাম্যাবস্থায় একত্রে থাকতে পারে তা হলো .....
  - iv) 273K উষ্ণতার নীচে জল ও জলীয় বাষ্পের সাম্যাবস্থা হলো একটি ..... সাম্যাবস্থার উদাহরণ।
3. প্রেসার কুকারে যে কোন রান্না তাড়াতাড়ি হয় কেন ?
4. কঠিন অ্যামোনিয়াম ক্লোরাইড একটি আবদ্ধ পাত্রে অ্যামোনিয়ার উপস্থিতিতে বিয়োজিত হ'লে Fএর মান বার করুন।
5. নীচের সিস্টেমগুলিতে অবয়বের সংখ্যা দশা-সংখ্যা ও স্বাতন্ত্র্যমাত্রা বলুন :
  - i) জলে খাদ্য লবণের দ্রবণ (NaCl) ii) জলে চিনির দ্রবণ iii) 298.15Kতে চিনি তার দ্রবণের সাথে সাম্যাবস্থায় আছে। iv) কঠিন কপূর ও তার বাষ্প।

6.  ${}^4\text{He}$  আইসোটোপের দশাচিত্রে দুটি তরলদশা দেখতে পাওয়া যায়, একটি সাধারণ তরল হিলিয়াম (He-I) ও আর একটি সুপারফ্লুইড হিলিয়াম (He-II)। এই দ্বিতীয় তরলটি সান্দ্রতা (viscosity) ছাড়াই বাহিত হতে পারে। 4.9 নম্বর চিত্রটি  ${}^4\text{He}$  এর দশাচিত্র ( ${}^3\text{He}$  এর দশাচিত্রও খুব সম্ভবত একই রকম) এই চিত্রের  $\lambda$  রেখা এক তরল থেকে আর এক তরলে সংক্রমণের লেখ। এখন এই চিত্র থেকে বলুন :
- দশাচিত্রে কয়টি ত্রৈখবিন্দু আছে সেখানে কী ? কী দশা বর্তমান ?
  - 1 অ্যাটমোসফিয়ার চাপে  $4\text{He}$  এর কী ? কী দশা পাওয়া সম্ভব কীভাবে ?
  - 3K ও 10K তে কী কী দশা পাওয়া সম্ভব এবং কীভাবে ?
  - অন্যান্য এক অবয়বী মণ্ডলের দশাচিত্র থেকে এই সিস্টেমের দশা চিত্রটির বৈশিষ্ট্য কোথায় ?
  - He এর কঠিন ও গ্যাসীয় দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকে না কেন অনুমান করুন।
7. ব্যাখ্যা করুন কেন ?
- সাধারণ চাপে উষ্ণতা বাড়ালে কপূর উর্ধ্বপাতিত হয় কিন্তু প্যারাইফিন গলে।
  - গলিত বরফের P বনাম T লেখ ধনাত্মক কিন্তু  $\beta$  সালফারের অনুরূপ লেখ ধনাত্মক।
  - রেফ্রিজারেটরে “নুন বরফ” অপেক্ষা “তকনো বরফ” (Dry Ice) হল বেশি পছন্দসই।
  - ক্রমাগত  $\text{N}_2$  বৃদ্ধি পাঠালে অ্যামোনিয়া তার জলীয় দ্রবণ থেকে বার হ’য়ে আসে।
8. ব্যাখ্যা করুন : (a) মনোট্রপী, (b) ইউনানশিওট্রপী, (c) আপাতস্থায়ী (মেটাস্টেবল) দশা।

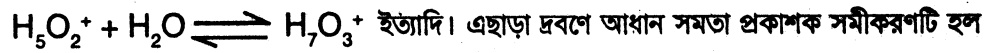
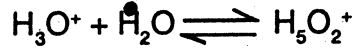
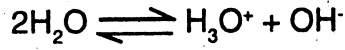
#### 4.14. উত্তরমালা (Answers) :

##### 4.14.1 অনুশীলনীর উত্তর

1. a) তরল জলে নানা সংশ্লিষ্ট রাসায়নিক পদার্থ থাকে। যথা  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3$ ,.....  
 $(\text{H}_2\text{O})_n$ । সূত্রাং এখানে  $S=n$ । আবার সেখানে  $n$  সংখ্যক পদার্থ থাকলে  $n-1$  সংখ্যক রাসায়নিক সাম্যও বর্তমান থাকে। যথা



অর্থাৎ এখানে  $R=n-1$ । সূত্রাং ন্যূনতম স্বনির্ভর উপাদান বা অবয়ব সংখ্যা  $C=S-R=1$  জলের আয়ন বিয়োজিত অবস্থায় বিভিন্ন সংনমণের ধনাত্মক আয়ন যথা  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_7O_3^+$  এবং  $OH^-$  আয়ন তৈরী হয়। এই আয়নগুলি তৈরী হওয়ার বিক্রিয়াগুলি হল



$C_{OH^-} = C_{H_3O^+} + C_{H_5O_2^+} + C_{H_7O_3^+} + \dots$  ইত্যাদি সূত্রাং  $H_7O_3^+$  পর্যন্ত সাম্যাবস্থা ধরলে দ্রবণে উপাদান সংখ্যা  $S = 5$  ( $H_2O + H_3O^+ + OH^- + H_5O_2^+ + H_7O_3^+$ ) আবার চারটি সমীকরণে জন্য বাধা  $R=4$  সূত্রাং অবয়ব সংখ্যা  $C=S-R=5-4=1$ ।

- b) একইরূপ কারণের জন্য অ্যাসিটিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে সংঘটক সংখ্যা =  $S-R=4-2=2$
- c) এখানে গ্যাসে (g) তিনটি উপাদান থাকে  $PCl_5$ ,  $PCl_3$  ও  $Cl_2$  সূত্রাং  $S=3$ , কিন্তু সিস্টেমে এইতিনটি উপাদান আবার সাম্যাবস্থায় থাকে। যথা  $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$  অতএব  $R=1$  সূত্রাং সিস্টেমের  $C = S - R = 3 - 1 = 2$ । (এখানে  $PCl_3(g)$  ও  $Cl_2(g)$  এর গাঢ়ত্ব যাই হোক না কেন তিনটি উপাদানের যে কোন দুটি নির্দিষ্ট হ'লে অপর উপাদানটির মানও উপরোক্ত বিক্রিয়ার দ্রুণ সূনির্দিষ্ট হয়ে যাবে। কাজেই এখানে  $C=2$ )।
- d) বিসুদ্ধ  $PCl_5(g)$  এর বিয়োজনের ফলে যে  $PCl_3(g)$  ও  $Cl_2(g)$  তৈরী হয়, তাদের গাঢ়ত্ব (c) বা আংশিক বাষ্প চাপ (p) সমান হয় অর্থাৎ  $C_{PCl_3} = C_{Cl_2}$  বা  $p_{PCl_3} = p_{Cl_2}$ । অতএব এখানে c এর উত্তরে বর্ণিত বাধার তুলনায় আর একটি বাধা বেশী হবে অর্থাৎ এখানে  $R=2$  সূত্রাং এখানে  $C = S - R = 3 - 2 = 1$
2. a) যেহেতু বেঞ্জিন ও জল অমিশ্রণযোগ্য তরলজোড় সৃষ্টি করে, এখানে  $C=2$  (বেঞ্জিন ও জল) এবং দশা  $P=3$  (বেঞ্জিন, জল ও তাদের মিশ্রিত বাষ্প)।
- b) যেহেতু ইথানল ও জল সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরলজোড় তৈরী করে এখানে  $C=2$  এবং  $P=2$  (তরল ও গ্যাসীয় দশা)।
- c) অ্যামোনিয়ার বিয়োজন হয় এইরূপ :  $2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$  সূত্রাং এখানে  $S=3$ । বিয়োজনের ফলে 3 (গাঢ়ত্ব)  $N_2 =$  (গাঢ়ত্ব)  $H_2$ । অতএব এখানে  $R=2$  সূত্রাং  $C=S-R=3-2=1$ । সিস্টেমে শুধুই গ্যাস থাকায় এখানে  $P=1$ ।
- d) এখানে ঠিক আগের ক্ষেত্রটির তুলনায় বাধা একটি বেড়ে গেল। কারণ এখানে  $3 \times$  (গাঢ়ত্ব)  $N_2 \neq$  (গাঢ়ত্ব)  $H_2$  অতএব এখানে  $C=S-R=3-1=2$  এবং  $P=1$
3. না। কারণ এখানে  $C=1$   $\therefore P=4$  হ'লে  $F=C-P+2=1-4+2=-1$  যা অসম্ভব ও অর্থহীন। F এর সর্বনিম্ন মান হ'ল শূন্য (0)।

4. স্ফুটনাঙ্ক ও গলনাঙ্কের উষ্ণতায় যথাক্রমে তরল  $\rightleftharpoons$  গ্যাস ও কঠিন  $\rightleftharpoons$  তরল সাম্যাবস্থা থাকে। এই উভয় সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রেই সিস্টেমে তাপ দেওয়া প্রয়োজন অর্থাৎ  $\Delta H = +ve$ । আবার সাধারণ তরলের ক্ষেত্রে (জল এর ব্যতিক্রম) উভয় সাম্যাবস্থাতেই আয়তনের পরিবর্তন  $\Delta V = V_{\text{কঠিন}} - V_{\text{তরল}} = +ve$ । সুতরাং ক্ল্যাপেরন সূত্রানুযায়ী  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = +ve$  অর্থাৎ চাপ বাড়ালে স্ফুটনাঙ্ক ও গলনাঙ্ক উভয়েই বাড়বে।

চাপের পরিবর্তনে স্ফুটনাঙ্ক ও গলনাঙ্কের মধ্যে গলনাঙ্কের পরিবর্তন হবে বেশী। এর কারণ দুটি সাম্যাবস্থায়  $\Delta H/T$  এর মধ্যে যা পার্থক্য, তার তুলনায় দুটি সাম্যাবস্থার  $\Delta V$  এর পার্থক্য অনেক বেশী। গ্যাসের মোলার আয়তন কঠিন বা তরলের মোলার আয়তনের তুলনায় প্রায় 1000 গুণ বেশী হওয়ায় প্রথম সাম্যাবস্থার তুলনায় দ্বিতীয় সাম্যাবস্থার  $\Delta V$  খুব ছোট। ফলে প্রথম সাম্যাবস্থার তুলনায় দ্বিতীয় সাম্যাবস্থার  $dp/dT$  অনেক বড়। যার অর্থ চাপের পরিবর্তনে স্ফুটনাঙ্কের তুলনায় গলনাঙ্কের পরিবর্তন হবে বেশী। আরো ভালভাবে বিষয়টা বুঝতে এই অধ্যায়ের 4.7 অংশ পড়ুন।

5. একটি আবদ্ধ সিস্টেমে একটি বিশুদ্ধ পদার্থের ক্ষেত্রে  $d\mu = \bar{V}dp - \bar{S}dT$  সূত্রাং  $(\delta\mu/\delta p)_T = \bar{V}$  (4.24) যেখানে  $\bar{V}$  ও  $\bar{S}$  যথাক্রমে পদার্থটির মোলার আয়তন ও এনট্রপি। এখন  $\bar{V}$  সর্বদা ধনাত্মক হওয়ায় (4.24) নম্বর সমীকরণের অর্থ হ'ল নির্দিষ্ট উষ্ণতায় চাপ বাড়ালে রাসায়নিক বিভব বাড়বে। এখন আবার সর্বদা  $\bar{V}_g > \bar{V}_l$  এবং বেশীরভাগ ক্ষেত্রে  $\bar{V}_g > \bar{V}_s$  হওয়ায় রাসায়নিক বিভবের পরিবর্তনের হার গ্যাসের ক্ষেত্রে সবচেয়ে বেশী, তারপর সাধারণত তরলের এবং তারপরে কঠিনের হ'বে। সুতরাং বিভিন্ন চাপে  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখ হবে চিত্র (4.2a ও 4.2b) এর মত।

উচ্চচাপে কঠিনের তুলনায় তরলে  $\mu$  এর পরিবর্তন বেশী হওয়ায় তাদের  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখ অপেক্ষাকৃত কমচাপের  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখদ্বয়ের তুলনায় বেশী উষ্ণতায় পরস্পর ছেদ করবে। ফলে উচ্চচাপ গলনাঙ্ক ( $T'_g$ ) অপেক্ষাকৃত নিম্নচাপের গলনাঙ্কের তুলনায় কিছুটা বেশী হবে। আবার তরলের তুলনায় গ্যাসের মোলার আয়তন প্রায় 1000 গুণ বেশী। এর অর্থ হলো উচ্চচাপে তরলের তুলনায় গ্যাসে  $\mu$  এর পরিবর্তন অনেক অনেক বেশী। ফলে উচ্চচাপে গ্যাসের ও তরলের  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখদ্বয়, অপেক্ষাকৃত কমচাপে গ্যাসের ও তরলের  $\mu$  বনাম  $T$  এর লেখদ্বয় অপেক্ষা অনেক বেশী উষ্ণতায় পরস্পর ছেদ করবে। এন অর্থ হ'লো উচ্চচাপের স্ফুটনাঙ্ক ( $T'_g$ ) অপেক্ষাকৃত কম চাপের স্ফুটনাঙ্ক ( $T_g$ )-এর তুলনায় অনেকটাই বেশী হ'বে। (4.26) নম্বর চিত্রে এটাই দেখান হয়েছে।

6. a) OA ও OC হ'ল যথাক্রমে কঠিন ও তরল  $\text{CO}_2$  এর সাম্য বাষ্পচাপ-উষ্ণতা লেখ। অর্থাৎ যথাক্রমে উর্ধ্বপাতন (Sublimation) উষ্ণতা ও স্ফুটনাঙ্ক-চাপ লেখ। OB হ'ল  $\text{CO}_2$  এর কঠিন তরল সাম্যাবস্থার উষ্ণতা-চাপ লেখ অর্থাৎ গলনাঙ্ক (বা হিমাক)  $\text{CO}_2$  চাপ লেখ।
- b) O বিন্দুতে কঠিন, তরল ও গ্যাস তিনটি দশাই সাম্যাবস্থায় আছে। তাই O হ'ল ত্রৈধবিন্দু। ইহার স্থানাঙ্ক ( $5.2 \times 10^5 \text{Pa}$ ,  $216.4 \text{K}$ )
- c) চিত্রানুযায়ী সিলিগারের ভেতর গ্যাস ও তরল দশা সাম্যাবস্থায় থাকে।
- d) C বিন্দুটি  $\text{CO}_2$  এর সঙ্কট উষ্ণতা (Critical temperature) কে নির্দেশ করছে। চিত্রানুযায়ী ইহা  $304.4 \text{K}$ । এই উষ্ণতার উর্ধ্বে অর্থাৎ  $304.4 \text{K}$  এর ওপরে কোন তরল  $\text{CO}_2$  পাওয়া সম্ভব নয়। চিত্রানুযায়ী এই বিন্দুর স্থানাঙ্ক ( $75.41 \times 10^5 \text{Pa}$ ,  $304.4 \text{K}$ )

- e) 5 অ্যাটমোসফের চাপের নীচে কোন  $\text{CO}_2$  তরল পাওয়া সম্ভব নয়। কারণ এই চাপ ত্রৈধ বিন্দুর চাপ  $5.2 \times 10^5 \text{ Pa} = 5.11$  অ্যাটমোসফের অপেক্ষা কম। এখানে চিত্রানুযায়ী দেখা যাচ্ছে এই চাপ বা তার কম চাপে কঠিন ও গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$  পাওয়া যেতে পারে কিন্তু তরল নয়।
- f) চিত্র থেকে বোঝা যাচ্ছে যে  $a(1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}, 100\text{K})$  বিন্দুটি খুব কম উষ্ণতা  $100\text{K}$  ও চাপ  $1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$  বা 1 অ্যাটমোসফেরে কঠিন  $\text{CO}_2$  কে নির্দেশ করেছে। এখন চাপ স্থির রেখে  $a$  থেকে  $b$  বরাবর উষ্ণতা বাড়িয়ে  $100\text{K}$  থেকে  $250\text{K}$  করলে  $b$  বিন্দুটি পাওয়া যায়। এই বিন্দুটি গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$  এর মধ্যস্থিত একটি বিন্দু। সুতরাং এখানে প্রথমে  $a$  থেকে  $b$  বরাবর কঠিনের উষ্ণতা বাড়বে। এরপর  $a$  থেকে  $a'$  বিন্দুতে কঠিন ও গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$  সাম্যাবস্থায় থাকবে। এই  $a'$  বিন্দুর স্থানাঙ্ক  $(1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}, 195\text{K})$ । অর্থাৎ 1 অ্যাটমোসফের চাপে ও  $195\text{-K}$  উষ্ণতায় উক্ত কঠিন  $\text{CO}_2$  তার তরলদশা এড়িয়ে সরাসরি উর্ধ্বপাতিত (sublime) হবে। এই সময় উষ্ণতা স্থির থাকবে। সমস্ত কঠিন  $\text{CO}_2$  গ্যাসীয়  $\text{CO}_2$  এ রূপান্তরিত হওয়ার পর উষ্ণতা  $a'b$  বরাবর বাড়বে।
- g) এখানে গলনাঙ্ক-চাপ লেখের নতি  $\frac{dp}{dT}$  ধনাত্মক ও খুব অধিক হওয়ায় অনেকটা চাপের বৃদ্ধিতে খুব সামান্য গলনাঙ্কের বৃদ্ধি হবে।
- h) কেবলমাত্র কঠিন ও গ্যাসীয় দশা সাম্যাবস্থায় থাকতে পারে।
- i) চিত্রানুযায়ী বোঝা যায় যে, তরল  $\text{CO}_2$  পেতে গেলে সর্বনিম্ন যে চাপ প্রয়োগ করতে হবে তা হল ত্রৈধ বিন্দুর চাপ অর্থাৎ  $5.2 \times 10^5 \text{ Pa} = 5.11$  অ্যাটমোসফের।
- a) বরফ II থেকে সরাসরি তরল জল পাওয়া সম্ভব নয়। পেতে হবে বরফ I, বরফ II বা বরফ III এর মধ্য দিয়ে।
- b) প্রথমে অর্থাৎ প্রায় 2000 অ্যাটমোসফের চাপ পর্যন্ত বা বরফ I এর অস্তিত্ব পর্যন্ত চাপ বাড়ালে বরফের গলনাঙ্ক কমে ( $\frac{dp}{dT}$  ধনাত্মক)। কিন্তু 2000 অ্যাটমোসফের চাপের ওপরে তরল জলের সঙ্গে সাম্যাবস্থায় থাকে বরফ III বা বরফ V বা বরফ VI বা বরফ VII ইত্যাদি। পরবর্তী পর্যায়ের এই সাম্যাবস্থাপ্রাপ্তিতে যথাক্রমে চাপ বাড়ালে বরফের গলনাঙ্ক ক্রমশ বাড়ে ( $\frac{dp}{dT}$  ক্রমশ বেশী ধনাত্মক)। এর ফলে অতি উচ্চচাপে যথা 25000 অ্যাটমোসফেরের (চিত্রে দেখান নেই) অতি চাপে বরফ গলে এমন কি  $373.16\text{K}$  তাপমাত্রায় (অর্থাৎ অ্যাটমোসফের চাপে জলের স্ফুটনাঙ্ক)।

বরফ I এতে জলের অণুগুলি পরস্পরের থেকে দূরে থাকে এবং একত্রে থাকে হাইড্রোজেন যোজক (hydrogen bond) এর মাধ্যমে হাইড্রোজেন যোজকের মাধ্যমে জলের ত্রিমাত্রিক ষড়ভুজ গঠনের (3D Hexagonal Structure) ফলে বরফ I এর কেলসের অভ্যন্তরে অনেকখানি ফাঁক জায়গা থাকে। গলনের ফলে এই ত্রিমাত্রিক গঠনের কিছুটা ভগ্নপ্রাপ্ত হয়। ফলে তখন জলের অণুগুলি তুলনামূলকভাবে পরস্পরের বেশী কাছে আসতে পারে। তাই নির্দিষ্ট ভরের বরফের আয়তন এই ভরের তরল জলের তুলনায় বেশী হয়। ফলে ক্র্যাপেরণ সূত্র (13.5) অনুসারে  $\frac{dp}{dT}$  ধনাত্মক হয়।

উচ্চচাপে হাইড্রোজেন যোজকগুলির ধরণ এমনভাবে পাল্টে যায় যাতে বরফ কেলসের ভেতরের শূন্যস্থান ক্রমশ কমতে থাকে। ফলে  $V_{\text{বরফ}} < V_{\text{জল}}$  হয় এবং ধনাত্মক হয়।

- c) কঠিন তরল সীমারেখা চাপ বৃদ্ধির সাথে কঠিনের গলনাঙ্কের পরিবর্তনকে নির্দেশ করে। এমনি এই সীমারেখাগুলির নতি খুব বেশী যার অর্থ হলো সামান্য গলনাঙ্ক পরিবর্তনের জন্য প্রচুর বেশী চাপ প্রয়োগ করা প্রয়োজন।

#### 4.14.2 সর্বশেষ প্রশ্নাবলির উত্তরমালা (Answers) :

1. i) সঠিক ii) বেঠিক iii) সঠিক iv) বেঠিক v) সঠিক
2. i) বাড়ে ii) প্রথমক্রম (first order) iii) তিন iv) মেটাস্টেবল / ছদ্মস্থায়ী / অতিশীতল জলের
3. বাষ্পীভবনের ফলে আবদ্ধ কুকারের ভেতরের চাপ বাড়ে। ফলে ক্ল্যাপেবণ সূত্রানুযায়ী জলের স্ফুটনাঙ্কও 373K অপেক্ষা কয়েক ডিগ্রী বাড়ে। এই অধিক উষ্ণতায় চাল, ডাল, তরকারী যে কোন খাদ্যবস্তুই তাড়াতাড়ি সেদ্ধ হয়। ফলে রান্না সহজ হয়। খোলা পাত্রে জলের স্ফুটনাঙ্ক হ'লো 373K। এই তাপমাত্রা তাড়াতাড়ি রান্নার পক্ষে সুবিধাজনক নয়।
4.  $C=2, P=2 \therefore F = C-P+2 = 2$
5. i)  $C=2, P=2 \therefore F = C-P+2 = 2$   
ii)  $C=2, P=2 \therefore F = C-P+2 = 2$   
iii)  $C=2, P=2 \therefore F = C-P+1 = 1$  যেহেতু উষ্ণতা ধ্রুবক  
iv)  $C=1, P=2 \therefore F = C-P+2 = 1-2+2=1$
6. a) 4.9 দশাচিহ্নে দুটি ত্রৈধবিন্দু আছে। নিম্ন ত্রৈধবিন্দু (B) তে সাম্যাবস্থায় থাকে গ্যাস He, সাধারণ তরল He I এবং সুপারকুল্ড He II। আবার উচ্চ ত্রৈধবিন্দু (D) তে সাম্যাবস্থায় থাকে He I, He II ও কঠিন He (hcp)
- b) উষ্ণতা ক্রমশ বৃদ্ধি করে। 1 অ্যাটমোসফেরার চাপে যথাক্রমে He এর সান্দ্রতাহীন তরল He II, সাধারণ তরল He I ও গ্যাসীয় He পাওয়া সম্ভব।
- c) 3K তে চাপ ক্রমশ বাড়ালে আমরা প্রথমে গ্যাস, তারপর তরল He I ও তারপর কঠিন He পাই। কিন্তু এই উষ্ণতায় তরল He II পাওয়া সম্ভব নয়। অপরপক্ষে 10K He এর সঙ্কট উষ্ণতা ( $T_c=5.2K$ )র ওপরে হওয়ায় এই উষ্ণতায় শুধু গ্যাসীয় He পাওয়া যাবে। চাপ যথেষ্ট বাড়ালেও এই উষ্ণতায় তরল He পাওয়া সম্ভব নয়।
- d) এই সিস্টেমের উষ্ণতা  $10^{-6}K$  বা তার নীচে নিয়ে গেলেও  $4_{He}$  এর কঠিন ও গ্যাস দশাঙ্ককে একত্রে সাম্যাবস্থায় দেখা যায় না। এটাই এই সিস্টেমের দশাচিহ্নটির একটি বৈশিষ্ট্য। দুইটি তরলের উপস্থিতি ও তাদের সংক্রমণকেও সিস্টেমের দশাচিহ্নটির বৈশিষ্ট্য বলা যেতে পারে।
- e) এর কারণ He পরমাণুগুলি খুব ছোট। সুতরাং এমনকি খুব কম উষ্ণতাতেও কঠিনের মধ্যে তার বিস্তৃত বা অবাধভাবে আন্দোলিত (vibrate) হয় এবং এইভাবে তারা পরস্পরের থেকে দূরে চলে যায় বলে

সাধারণ চাপে খুব উচ্চতাতো কঠিন He পাওয়া যায় না। দুটি পরমাণুকে ধরে রাখবার জন্য কণ উচ্চতায় উচ্চ চাপ প্রয়োগ করলেই তবে কঠিন He পাওয়া সম্ভব।

7. a) সাধারণ চাপে প্যারাফিনের রাসায়নিক বিভব ( $\mu$ ) বনাম উষ্ণতা (T) লেখ চিত্র 4.2a এর মতো। কিন্তু ঐ চাপে কর্পূরের ( $\mu$ ) বনাম (T) এর চিত্র 4.2b এর মতো। দুইটি পদার্থের প্রকৃতিই এর জন্য দায়ী। ফলে 4.05 অংশে বর্ণিত কারণ অনুযায়ী 1 অ্যাটমোসফের চাপে প্যারাফিনের গলন ও কর্পূরের উর্ধ্বপাতন (sublimation) হয়। অন্যভাবে বলা যায় প্যারাফিনের মত বেশীর ভাগ কঠিনের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ খুবই কম। কিন্তু কিছু কিছু কঠিন যথা কর্পূর আয়োডিন, ন্যাপথলিন ইত্যাদির ক্ষেত্রে এমনকি সাধারণ উষ্ণতাতো সংপৃক্ত বাষ্পচাপ যথেষ্ট বেশী। আবার বাষ্পচাপ উষ্ণতার সঙ্গে সঙ্গে বাড়ে। সুতরাং যদি কোন কঠিনের সংপৃক্ত বাষ্পচাপ কঠিনের গলনকে পৌঁছবার আগেই 1 অ্যাটমোসফের হয়ে যায়, তবে কঠিনটি উষ্ণতা বাড়ার সাথে প্রথমে তরল না হয়ে সরাসরি বাষ্পে রূপান্তরিত হয় অর্থাৎ পদার্থটির উর্ধ্বপাতন হয়। সাধারণভাবে বলা যায় যখন সিন্টেমের ত্রৈধবিন্দুর চাপ বহিঃস্থ বায়ুমণ্ডলীয় চাপের থেকে বেশী হয়, তখন উষ্ণতা বৃদ্ধিতে বহিঃস্থ বায়ুমণ্ডলীয় চাপের সমান হয়ে যায়। সুতরাং এইসব পদার্থের উর্ধ্বপাতন হয়।
- b) ক্লাপেরন সমীকরণ (4.20) অনুযায়ী চাপ P কাম উষ্ণতা T এর লেখের নতি  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  যেখানে  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ও  $\Delta V$  যথাক্রমে এনথ্যালপি, এনট্রপি, ও আয়তনের পরিবর্তন এবং T হল পরম উষ্ণতা। এখন কঠিন থেকে তরলে রূপান্তরের ঘটনাটি তাপগ্রাহী (endothermic) অর্থাৎ  $\Delta H$  একটি ধনাত্মক রাশি। কিন্তু উপরোক্ত রূপান্তরে  $\Delta V$  ধনাত্মক বা ঋণাত্মক দুই-ই হতে পারে। বরফ I এর বিশেষ ত্রৈমাত্রিক কেলসিত গঠনের জন্য উপরোক্ত পরিবর্তনে  $\Delta V$  ঋণাত্মক। আবার বেশীরভাগ কঠিনের মত  $\beta$  সালফারের ক্ষেত্রে  $\Delta V$  ধনাত্মক। কাজেই,  $\frac{dp}{dT}$  জলের সাধারণ বরফ বা বরফ I এর ক্ষেত্রে ঋণাত্মক কিন্তু  $\beta$  সালফারের অনুরূপ লেখ ধনাত্মক।
- c) কঠিন  $\text{CO}_2$  / শুকনো বরফের উষ্ণতা বাড়ালে তা সরাসরি গ্যাসে পরিণত হয়। কিন্তু নুন / বরফের ক্ষেত্রে উষ্ণতা বাড়ালে নূনের তরল দ্রবণ পাওয়া যায়। ফলে নুন-বরফের তুলনায় শুকনো বরফের ক্ষেত্রে পরিষ্কার করার সুবিধা বেশি।
- d) অ্যামোনিয়ার দ্রবণে ক্রমাগত  $\text{N}_2$  পাঠালে,  $\text{N}_2$  দ্রবণের ওপর  $\text{NH}_3$  এর আংশিক বাষ্পচাপ কমাতে কিন্তু হেনরীর সূত্র অনুযায়ী  $\frac{m_i}{x_i}$  ধ্রুবক (সমীকরণ 1.38) সুতরাং m অর্থাৎ দ্রবণে দ্রবীভূত অ্যামোনিয়ার পরিমাণ ক্রমশ কমতে থাকবে।

8. a, b ও c এর উত্তর অনুচ্ছেদ 4.11 এ দেখুন।

গঠন :

- 5.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 5.2 দ্বিঅবয়বী সিস্টেমে দশা নিয়মের ব্যবহার
- 5.3 প্রেষণ-অযোগ্য বা ঘনীভূত অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম
  - 5.3.1 প্রেষণ অযোগ্য বা ঘনীভূত সিস্টেমের দশা নিয়ম
  - 5.3.2 তাপীয় বিশ্লেষণ পদ্ধতি
  - 5.3.3 দ্বি অবয়বী ঘনীভূত সিস্টেমের প্রকারভেদ
- 5.4 প্রকার I : কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম
  - 5.4.1 প্রকার IA : কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
  - 5.4.2 প্রকার IB : কঠিনদশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
- 5.5 প্রকার II : কঠিন দশায় নতুন যৌগ উৎপন্নকারী অবয়ব দ্বয়ের সিস্টেম
  - 5.5.1 প্রকার II A : কঠিন দশায় যথার্থ গলনাক্ষ বিশিষ্ট যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম। উৎপন্ন যৌগ কঠিন ও তরল উভয় দশাতেই স্থায়ী।
  - 5.5.2 প্রকার II B : অযথার্থ গলনাক্ষ বিশিষ্ট কঠিন যৌগ উৎপন্নকারী তরলদ্বয়ের সিস্টেম। উৎপন্ন যৌগ কঠিন দশায় স্থায়ী তরল দশায় অস্থায়ী।
  - 5.5.3  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  সিস্টেম।
  - 5.5.4 হিমায়ক মিশ্রণ
- 5.6 প্রকার III : তরল ও কঠিন উভয় দশাতেই দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী সৃষ্টিকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
  - 5.6.1 বিশুদ্ধ অবয়বদুটির হিমাক্ষ দ্বয়ের মাঝামাঝি হিমাক্ষ বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ যুক্ত অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
  - 5.6.2 সর্বোচ্চ বা চরম হিমাক্ষ বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণের সিস্টেম।
  - 5.6.3 সর্বনিম্ন বা অবম হিমাক্ষ বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণের সিস্টেম।
- 5.7 প্রকার IV : আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ বিশিষ্ট দ্বিঅবয়ব বা বাইনারি সিস্টেম।
  - 5.7.1 আংশিক মিশ্রণ যোগ্য কঠিন দ্রবণের ইউটেকটিক সিস্টেম।
  - 5.7.2 আংশিক মিশ্রণ যোগ্য কঠিন দ্রবণের পেরিটেকটিক সিস্টেম
- 5.8 প্রকার V : কঠিন দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং পরস্পরের মধ্যে যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।
- 5.9 অঘনীভূত বা প্রেষণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম
  - 5.9.1 কঠিন-গ্যাস সাম্যাবস্থায় দশা নিয়মের প্রয়োগ।



- 5.10 ত্রিঅবয়বী সিস্টেম
- 5.11 সারাংশ
- 5.12 প্রান্তিক প্রস্তাবনা
- 5.13 উত্তরমালা
- 5.14 অতিরিক্ত সাহায্যকারী পুস্তকসমূহ

## 5.1 প্রস্তাবনা

আগের অধ্যায়ে (অধ্যায়-4 এ) দশা-সাম্য-সম্বন্ধে সাধারণ আলোচনা ও কয়েকটি বিশুদ্ধ পদার্থের অর্থাৎ এক অবয়বী সিস্টেমের দশা সাম্যের বিশেষ আলোচনা হয়েছে। এই অধ্যায়ে আমরা কয়েকটি পদার্থের মিশ্রণের অর্থাৎ দুই বা ততোধিক উপাদান বিশিষ্ট সিস্টেমের দশা সাম্যের আলোচনা করবো। এইরূপ সিস্টেম ঘনীভূত ও অপ্রেষণযোগ্য অথবা অঘনীভূত ও প্রেষণযোগ্য হতে পারে। সিস্টেমে গ্যাস-দশা থাকলে তা অঘনীভূত ও প্রেষণযোগ্য। কিন্তু তাতে উক্ত দশা অনুপস্থিত হলে চাপের প্রভাবে সিস্টেমের আয়তনের পরিবর্তন খুবই সামান্য। তাই এরূপ সিস্টেমকে ঘনীভূত ও অপ্রেষণযোগ্য বলা হয়। সিস্টেমে দুটি ও তিনটি উপাদান থাকলে তারা যথাক্রমে দ্বি-অবয়বী বা বাইনারি (binary) ও ত্রি-অবয়বী বা ট্রাইনারি সিস্টেম হিসাবে পরিচিত। আমরা এখানে প্রথমে ঘনীভূত ও অপ্রেষণযোগ্য সিস্টেমের বিভিন্ন প্রকার (I-V) নিয়ে আলোচনা করবো। এরপর অঘনীভূত ও প্রেষণযোগ্য সিস্টেমের কয়েকটি প্রকার নিয়ে আলোচনা হবে।

যে কোন সিস্টেমের ন্যূনতম দশা সংখ্যা (P) এক (1) হওয়ায় যে কোন বহু উপাদান বিশিষ্ট সিস্টেমের সর্বোচ্চ স্বাতন্ত্র্যমাত্রায়,  $F=C-1+2 = C+1\dots(5.1)$ । সুতরাং দ্বি বা ত্রি অবয়বী সিস্টেমে সর্বোচ্চ স্বাতন্ত্র্যমাত্রা যথাক্রমে 3 ও 4। তাই এখানে সিস্টেমটিকে বুঝতে শুধুমাত্র দ্বিমাত্রার কাগজ বা ব্ল্যাকবোর্ডই যথেষ্ট নয়। এ সবক্ষেত্রে সিস্টেমটিকে উপস্থাপিত ও অনুধাবন করতে বিশেষ ব্যবস্থা ও পদ্ধতি (special arrangement & technique) গ্রহণ করা প্রয়োজন। পরবর্তী পর্যায়ে এই সমস্ত বিষয়ও তাই আলোচনায় আসবে।

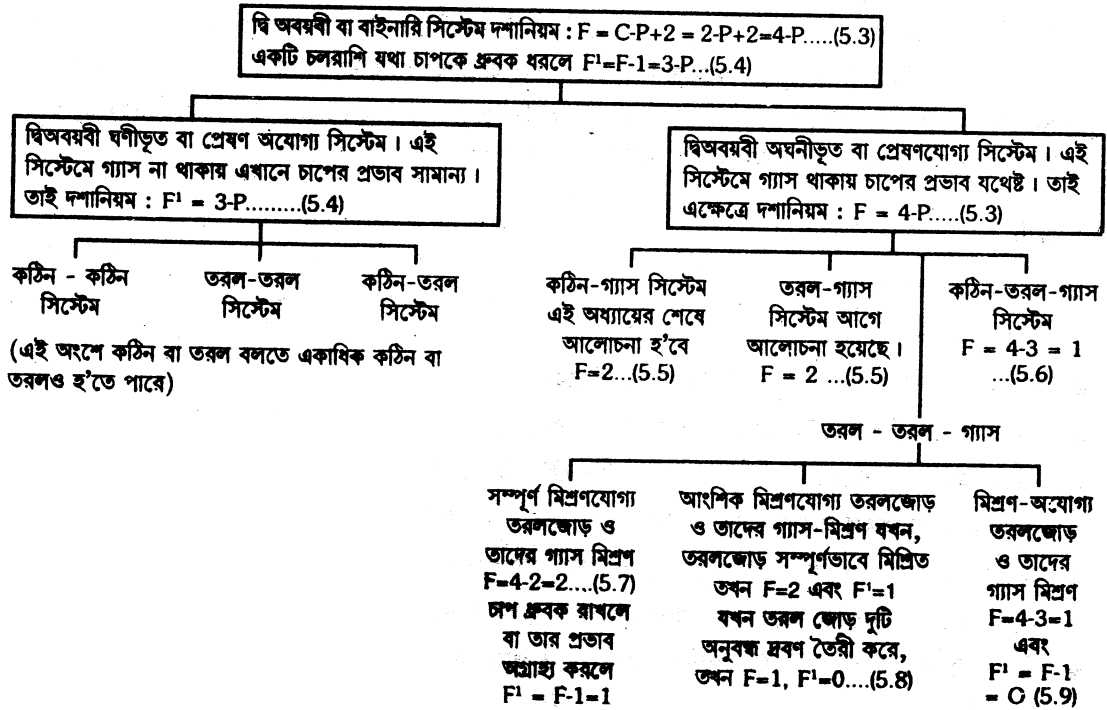
### উদ্দেশ্য

এই অধ্যায় পাঠ করলে আপনি

- দশা-সাম্য সম্বন্ধে একটি সামগ্রিক ধারণা পাবেন।
- দশা-সাম্য নির্ধারণের বিভিন্ন পদ্ধতি জানতে পারবেন।
- সরল ইউটেকটিক সিস্টেম কাকে বলে জানতে পারবেন।
- কখন অবয়বদ্বয় তাদের তরল দ্রবণ থেকে কঠিন যৌগ উৎপন্ন করে, তা জানতে পারবেন।
- যথাযথ ও অযথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ কাকে বলে, জানতে পারবেন।
- কখন তরল দ্রবণ থেকে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায় - তা জানতে পারবেন।
- কখন তরল দ্রবণ থেকে আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায় - তা জানতে পারবেন।
- দ্বিঅবয়বী কঠিন-গ্যাস সিস্টেম সম্বন্ধে ধারণা করতে পারবেন।

## 5.2 দ্বি-অবয়বী সিস্টেমে দশা নিয়মের ব্যবহার (Application of phase rule to two-component systems)

দ্বি-অবয়বী বা বাইনারি সিস্টেমে কেবলমাত্র একটি দশা বর্তমান হলে দশানিয়মানুযায়ী  $F=C-P+2 = 2-1+2 = 3 \dots (5.2)$  সূত্রাং এরূপ সিস্টেমকে বুঝতে বা ব্যাখ্যা করতে কমপক্ষে তিনটি সচল রাশির (variables) উল্লেখের বা সুনির্দিষ্টকরণের প্রয়োজন। তাই করা যেতে পারে তিনটি সচলরাশির প্রতিনিধিত্বকারী দৈর্ঘ্য, প্রস্থ ও উচ্চতা সমন্বিত একটি ত্রিমাত্রিক বস্তুরূপ তৈরী করলে অথবা তিনটি স্বনির্ভর অক্ষের (three independent co-ordinate axes) মধ্যে দশাচিত্রটি আঁকলে। যেহেতু এরূপ একটি ত্রিমাত্রিক (three dimensional) বস্তুরূপ তৈরী করা বা একটি দশাচিত্র আঁকা ও বোঝা অপেক্ষাকৃত শক্ত কাজ, সাধারণত তিনটির মধ্যে একটি সচলরাশিকে ধ্রুবক রেখে দশাচিত্রটিকে দ্বিমাত্রিক করে দশাচিত্রের অঙ্কন ও বিষয়টির অনুধাবন সহজ করা হয়। কিন্তু একটি সচলরাশিকে ধ্রুবক রাখলে একত্রে কঠিন তরল গ্যাস সিস্টেমের দশাচিত্র পাওয়া প্রায় অসম্ভব। তাই এরূপক্ষেত্রে সাধারণ অভ্যাস হল কঠিন-তরল-গ্যাস সিস্টেম একত্রে বোঝাবার চেষ্টা না করে তরল-গ্যাস, তরল-তরল, কঠিন-তরল এবং কঠিন-গ্যাস সাম্যাবস্থা আলাদা আলাদাভাবে বোঝাবার চেষ্টা করা। এই অংশে আমরা প্রথমে কঠিন-তরল সাম্যাবস্থার প্রতি মনোযোগ দেব। তরল-তরল ও তরল-গ্যাস সিস্টেমের আলোচনা আগেই 1-3 অধ্যায়ে হয়েছে। তবুও দশা নিয়মের আলোকে তাদের কিছু পুনরালোচনা হ'বে। কঠিন-গ্যাস সাম্যাবস্থা পড়া হ'বে এই অধ্যায়ের শেষ অংশে। দ্বি-অবয়বী বা বাইনারি সিস্টেমকে দুই ভাগে বিভক্ত করা যায়। একটি ঘনীভূত বা প্রেশণ-অযোগ্য সিস্টেম (condensed or incompressible system)। অপরটি অঘনীভূত বা প্রেশণ-যোগ্য সিস্টেম (non-condensed or compressible system)।



---

### 5.3 প্রেশণ - অযোগ্য বা ঘনীভূত অবয়বঘয়ের সিস্টেম : (Incompressible or condensed system)

---

কঠিন ও তরল প্রেশণ-অযোগ্য হওয়ায় অর্থাৎ চাপের পরিবর্তনে এদের আয়তনের বা আয়তন-নির্ভর ধর্মের প্রায় কোন পরিবর্তন না হওয়ায় এদের সমন্বয়ে গঠিত সিস্টেমকে প্রেশণ অযোগ্য বা ঘনীভূত সিস্টেম (incompressible or condensed) বলে। একরূপ সিস্টেমে বাষ্পদশা অনুপস্থিত ধরা হয় এবং চাপের অল্প পরিবর্তনে সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না বলে মনে করা হয়। প্রেশণ যোগ্য দশায় গ্যাস বা বাষ্প অনুপস্থিত ধরা হয় বলেই এদেরকে ঘনীভূত সিস্টেম বলে। সাধারণত 1 অ্যাটমোস্ফেরার বায়ুচাপে কঠিন-তরল ঘনীভূত সিস্টেমের সাম্যাবস্থা মাপা হয়।

---

#### 5.3.1 প্রেশণ অযোগ্য বা ঘনীভূত সিস্টেমের দশানিয়ম :-

---

চাপের অল্প পরিবর্তনে এইরূপ সিস্টেম অপেক্ষাকৃত কম সুবেদী (sesitive) হওয়ায় চাপকে এক্ষেত্রে স্থির ধরা যায়। প্রকৃত পরীক্ষায় উপাদানগুলিকে এক্ষেত্রে বায়ুমন্ডলে খোলা রাখা হয়। কাজেই একরূপ সিস্টেমের ক্ষেত্রে বহিঃচাপ স্থির থাকায় দশা নিয়মে একটি অতিরিক্ত নিষেধ (restriction) প্রযুক্ত হয়। ফলে এক্ষেত্রে দশা নিয়মের বিশেষ রূপ দাঁড়ায় :  $F^1 = C-P+1 \dots (5.10)$

সমীকরণ 5.10 কে ঘনীভূত সিস্টেমের জন্য দশানিয়ম বলা যেতে পারে। এখন দ্বি-অবয়বী সিস্টেমের ক্ষেত্রে  $C=2$ । সুতরাং  $F^1 = 2-P+1 = 3-P \dots (5.11)$

সুতরাং সিস্টেমের এক, দুই বা তিন দশার সহাবস্থানের ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থার স্বাভাবিক মান  $F^1$  হবে যথাক্রমে 2, 1 এবং 0। কাজেই উষ্ণতা ও গাঢ়ত্ব দুটি সচল রাশিই সমগ্র সাম্যাবস্থা অনুধারণের ক্ষেত্রে প্রয়োজনীয়। এইজন্য কঠিন-তরল সাম্যের ক্ষেত্রে সাধারণত উষ্ণতা-গাঢ়ত্ব বা উষ্ণতা-সংযুক্তি লেখ আঁকা হয়। এজন্য সাম্যাবস্থায় কঠিন ও তরল উভয় দশাতেই প্রতিটি উপাদানের গাঢ়ত্ব বা পরিমাণ নির্ণয় করা হয়। সাধারণত তাপীয় বিশ্লেষণ (Thermal analysis) বা দ্রাব্যতা পরিমাপন দ্বারা এই কাজ সম্পন্ন করা হয়।

ঘনীভূত সিস্টেমে দশা সাম্যের অনুধাবন অনির্দিষ্টভাবে (arbitarily)। অ্যাটমোস্ফেরার স্থির বায়ুচাপে করা হয় বলে, এটা সর্বদা মনে রাখা দরকার যে গৃহীত স্থির বায়ুচাপ (=1 অ্যাটমোস্ফেরার) বেশিরভাগ ক্ষেত্রেই সিস্টেমের সাম্য বাষ্পচাপ নয়। সুতরাং সিস্টেমটি সামগ্রিকভাবে প্রকৃত সাম্যাবস্থায় (true equilibrium) থাকে না। কিছু ঘনীভূত সিস্টেমে সাধারণত চাপের প্রভাব খুব সামান্য বলে। 1 অ্যাটমোস্ফেরার স্থির চাপে মাপা দশা-সাম্যের ধর্মগুলি, সিস্টেমের সাম্য বাষ্পচাপে মাপা দশা-সাম্যের ধর্মগুলি থেকে খুবই সামান্য তফাতের হয়।

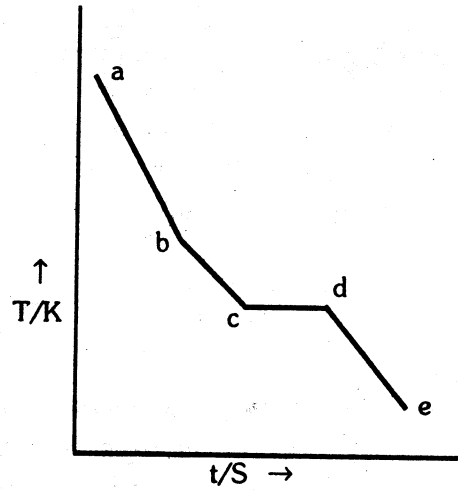
---

#### 5.3.2 তাপীয় বিশ্লেষণ (Thermal analysis)

---

কঠিন তরল সাম্যাবস্থা বুঝতে তাপীয় বিশ্লেষণ একটি সহজ প্রচলিত পদ্ধতি। এই পদ্ধতিতে বিভিন্ন সংযুক্তির কঠিন মিশ্রণকে আলাদাভাবে তাদের গলনাঙ্কের ওপর উত্তপ্ত করা হয়। তারপর গলিত তরলমিশ্রণকে আস্তে আস্তে ঠান্ডা করা হয় এবং বিভিন্ন সময়ে উষ্ণতা মাপা হয়। এরপর একটি সমতল ক্ষেত্রে উষ্ণতা বনাম সময়ে লেখ এঁকে শীতলীকরণ

(cooling) লেখ তৈরী করা হয়। এই লেখের কোন ছন্দপতন বা বিযুক্তি (break) কোন একটি কঠিনের কঠিনীভবন বা কেলাস ভবনকে নির্দেশ করে। 4.07.2 অংশে একটি বিশুদ্ধ পদার্থের তাপীয় বিশ্লেষণ পদ্ধতির মাধ্যমে দশাচিত্র অঙ্কন সম্বন্ধে বলা হয়েছে। যেখানে একটি বিশুদ্ধ পদার্থকে গলিত অবস্থায় নিয়ে ঠান্ডা করতে থাকলে, উষ্ণতা ক্রমশ কমে গলনাঙ্কে এসে কঠিনীভবন শুরু হয় এবং যতক্ষণ না কঠিনীভবন শেষ হয়, ততক্ষণ সিস্টেমের উষ্ণতা স্থির থাকে। সম্পূর্ণ কঠিনীভবনের পর কঠিনের উষ্ণতা আবার সময়ের সাথে কমতে থাকে (চিত্র 4.4)। এই লেখের সময়ের সাথে সমান্তরাল অনুভূমিক (horizontal) অংশ বা হাল্ট (halt) স্থির উষ্ণতর একটি কঠিনের পৃথকীকরণের সাক্ষ্য দেয়। এক অবয়বের ক্ষেত্রে এর বাখ্যা হ'ল যেহেতু এখানে  $C=1$  এবং  $P=2$  এবং চাপ বায়ুমন্ডলীয় স্থির চাপ, সুতরাং দশা-সাম্যের নিয়মানুযায়ী  $F^1 = C-P+1 = 1-2+1 = 0$  অতএব এখানে সংযুক্তি ও উষ্ণতা উভয়েই নির্দিষ্ট।

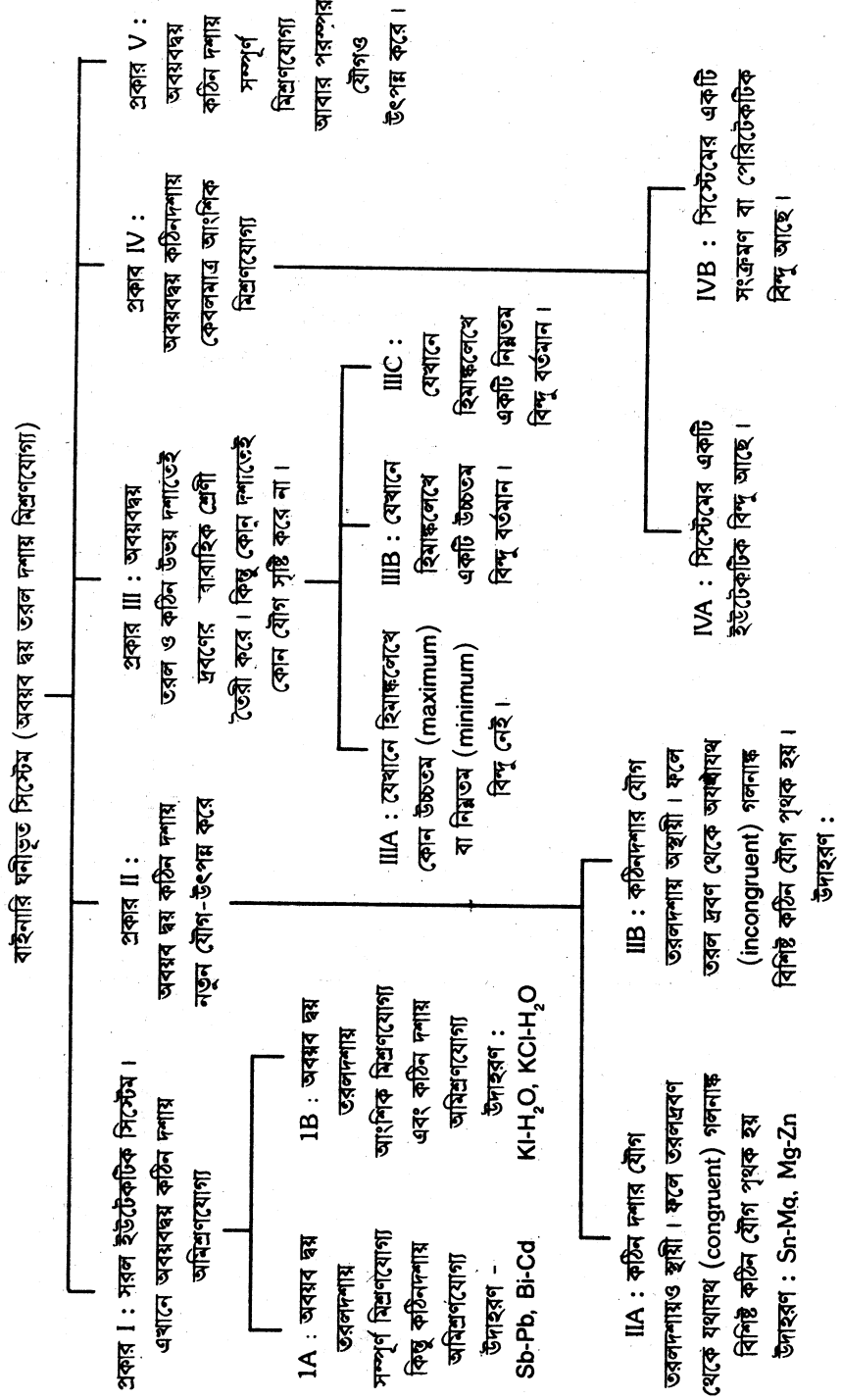


চিত্র 5.1 : দ্বিঅবয়বী সিস্টেমের শীতলীকরণ লেখ b-বিযুক্তি ও cd সাময়িক বিরতি বা 'হাল্ট'কে নির্দেশ করে। T ও t যথাক্রমে উষ্ণতা ও সময়কে বোঝায়। (K=Kelvin), (s=second)।

এখানে চিত্র 5.1 এতে দুই সংঘটকের একটি কাল্পনিক কিন্তু প্রতিনিয়স্থানীয় শীতলীকরণ চিত্রাঙ্কলেখ দেখান হয়েছে। এর ab অংশ একটি তরলের স্বাভাবিক শীতলীকরণকে নির্দেশ করে। মিশ্রণে যে অবয়ব বা সংঘটকের পরিমাণ অপেক্ষাকৃতভাবে বেশি, প্রথম রোধবিন্দু b তে সেই উপাদান কেলাসাকারে পৃথক হতে শুরু করে। ফলে মিশ্রণের হিমাঙ্ক কমতে থাকে যতক্ষণ না মিশ্রণটি C বিন্দুতে পৌঁছে একটি নির্দিষ্ট সংযুক্তি পায়। এর অর্থ হ'ল অনুভূমিক অংশ cd দুটি সংঘটকের নির্দিষ্ট সংযুক্তির কোন এক দ্বিতীয় কঠিনের কঠিনীভবনকে নির্দেশ করে। এখানে উষ্ণতা সাময়িকভাবে থেমে থাকে অর্থাৎ 'হাল্ট' অবস্থায় থাকে - যতক্ষণ না d বিন্দুতে শেষ বিন্দু পর্যন্ত তরল কঠিনে পরিণত হয়। এরপর dc অংশে কঠিন মিশ্রণের উষ্ণতা কমতে থাকে অর্থাৎ de হ'ল কঠিন মিশ্রণের শীতলীকরণ লেখ। এখানে cd অনুভূমিক অংশ একটি দ্বিতীয় কঠিনের পৃথকীভবনের সাক্ষ্য দেয়। অর্থাৎ এখানে  $P=3$ । আবার এক্ষেত্রে  $C=2$  ও চাপ বায়ুমন্ডলীয় স্থির চাপ হওয়ায় দশা নিয়মানুযায়ী cd অংশে  $F^1 = C-P+1 = 2-3 + 1 = 0$ । সেই জন্যই cd অংশে সংযুক্তি ও উষ্ণতা ধ্রুবক। এখানে উল্লেখ্য যে শীতলীকরণ লেখের বিযুক্তি বিন্দুগুলি ও 'হাল্ট' এর উষ্ণতাকে ব্যবহার করে কঠিন-তরল সিস্টেমের দশাচিত্র আঁকা হয়। আমরা প্রথমে সরল ইউটেকটিক সিস্টেমে এর ব্যবহার দেখবো।

### 5.3.3 ষি অবয়বী ঘনীভূত সিস্টেমের প্রকারভেদ (Types of two-component condensed system)

তরল অবস্থায় অবয়ব বা সংঘটক দ্বয়ের পারস্পরিক দ্রাব্যতা এবং তরলদশা থেকে পৃথকীকৃত কঠিনের প্রকৃতি ও তাদের পারস্পরিক দ্রাব্যতার উপর নির্ভর করে কঠিন-তরল দশাংশিষ্ট অবয়বী সিস্টেমসমূহকে পাঁচ প্রকারে ভাগ করা যায়। এই প্রকারগুলিকে আবার আরো কয়েকটি ভাগে পুনরায় ভাগ করা সম্ভব। বিভিন্ন প্রকার ষি অবয়বী ঘনীভূত সিস্টেম ও তাদের ভাগগুলিকে नीচে দেওয়া হ'ল।



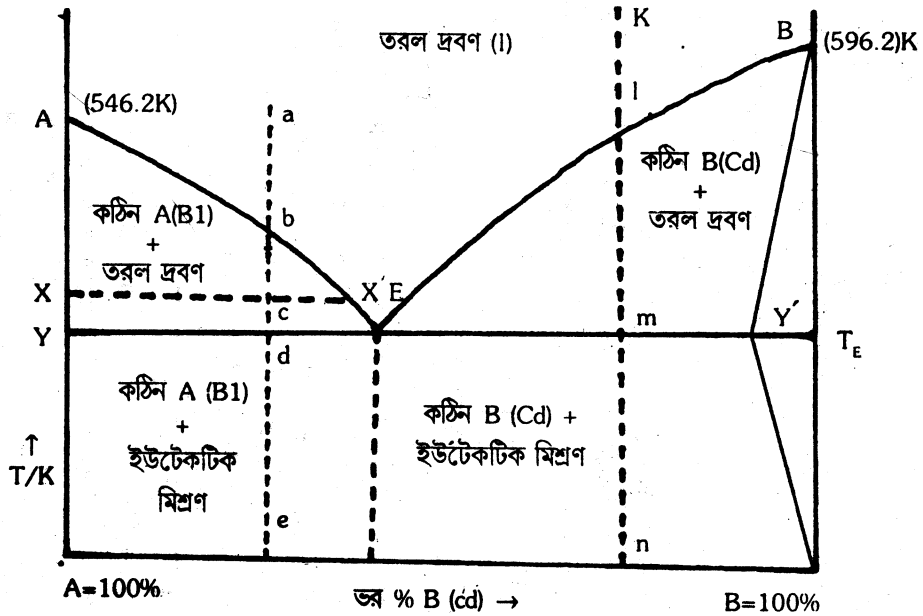
## 5.4 প্রকার I : কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় সম্পূর্ণ বা আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়ব দ্বয়ের সিস্টেম বা সরল ইউটেকটিক সিস্টেম

এই ধরনের বাইনারি সিস্টেমে অবয়বদ্বয় তরল দশায় সকল অনুপাতে সম্পূর্ণ বা আংশিক মিশ্রণযোগ্য কিন্তু কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য এবং তারা কোন দশাতেই নিজেদের মধ্যে কোন যৌগ গঠন করে না। কাজেই এই ধরনের সিস্টেমে গ্যাসীয় দশার কথা বাদ দিলে সর্বাপেক্ষা তিনটি দশা একত্রে সহাবস্থান করতে পারে। এগুলি হ'ল দুটি কঠিন ও একটি মিশ্র তরল দশা। কাজেই এরূপ অবস্থায়  $P = 3$ ; এখানে অবয়ব সংখ্যা  $C=2$ । অতএব চাপ ধ্রুবক হওয়ায় দশা নিয়মানুযায়ী স্বাতন্ত্র্যমাত্রা  $F^1 = C-P+1=2-3+1=0$  সুতরাং চাপ ধ্রুবক রাখলে এরূপ অবস্থায় সিস্টেমের অন্যান্য চলরাশি যথা উষ্ণতা বা সংযুক্তি ও ধ্রুবক হয়। কাজেই সিস্টেমের উষ্ণতা-সংযুক্তি লেখের একটি বিন্দু দ্বারাই সিস্টেমের এই অবস্থাকে বোঝান যায়। এই বিন্দুকে ইউটেকটিক বিন্দু এবং এই ধরনের সিস্টেমকে সরল ইউটেকটিক সিস্টেম বলে। এই ধরনের সিস্টেম দুই প্রকার। যথা

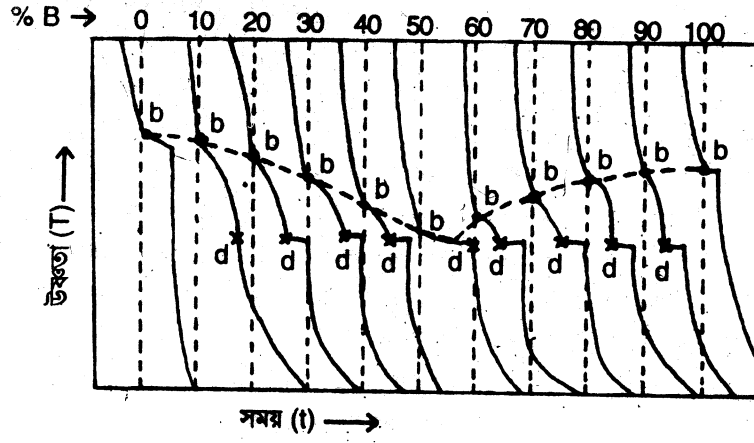
IA : যেখানে অবয়ব দ্বয় কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় সকল অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য।

IB : যেখানে অবয়বদ্বয় কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় কেবলমাত্র আংশিক মিশ্রণযোগ্য।

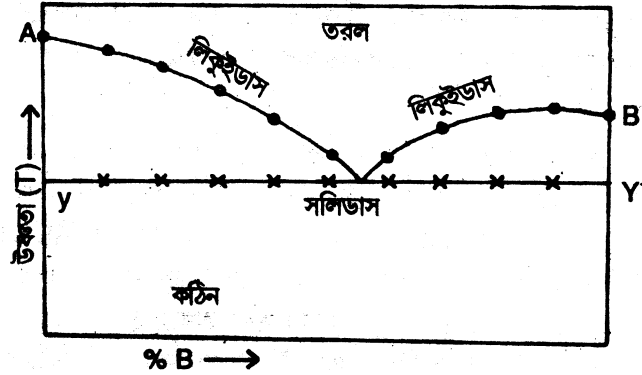
আসুন এই দুটি সিস্টেম আলাদা আলাদা করে একটু গভীরভাবে আমরা আলোচনা করি।



চিত্র 5.2



চিত্র 5.2a



চিত্র 5.2b

#### 5.4.1 প্রকার IA : কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য অবয়বধর্মের সিস্টেম

এখানে অবয়বধর্ম কঠিন দশায় অমিশ্রণ যোগ্য কিন্তু তরলদশায় সকল অনুপাতে মিশ্রণযোগ্য।

এই প্রকার সিস্টেমের দশাচিত্র চিত্র 5.2-তে দেখান হয়েছে। বিসমাথ (Bi), ক্যাডমিয়াম (Cd), বা অ্যান্টিমনি (Sb), দস্তা (Pb) এই ধরনের সিস্টেম সৃষ্টি করে।

Bi ও Cd এর হিমাঙ্ক যথাক্রমে A ও B বিন্দু দ্বারা দেখান হয়েছে। AE লেখ বিভিন্ন উষ্ণতায় Cd-তরলে Bi-এর সংপৃক্ত দ্রবণের সংযুক্তি প্রকাশ করে। অনুরূপভাবে BE লেখ Bi-তরলে Cd-এর সংপৃক্ত দ্রবণের সংযুক্তি প্রকাশ করে। অন্যভাবে বলা যায় AE লেখ যে দ্রবণ ঠান্ডা করলে কঠিন Bi পাওয়া যায়, সেই দ্রবণের বিভিন্ন সংযুক্তিতে হিমাঙ্ক বিন্দুগুলিকে প্রকাশ করে। অনুরূপভাবে BE লেখ কঠিন Cd প্রদানকারী দ্রবণের বিভিন্ন সংযুক্তিতে প্রাপ্ত বিভিন্ন হিমাঙ্ক, বিন্দুগুলিকে নির্দেশ করে। AEB এর ওপরে যখন দুটি অবয়বের কোন তরল মিশ্রণটিকে ঠান্ডা করা হয়; সিস্টেম একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় এলে তরল মিশ্রণ থেকে কঠিন কেলাসিত বা অধঃক্ষিপ্ত হতে থাকে। এই উষ্ণতাকে তরলের হিমাঙ্ক বলে। এই উষ্ণতায় সিস্টেমে সাধারণত দুটি দশা বর্তমান থাকে যথা তরল ও কঠিন কারণ এই উষ্ণতায় বাষ্পের পরিমাণ ও তার চাপ এতই কম যে তাকে প্রায় অগ্রাহ্য করা যায়। যেহেতু সিস্টেমে  $C=2$  এবং সাধারণত  $P=2$  (কঠিন ও তরল)। সুতরাং কঠিন-তরল সাম্যাবস্থার সিস্টেমে স্বাভাবিকমাত্রা  $F=C-P+2=2-2+2=2$  এর মধ্যে চাপকে সাধারণত অনির্দিষ্টভাবে (arbitrarily) ধ্রুবক রাখা হয়। সুতরাং এরূপ ঘনীভূত সিস্টেম  $F^1=F-1=2-1=1$ । অর্থাৎ এরূপ ঘনীভূত সিস্টেম একচল (univariant)। সুতরাং উষ্ণতা অথবা তরলমিশ্রণের সংযুক্তি যে কোন একটাই সিস্টেমকে বাধ্য করতে যথেষ্ট। অপর কথায় এরূপ সিস্টেমে প্রত্যেক তরল মিশ্রণের জন্য একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতা থাকে, যেখানে তরল মিশ্রণ কোন একটি কঠিন অবয়বের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। এই উষ্ণতাই হল তরল মিশ্রণের হিমাঙ্ক (freezing temperature)। যদি একটি বিশুদ্ধ অবয়ব A থেকে আর একটি বিশুদ্ধ অবয়ব B পর্যন্ত বিভিন্ন সংযুক্তির তরল মিশ্রণের বিভিন্ন হিমাঙ্ক নির্ণয় করে তাদের তরলের সংযুক্তির সাথে প্লট করা বা লেখ তৈরী করা হয়, তবে চিত্রাঙ্কলেখ 5.2 এর মত দুটি লেখ AE ও BE পাওয়া যায়। A ও B বিন্দু দুটি বিশুদ্ধ অবয়ব দ্বয়ের হিমাঙ্ক বিন্দু। A তে B যোগ করলে মিশ্রণের হিমাঙ্ক AE বরাবর কমে। একইভাবে B তে A যোগ করলে হিমাঙ্ক BE বরাবর কমে। হিমাঙ্কের ওপর দ্রবীভূত পদার্থের প্রভাব সম্বন্ধে এর আগে আমরা অধ্যায় 3 তে পড়েছি। যদি A ও B পরস্পরে আদর্শ দ্রবণ তৈরী করে তবে আমরা 3.21 সমীকরণ থেকে গাঢ় দ্রবণের ক্ষেত্রে হিমাঙ্ক অবনমনের তাত্ত্বিক সূত্র থেকে AE ও BE রেখার নতিও বার করতে পারি।

যখন A ও E এর মধ্যে A-সমৃদ্ধ তরলমিশ্রণকে ঠান্ডা করা হয়, কঠিন A অধঃক্ষিপ্ত হয়। আবার B ও E এর মধ্যে B সমৃদ্ধ তরলমিশ্রণকে ঠান্ডা করলে B অধঃক্ষিপ্ত হয়। সুতরাং AE ও BE রেখাদ্বয় যথাক্রমে কঠিন A ও B এর সাথে সাম্যাবস্থায় থাকা বিভিন্ন তরলমিশ্রণের সংযুক্তি নির্ধারণকারী উষ্ণতাকে নির্দেশ করে, AE ও BE রেখাদ্বয় E বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। সুতরাং এই বিন্দুতে উভয় কঠিন অর্থাৎ A ও B-তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। কাজেই E বিন্দুতে  $P=3$ ,  $C=2$  অতএব  $F=C-P+2=2-3+2=1$ । চাপ ধ্রুবক রাখলে  $F^1=F-1=0$ । সাধারণত খোলা বায়ুমন্ডলীয় চাপে এই পরীক্ষা করা হয়। সুতরাং নির্দিষ্ট বায়ুমন্ডলীয় চাপে কেবলমাত্র একটি উষ্ণতাতেই তরল উভয় কঠিনের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। এমন সিস্টেমের এটা সর্বনিম্ন উষ্ণতা যাতে A ও B তরলমিশ্রণের সাথে A ও B কঠিন পাওয়া সম্ভব। সুতরাং এটি কঠিন A ও B এর মিশ্রণের সর্বনিম্ন হিমাঙ্ক গলনাঙ্ক। সিস্টেমে তরল দশার উপস্থিতি বা অস্তিত্বের এই সর্বনিম্ন উষ্ণতাকে ইউটেকটিক উষ্ণতা বলে (eutectic temperature)।

### ক্ষেত্রগুলির দশাচরিত্র

এখন 5.2 নম্বর চিত্রের বিভিন্ন ক্ষেত্রগুলির দশাচরিত্র সম্বন্ধে আলোচনা করা যাক। AEB লেখের ওপরের অংশে উষ্ণতা যে কোন মিশ্রণের গলনাঙ্কের থেকে বেশি। সুতরাং এখানে কেবলমাত্র দুটি সংঘটনের তরলমিশ্রণ বর্তমান থাকে। অতএব এখানে  $P=1$ ; আবার সিস্টেমটি বাইনারি বলে  $C=2$ । অতএব এইক্ষেত্রে  $F=C-P+2=2-1+2=3$ ।



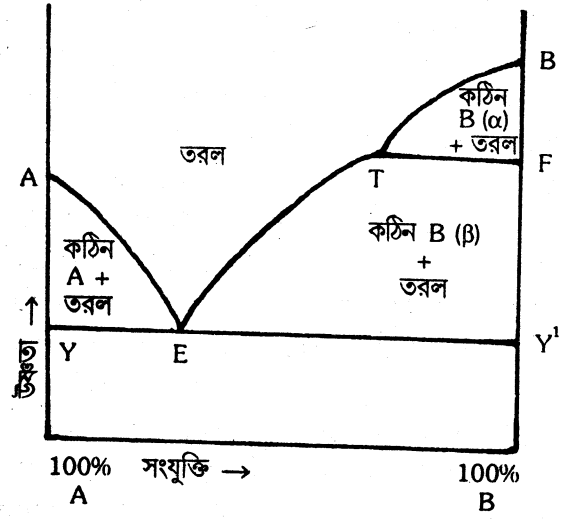
এর মধ্যে চাপ ধ্রুবক অর্থাৎ  $F^1 = F - 1 = 3 - 1 = 2$ । সুতরাং স্বাভাবিক মাত্রা এই দুই হওয়ায় কোন বিন্দুকে ব্যাখ্যা বা এই ক্ষেত্রে সংজ্ঞাভুক্ত (define) করতে উষ্ণতা ও সংযুক্তি - দুটি চলরাশিই অবশ্য উল্লেখের প্রয়োজন। এই সিদ্ধান্ত অঙ্কিত লেখ 5.2। এর সাথেও সামঞ্জস্যপূর্ণ কারণ একটি বিন্দুকে সংজ্ঞাভুক্ত (define) করতে দুটো অক্ষের পরিপ্রেক্ষিতে একটি স্থানাঙ্কের প্রয়োজন হয়। E বিন্দুর মধ্য দিয়ে টানা YEY<sup>1</sup> সরলরেখার নীচে কেবলমাত্র কঠিনই থাকতে পারে কারণ ইউটেকটিক উষ্ণতার নীচে তরল থাকা সম্ভব নয়। এই অঞ্চলে বিশুদ্ধ A ও B এর দুটি কঠিন দশা থাকে। এখানে C=2, P=2 ∴  $F^1 = C - P + 1 = 1$  সুতরাং ক্ষেত্রটি একচল এবং উষ্ণতাই একমাত্র চলরাশি। কারণ একই উষ্ণতার বিভিন্ন বিন্দুতে A অথবা B এর আপেক্ষিক পরিমাণ বিভিন্ন হলেও এইরূপ প্রতিটি বিন্দুতে A অথবা B দশা দুটির এবং তাদের সংশ্লিষ্ট তরলের নির্দিষ্ট এক উষ্ণতায় A ও B-এর সংযুক্তি প্রায় 100% ও সুনির্দিষ্ট। ইহা চিত্রে যথাক্রমে AY ও BY<sup>1</sup> রেখা দ্বারা দেখান হয়েছে। এখন আসুন AYE ও BY<sup>1</sup>E ক্ষেত্র দুটির কথা আলোচনা করা যাক। t উষ্ণতায় x দ্বারা চিহ্নিত হয়েছে কঠিন (A) ও y দ্বারা প্রকাশিত হয়েছে তরল সংযুক্তি। x ও Y এর মধ্যে বিভিন্ন বিন্দুতে কঠিন (x) ও তরল (Y) t উষ্ণতায় বিভিন্ন অনুপাতে মিশ্রিত হয়ে সাম্যাবস্থায় থাকে। যদি কোন বিন্দু x এর কাছাকাছি থাকে তবে সিস্টেমে তরলের তুলনায় কঠিন A এর পরিমাণ বেশি। আবার বিন্দুটি y এর কাছাকাছি হলে ঠিক উল্টো। সিস্টেমে তরলের পরিমাণ কঠিন A এর তুলনায় বেশি। যেমন Z বিন্দুতে কঠিন A ও তরলের অনুপাত হল ZY/XZ। AYE ও BY<sup>1</sup>E ক্ষেত্রের মধ্যে যে কোন বিন্দু যথাক্রমে কঠিন A ও তরলের এবং কঠিন B ও তরলের সাম্যাবস্থাকে চিহ্নিত (represent) করে। এই বিন্দুর মধ্য দিয়ে XZY এর মত সংযুক্তি অক্ষের সমান্তরাল অনুভূমিক (horizontal) রেখা টানলে AE ও AY অথবা BE ও BY<sup>1</sup> রেখাদ্বয়ে এর ছেদবিন্দু থেকে যথাক্রমে AEY ও BEY<sup>1</sup> ক্ষেত্রের সংযুক্তি নির্ণয় করা সম্ভব। XYZ এর মত সংযুক্তি অক্ষের সমান্তরাল একরূপ অনুভূমিক রেখাকে টাই (tie) রেখা বলে। কেবলমাত্র তরলদশা চিহ্নিতকারী AEB কার্ডকে লিকুইডাস কার্ড (liquidus curve) এবং কেবলমাত্র কঠিনদশা চিহ্নিতকারী A<sup>1</sup>Y<sup>1</sup>B কে সলিডাস কার্ড (solidus Curve) বলে। দুটি কার্ড - ইউটেকটিক বিন্দু E-তে মিলিত হয়েছে। সুতরাং এই বিন্দুতে অধঃক্ষিপ্ত কঠিনেরও যার থেকে কঠিনীভবন সেই তরলের সংযুক্তি একই। তরল ও কঠিন দশাদ্বয়ের একই সংযুক্তি এবং একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় ইউটেকটিক মিশ্রণের উদ্ভব হওয়ার আগে এই ভুলধারণা তৈরী হয়েছিল যে ইউটেকটিক মিশ্রণ আসলে দুটি কঠিন দশার একটি যৌগ। কিন্তু যদিও ইউটেকটিক মিশ্রণে উভয় অবয়বই একটি নির্দিষ্ট অনুপাতে থাকে, এটা কোন যৌগ নয়। এক্ষেত্রে মিশ্রণে দুটি অবয়বের মোল অনুপাত সরল নয়। আবার মাইক্রোস্কোপের (microscope) এর মধ্য দিয়ে দেখলে এতে দুটি ভিন্ন কেলাসের উপস্থিতিও প্রত্যক্ষ করা যায়। গ্রীক শব্দ 'ইউটেকটিক' (Eutectic) এর অর্থ হ'ল 'সহজে গলিত' বা 'সহজে গলনযোগ্য'। তাই দুটি কঠিনদ্বয়ের ভৌত মিশ্রণের সর্বনিম্ন গলনাঙ্কের ক্ষেত্রেই 'ইউটেকটিক' কথাটা ব্যবহার করা হয়েছে।

#### উৎক্রমণ বিন্দু সহ সরল ইউটেকটিক সিস্টেম

যদি কোন একটি অবয়ব ধরা যাক B দুটো এনানশিয়ট্রপিক (enantiotropic) কেলাসিত অবস্থায় ( $\alpha$  ও  $\beta$ ) থাকে, তবে সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের সাম্য দশাচিত্র কিছুটা জটিল হয়ে পড়ে। একরূপ অবস্থায় AE লেখের কোন পরিবর্তন হয় না। কিন্তু লেখ BE দুভাগে ভাগ হয়ে যায়।

5.3 নম্বর চিত্রে দেখা যাচ্ছে এই দুটি ভাগ হ'ল BT এবং TE যারা T বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। এই T বিন্দুই হ'ল উৎক্রমণ বিন্দু (transition point, T)। TF রেখার ওপরের উষ্ণতায় কেবলমাত্র  $\alpha$  আইসোমারই সুস্থিত। আবার এর নীচে  $\beta$  টাই হ'ল সুস্থিত দশা। T বিন্দুতে  $\alpha$  ও  $\beta$  দুটো কঠিনদশাই তরলদশার সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে সুতরাং দশাসূত্রের নিয়মানুযায়ী T বিন্দুতে C=2, P=3 ∴  $F = 2 - 3 + 2 = 1$  অথবা স্থির চাপে  $F^1 = F - 1 = 0$  অর্থাৎ T একটি অচল বিন্দু

(invariant point)। সুতরাং নির্দিষ্ট চাপে কেবলমাত্র একটি উষ্ণতাতেই এই তিনদশার সাম্যাবস্থা সম্ভব। B তরলকে ঠান্ডা করলে BT রেখা বরাবর কঠিন  $\alpha$  অধঃক্ষিপ্ত (কেলাসিত) হয়। আবার TE রেখা বরাবর তরল কঠিন B ( $\beta$ ) এর সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। BTF ক্ষেত্র কঠিন B ( $\alpha$ ) ও তরলের সহাবস্থান ইঙ্গিত করে। আবার ETFQ ক্ষেত্র B ( $\beta$ ) ও তরলের সহাবস্থান ইঙ্গিত করে। যখন তরলকে K থেকে ঠান্ডা করা হয়, উষ্ণতা  $\ell$  পর্যন্ত দ্রুত কমতে থাকে। এরপর B ( $\alpha$ ) অধঃক্ষিপ্ত হতে আরম্ভ করে এবং শীতলীকরণ লেখাে একটি বিচ্ছেদ (break) চোখে পড়ে। এইভাবে B ( $\alpha$ ) অধঃক্ষিপ্ত হতেই থাকে যতক্ষণ না উষ্ণতা উৎক্রমণ বিন্দু T-তে পৌঁছায়। এই উষ্ণতায় B ( $\beta$ ) অধঃক্ষিপ্ত হ'তে থাকে। যতক্ষণ সিস্টেমে  $\alpha$  ও  $\beta$  আইসোমার দুটো সাম্যাবস্থায় তরলের সাথে একত্রে



চিত্র 5.3

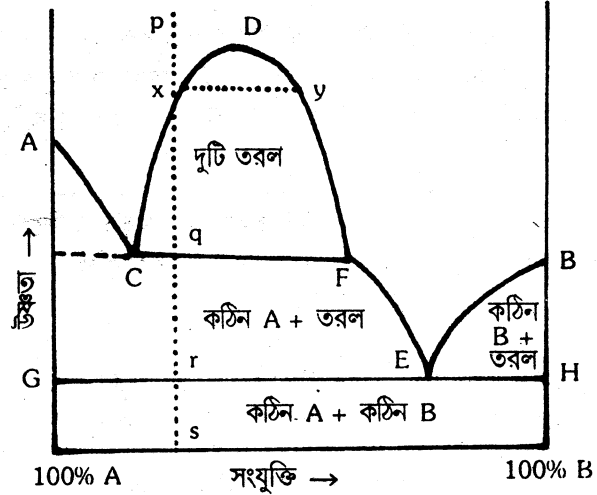
থাকে, উষ্ণতা ধ্রুবক থাকে। কাজেই যখন  $\alpha$ -আইসোমার  $\beta$  আইসোমারে পরিবর্তিত হতে থাকে, উষ্ণতা একেবারেই স্থির থাকে। যখন এটা সম্পূর্ণ হয়, উষ্ণতা  $m$  থেকে  $n$ -এ পরিবর্তিত হয় এবং B ( $\beta$ ) TE, রেখা বরাবরই অধঃক্ষিপ্ত হ'তে থাকে। উষ্ণতা আবার ধ্রুবক হয় যখন সমস্ত তরলই কঠিন হয়ে যায়। শীতলীকরণ লেখাে সুতরাং দেখা যায় (i) সংযুক্তির ওপর নির্ভরশীল একটি বিযুক্তি (ii) উৎক্রমণ বিন্দু দিয়ে সংযুক্তি অক্ষের সমান্তরাল বা অনুভূমিক রেখা (iii) ইউটেকটিক বিন্দুর মধ্য দিয়ে একটি দ্বিতীয় অনুভূমিক রেখা।  $\ell$  বিন্দু যত T বিন্দুর কাছে হবে, (iv) এর অংশ তত ছোট হবে। কারণ সেক্ষেত্রে অপেক্ষাকৃত কম B ( $\beta$ ) তৈরী হবে। (T এর বামদিকে  $\ell$ , F এর B ( $\beta$ ) অধঃক্ষিপ্ত হ'তে থাকে।) যেমন কঠিন  $CCl_4$  দুটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়ব হিসাবে থাকে তাদের উৎক্রমণ বিন্দু 225K তে ইউটেকটিক উষ্ণতার উপরে এর উষ্ণতাতেই শীতলীকরণ লেখাে একটি ব্রেক পাওয়া যায়।

উৎক্রমণ উষ্ণতা ইউটেকটিক উষ্ণতার কমে হ'লে, দশাচিত্র সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের দশাচিত্রে রূপান্তরিত হয়। কারণ এক্ষেত্রে সমস্ত তরল কঠিন হওয়ার পরেই উৎক্রমণ হয়। যেমন অ্যামোনিয়াম নাইট্রেট 442.9K তে গলে এবং তার সংক্রমণ বা উৎক্রমণ বিন্দুগুলি হ'ল 398, 357, 305 ও 255K। সাম্যাবস্থাগুলি হ'ল ঘনক  $398K$  রহম্বহেড্রাল  $357K$   $\alpha$ -রহম্বিক  $305K$   $\beta$ -রহম্বিক  $255K$  টেট্রাগোনাল সুতরাং অ্যামোনিয়াম নাইট্রেটের ক্ষেত্রে শীতলীকরণ লেখাে চারটি ব্রেক (break) পাওয়া যায়।

## 5.4.2 1B : কঠিনদশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরলদশায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম

অবয়বদ্বয় তরল দশায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য এবং কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য I-তে কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য ও তরল দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য সিস্টেমের কথাই মূলত আলোচনা হয়েছে। কিন্তু সবসময় বাস্তবে এরূপ সিস্টেম হয় না। অনেকসময় গাঢ়ত্বের একটি সুনির্দিষ্ট বিস্তারের (range) মধ্যেই তরলদ্বয় আংশিক মিশ্রণযোগ্য হয়। এরূপ সিস্টেম যেসব অবয়বদ্বয়ের ক্ষেত্রে পাওয়া যায় তাদের সারণী 5.1 তে। দেখান হয়েছে।

চিত্র 5.4 এরূপ সিস্টেমের দশাচিত্র প্রদর্শন করে। বিশুদ্ধ A তে B ক্রমশ যোগ করলে A-এর হিমাঙ্ক AC লেখ অনুযায়ী কমেতে থাকে এবং সিস্টেম থেকে কঠিন A কেলাসিত বা অধঃক্ষিপ্ত হ'তে থাকে। C বিন্দু তরল A-তে B-এর দ্রাব্যতার সীমাকে নির্দেশ করে। B-এর পরিমাণ আরো বাড়লে, A অধঃক্ষিপ্ত হতে থাকে এবং দুটো তরল স্তর তৈরী হয়। এদের সংযুক্তি C ও F দ্বারা বোঝান যায়। CF রেখার ওপর 3টি দশার সাম্যাবস্থা থাকে দুটো তরলের ও একটি কঠিনের। সুতরাং দশা নিয়মানুযায়ী এই ঘনীভূত সিস্টেমের  $F^1 = C - P + 1 = 2 - 3 - 1 = 0$ , কারণ চাপ ধ্রুবক। সুতরাং অধিক B যোগ করলে উষ্ণতা স্থির থাকে কারণ এই অবস্থায় কঠিন A, C ও F তরল



চিত্র 5.4

দ্বয়ের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। B যোগ করার ফলে সংযুক্তি পরিবর্তনের সাথে সাথে C ও F স্তরদুটির পারস্পরিক পরিমাণও পরিবর্তিত হ'তে থাকে। যত B যোগ করা হয় F স্তরের পরিমাণ বাড়ে ও C-স্তরের পরিমাণ কমে। যখন সমগ্র সংযুক্তি F এর সমান হয়, তখন আবার একটি তরলস্তর পাওয়া যায় এবং সিস্টেমটি তখন আবার একচল হয়। কারণ  $F^1 = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$  (চাপ ধ্রুবক)। এখানে কঠিন A, FE বরাবর অধঃক্ষিপ্ত হ'য়ে ইউটেকটিক বিন্দু E-তে পৌঁছায়। এখানে সমস্ত তরলই কঠিন হয়। CDF লেখ হ'ল দুটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরলের দ্রাব্যতা লেখ। এখানে কেবলমাত্র দুটি তরলদশা বর্তমান। তাই  $F^1 = C - P + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$  অর্থাৎ সিস্টেমটি এখানে একচল। সুতরাং এখানে প্রতিটি উষ্ণতায় সাম্যাবস্থায় থাকা দুটি তরলদশার সংযুক্তি নির্দিষ্ট। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় A বা B এর আপেক্ষিক পরিমাণ বাড়লে X ও Y বিন্দু দ্বারা নির্দিষ্ট সংযুক্তির তরলদ্বয়ের আপেক্ষিক পরিমাণেরই শুধু পার্থক্য হয়। নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সংযুক্তি অক্ষের সমান্তরাল বা অনুভূমিক সরলরেখা বা টাই লাইন (XY) ঐকে এদের আপেক্ষিক অনুপাত জানা যায়। CF রেখার প্রতিটি বিন্দুতে দুটি তরলদশা ও কঠিন A সাম্যাবস্থায় থাকে। কিন্তু উষ্ণতা  $T_{CF}$  থেকে বাড়লে A অদৃশ্য হয়ে যায় এবং দুটি তরলস্তরের সংযুক্তি CDF লেখ অনুযায়ী হয়। এখানে D হ'ল ক্রান্তিক দ্রবণ উষ্ণতা (critical solution temperature)।

এক্সপ সিস্টেমের ধর্ম খুব ভালভাবে বুঝতে পারা যায় যখন সমসত্ত্ব তরল মিশ্রণ P থেকে সিস্টেমটিকে আন্তে আন্তে ঠান্ডা করা হয়। সমসত্ত্ব তরলমিশ্রণ প্রথমে x বিন্দুতে এসে দুটো তরলমিশ্রণ তৈরী করতে থাকে অর্থাৎ সিস্টেমটি অসমসত্ত্ব হয়ে যায়। এখানে তরলদ্বয়ের সংযুক্তি x ও Y। সিস্টেমটিকে আরো ঠান্ডা করলে তরলদ্বয়ের সংযুক্তি যথাক্রমে xc ও yF বরাবর পরিবর্তিত হ'তে থাকে। যখন সিস্টেমটি q বিন্দু দ্বারা চিহ্নিত, তখন তরলদ্বয়ের সংযুক্তি যথাক্রমে C ও F এবং তাদের উষ্ণতা  $T_{CF}$ । এখানে কঠিন A অধঃক্ষিপ্ত হ'তে শুরু করে এবং সিস্টেমটি অচল হওয়ায় উষ্ণতাও ধ্রুবক থাকে। এই অবস্থায় যেহেতু A অধঃক্ষিপ্ত হতেই থাকে, সিস্টেম অপেক্ষাকৃত A সমৃদ্ধ তরলটির তুলনায় B-সমৃদ্ধ তরলটির পরিমাণ ক্রমশ বৃদ্ধি পায় অর্থাৎ তরলস্তর F এর পরিমাণ ক্রমশ বাড়ে এবং অবশেষে তরলস্তর C লুপ্ত হয়ে যায়। এরপর উষ্ণতা আবার কমতে পারে। সেইহেতু উষ্ণতা কমতে থাকে এবং সিস্টেমটির সংযুক্তির পরিবর্তন হয় FE বরাবর। q থেকে r পর্যন্ত সিস্টেমটির ব্যবহার একটি সাধারণ দ্বিঅবয়ব ঘনীভূত সিস্টেমের মত। এখানে কঠিন A একটি তরলস্তরের সাথে সাম্যবস্থায় আছে। এই তরলস্তরের সংযুক্তি FE বরাবর পরিবর্তিত হয়। অবশেষে সিস্টেমটির F তরলের সংযুক্তির ইউটেকটিক বিন্দু E তে পৌঁছায়। এরপর A কঠিনের সাথে B কঠিনও rs বরাবর মিশ্রণের নির্দিষ্ট সংযুক্তিতে অধঃক্ষিপ্ত হ'তে থাকে।

সারণী 5:1 দুটি তরল দশা বিশিষ্ট কঠিন তরল দ্বিঅবয়ব সিস্টেম				
অবয়ব A	গলনাঙ্ক/ $^{\circ}K$	অবয়ব B	গলনাঙ্ক/ $^{\circ}C$	অচল বিন্দু (উষ্ণতা/ $K$ )
Zn	691.2	Bi	542.2	688.2
ফেনল	316.2	H <sub>2</sub> O	274.2	274.9
বেনজোয়িক অ্যাসিড	394.2	H <sub>2</sub> O	274.2	371.2
রেসোরসিনল	383.2	বেঞ্জিন	278.2	368.7

যে কোন সমসত্ত্ব তরলমিশ্রণ যার সংযুক্তি এমন যে তাকে লম্বভাবে ঠান্ডা করলে তাহা CDFকে কোন বিন্দুতে ছেদ করে, তাদের ব্যবহার ওপরে বর্ণিত সিস্টেমের মতই হ'বে। কিন্তু যদি সিস্টেমের প্রারম্ভিক স্থানাঙ্ক AC এর ওপর কোন বিন্দুতে হয়, তবে উক্ত তরলমিশ্রণ থেকে প্রথমে A অধঃক্ষিপ্ত হ'তে থাকবে যতক্ষণ না সিস্টেমের তরলের সংযুক্তি C বিন্দুতে পৌঁছাচ্ছে - যখন দ্বিতীয় তরল স্তর F তৈরী হওয়া শুরু হয়। মিশ্রণটিকে আরো ঠান্ডা করলে আরো কঠিন A অধঃক্ষিপ্ত হ'বে। ফলে তরলস্তর C অবলুপ্ত হ'বে এবং কেবলমাত্র অপেক্ষাকৃত B সমৃদ্ধ তরল স্তর F পাওয়া যাবে। এরপর সিস্টেমকে আরো ঠান্ডা করলে আরো A অধঃক্ষিপ্ত হ'বে এবং তরল সংযুক্তি FE বরাবর পরিবর্তিত হ'বে। তরল সিস্টেম যারা প্রারম্ভিকভাবে FE ও FB এর ওপরে অবস্থিত থাকে, তারা সাধারণ ইউটেকটিক সিস্টেমের মতন ব্যবহার করবে এবং তাদের ক্ষেত্রে দুটি তরলস্তরের সৃষ্টি হ'বে না।

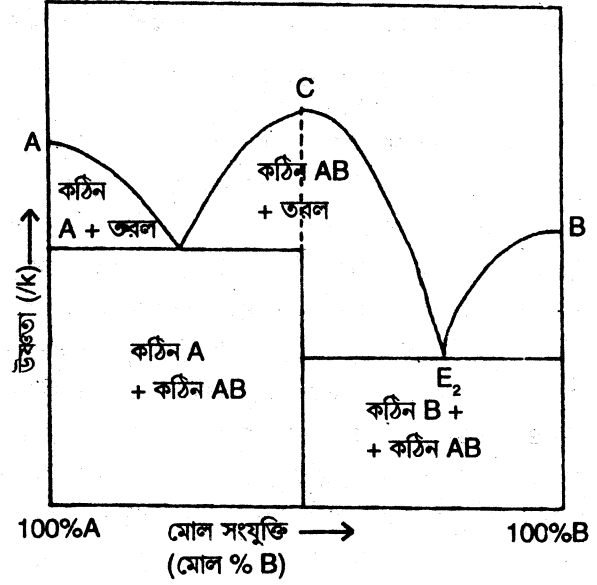
## 5.5 প্রকার II : কঠিন দশায় নতুন যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম (System of two components which form new compound in solid phase)

এখন পর্যন্ত আমরা এমন দ্বি-অবয়ব সিস্টেম নিয়েই আলোচনা করেছি যেখানে অবয়বদ্বয় পরস্পরের মধ্যে কোন যৌগ উৎপন্ন করে না। কেলাস ভবনের সময় এসবক্ষেত্রে বিশুদ্ধ অবয়বদ্বয়কেই পাওয়া যায়। কিন্তু এমন সিস্টেমও আছে যেখানে উপযুক্ত উষ্ণতা ও সংযুক্তিতে অবয়ব A ও B পরস্পরের মধ্যে বিক্রিয়া করে একটি নতুন যৌগ যথা AB উৎপন্ন করে। যেমন অ্যানিলিন ও ফেনল। যৌগ উৎপন্ন হলেও সাম্যাবস্থায় A ও B এর পরিমাণের দ্বারাই AB যৌগের পরিমাণ নির্ধারিত হয়। তাই সাম্যাবস্থায় সিস্টেমটি দ্বি-অবয়ব সিস্টেমই থাকে। এখন কঠিন দশার যৌগ তরল দশাতে স্থায়ী বা অস্থায়ী দুই-ই হতে পারে। যদি স্থায়ী হয়, দশাচিত্রটিকে দেখে মনে হয় দুটি সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের দশাচিত্রকে পাশাপাশি যুক্ত করার ফলে তৈরী হয়েছে। একটি সরল ইউটেকটিক সিস্টেম A ও AB এর মধ্যে। অপরটি AB ও B এর মধ্যে। এই ধরনের পদার্থ যারা তাদের গলনাঙ্ক পর্যন্ত সুস্থিত (stable) এবং অপরিবর্তিত থেকে একই সংযুক্তিতে গলনাঙ্কে বিগলিত হয়, তাদের একটি যথাযথ (congruent) গলনাঙ্ক আছে-এরূপ বলা হয়। যেমন Sn ও Mg যে যৌগ উৎপন্ন করে  $Mg_2Sn$  তা যথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট। কিন্তু কঠিন দশার যৌগ তরলদশায় অস্থায়ী (unstable) হ'লে বিগলিত অবস্থায় এটা আলাদা সংযুক্তির তরল এবং নতুন একটি পদার্থ তৈরী করে। এই ধরনের যৌগকে অযথাযথ (incongruent) গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ পদার্থ বলে। যেমন Na ও K যে যৌগ উৎপন্ন করে অর্থাৎ  $Na_2K$  তা অযথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট। আবার বিগলনের সময় নতুন পদার্থ তৈরী করার এই প্রক্রিয়াকে পেরিটেকটিক পরিবর্তন (Peritectic change) বলে। আমরা 5.5.1 ও 5.5.2 অংশে যথাক্রমে যথাযথ ও অযথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট নতুন যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম আলাদা আলাদাভাবে পড়বো।

### 5.5.1 প্রকার IIA : কঠিন দশায় যথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম (System of two components that produce new compound having congruent melting point)

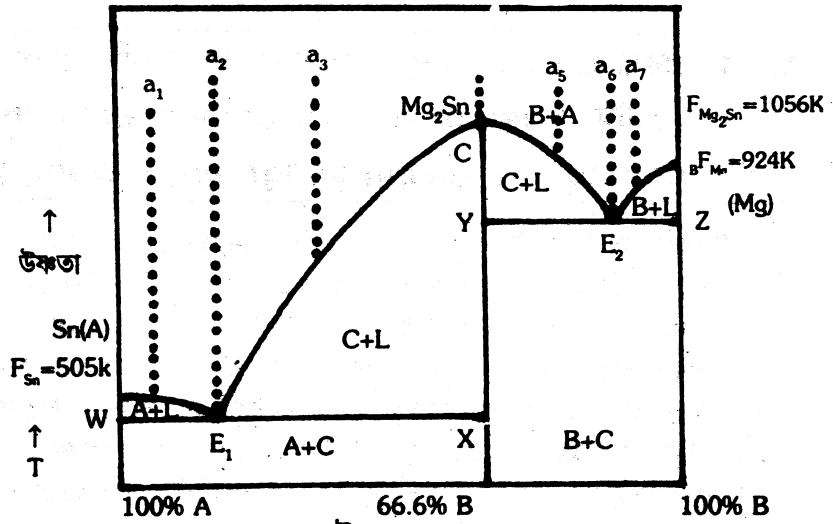
এই ধরনের সিস্টেমের বৈশিষ্ট্য এই যে এই সিস্টেমগুলিতে দুটি বিশুদ্ধ অবয়ব A ও B ভালভাবে মিশ্রিত হলেই তরল বা কঠিন অবস্থাতে এক বা একাধিক যথাযথ (congruent) গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ যথা  $AB_x$ ,  $AB_y$  ইত্যাদি গঠিত হয়। সুতরাং এদের দশাচিত্র দুই বা ততোধিক সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের দশাচিত্রকে যুক্ত করে অর্থাৎ একটি দশাচিত্রের ওপর আরেকটি দশাচিত্রকে আংশিকভাবে উপস্থাপিত বা উপরিপন্ন (ও সঙ্কুচিত) করে তৈরী করা হয়েছে বলে মনে হয়। যেমন Sn-Mg সিস্টেমে একটি মাত্র যৌগ  $Mg_2Sn$  তৈরী হয়। ফলে Sn-Mg সিস্টেমের দশাচিত্র চিত্র 5.5 এর মতো। এটি দুটি সরল ইউটেকটিক সিস্টেমের দশাচিত্রের পাশাপাশি যুক্ত করার ফল। প্রথম সরল ইউটেকটিক সিস্টেমটি হ'ল বিশুদ্ধ পদার্থ A (Sn) ও  $AB_x$  ( $Mg_2Sn$ ) এর মধ্যে এবং দ্বিতীয় সরল ইউটেকটিক সিস্টেমটি হ'ল বিশুদ্ধ পদার্থ  $AB_x$  ( $Mg_2Sn$ ) ও B (Mg) এর মধ্যে। যেখানে দুটি বিশুদ্ধ অবয়বের মিশ্রণে দুই বা ততোধিক যৌগ (ধরা যাক n সংখ্যক) উৎপন্ন হয়। যেমন কোরিক ক্রোমাইড-জল সিস্টেমে  $n=4$ , সেখানে অন্যান্য জটিলতা না থাকলে সমগ্র দশাচিত্রটি হবে  $n+1$  সংখ্যক সরল ইউটেকটিক দশাচিত্রের পাশাপাশি যুক্ত করার ফল। যখন যৌগটি বা যৌগগুলি তার গলনাঙ্ক (melting point) পর্যন্ত যথেষ্ট স্থায়ী (stable) অর্থাৎ যৌগটি বা যৌগগুলির গলনাঙ্ক যথাযথ (congruent),

দুটি বা  $n+1$  সংখ্যক দশাচিত্রের একটিকে আর একটির ওপর আংশিকভাবে উপস্থাপিত করার ফলে এরূপক্ষেত্রে সর্বদা মধ্যবর্তী স্তরে এক বা একাধিক সুগঠিত চূড়া বা শৃঙ্গ (Peak) পাওয়া যায়। প্রকৃতপক্ষে দশাচিত্রের মধ্যবর্তী স্তরে কোন শৃঙ্গ পাওয়া গেলে বুঝতে হবে একটি যথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট কোন যৌগ গঠিত হয়েছে। এরূপ দুটি শৃঙ্গ পাওয়া গেলে বুঝতে হবে দুটি যথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ তৈরী হয়েছে। এবং চূড়ার উচ্চতা বা উচ্চতাগুলিই হল ঐ যৌগ বা যৌগগুলির গলনাঙ্ক। আবার সেখানকার সংযুক্তি থেকে যৌগগুলির সংকেতও নির্ণয় করা সম্ভব। যেমন Sn ও Mg এর মিশ্রণে যখন Sn ও Mg এর মোলার অনুপাত 1:2 হয়, তখন নিস্টেমে কেবলমাত্র  $Mg_2Sn$  থাকে। এর থেকে ম্যাগনেসিয়াম স্ট্যানাইডের সংযুক্তি যে  $Mg_2Sn$  তা বোঝা যায়।



চিত্র 5.5a

5.5 নম্বর চিত্রে Sn-Mg সিস্টেমের দশাচিত্র দেখান হয়েছে। বিশুদ্ধ Sn (A) ও Mg (B) এর গলনাঙ্ক যথাক্রমে 505 ও 924K। উৎপন্ন যৌগ  $Mg_2Sn$  (C) এর গলনাঙ্ক 1056K। মধ্যবর্তী শৃঙ্গ থেকে চিত্রটিকে কাল্পনিকভাবে দুটি ভাগে ভাগ করলে প্রত্যেকটি ভাগ একটি করে সরল ইউটেকটিক চিত্র। প্রথমমাংশ অর্থাৎ  $AE_1C$  অংশের অবয়ব দুটি হ'ল A (Sn) ও  $AB_x$  ( $SnMg_2$ ) এবং দ্বিতীয় অংশ অর্থাৎ  $CE_2B$  এর



A-কঠিন Sn, B-কঠিন Mg, C-কঠিন  $AB_2$  অর্থাৎ  $Mg_2Sn$  যৌগ L-তরল  
চিত্র 5.5b

অবয়ব দুটি হ'ল ABx (SnMg<sub>2</sub>) ও B (Mg)। A (Sn) ও B (Mg) এর মধ্যে সরাসরি কোন ইউটেকটিক গঠিত হয় না। A বিন্দুতে যখন Sn-এর সাথে Mg যুক্ত করা হয়; সিস্টেমের গলনাঙ্ক AE<sub>1</sub> বরাবর হ্রাস পায়। AE<sub>1</sub> এর প্রতিটি বিন্দুতে স্ফটিক (Crystal) Sn ও Sn-Mg এর তরল অ্যালয় সাম্যাবস্থায় থাকে। E<sub>1</sub> বিন্দুতে স্ফটিক Sn ছাড়াও Sn ও Mg-এর একটি যৌগ Mg<sub>2</sub>Sn তরল মিশ্রণ থেকে পৃথক হ'তে শুরু করে। সুতরাং E<sub>1</sub> বিন্দুতে P=3। এখন C=2 হওয়ায় নির্দিষ্ট চাপে (যেমন বায়ুমণ্ডলীয় চাপে) E<sub>1</sub> বিন্দুতে F<sup>1</sup>=C-P+1=2-3+1=-0। অর্থাৎ স্থির চাপে E<sub>1</sub> বিন্দুটি একটি অচল বিন্দু (invariant point) (483K)। সিস্টেমে Mg আরো বেশি যোগ করলে সিস্টেমের গলনাঙ্ক E<sub>1</sub>C বরাবর বৃদ্ধি পায় এবং C বিন্দুতে সর্বোচ্চ হয়। E<sub>1</sub>C এর প্রতিটি বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় গলিত তরল থেকে কেবলমাত্র C (Mg<sub>2</sub>Sn) যৌগটি কেলাসিত বা অধঃক্ষিপ্ত হয়। C বিন্দু ছাড়া E<sub>1</sub>C এর প্রতিটি বিন্দুতে কঠিন যৌগ ও গলিত তরলের সংযুক্তি আলাদা। C বিন্দুতে এই সংযুক্তিদ্বয় সমান। এই উচ্চতা তাই যৌগ C (Mg<sub>2</sub>Sn) এর যথাযথ (Congruent) গলনাঙ্ককে নির্দেশ করেছে। C বিন্দুর আণবিক সংযুক্তি থেকে বোঝা যায় যে যৌগটিতে Mg:Sn=66.66:33.33 অর্থাৎ যৌগটির আণবিক সংকেত Mg<sub>2</sub>Sn

এখন C বিন্দুর পরেও সিস্টেমে Mg-এর পরিমাণ বাড়ালে সিস্টেমের গলনাঙ্ক CE<sub>2</sub> বরাবর কমবে যতক্ষণ না সিস্টেমের দ্বিতীয় ইউটেকটিক বিন্দু E<sub>2</sub> (838.2K) পাওয়া যায়। এই বিন্দুতে কঠিন Mg ও Mg<sub>2</sub>Sn তরলদশার সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। Mg-এর পরিমাণ আরো বাড়ালে সিস্টেমের গলনাঙ্ক E<sub>2</sub>B বরাবর বর্ধিত হয়। অন্যভাবে বলা যায় যদি বিশুদ্ধ Mg এ Sn যোগ করা হয়, তবে সিস্টেমের গলনাঙ্ক BE<sub>2</sub> বরাবর কমে। E<sub>2</sub> ছাড়া BE<sub>2</sub> এর যে কোন বিন্দু থেকে উচ্চতা হ্রাস করলে সিস্টেম থেকে কেবলমাত্র কঠিন Mg পাওয়া যাবে। কাজেই দেখা যাচ্ছে সমগ্র সিস্টেমটি Sn-Mg<sub>2</sub>Sn এবং Mg<sub>2</sub>Sn-Mg-এর দুটি সিস্টেমের পাশাপাশি সংযুক্তির ফল। বিচ্ছিন্ন সিস্টেম দুটির দুটি বিভিন্ন ইউটেকটিক বিন্দু। একটি E<sub>1</sub> এবং অপরটি E<sub>2</sub>। সিস্টেমদুটির লিকুইডাস ও সলিডাস রেখাও বিভিন্ন। অবশ্য AE<sub>1</sub>CE<sub>2</sub>B সামগ্রিকভাবে সিস্টেমটি লিকুইডাস। সামগ্রিকভাবে সলিডাস হ'ল AW, WE<sub>1</sub>X, XYC, YE<sub>2</sub>Z, ZB দ্বারা গঠিত। দেখা যাচ্ছে নির্দিষ্ট চাপে সিস্টেমের গলনাঙ্ক (A,C,B) ও ইউটেকটিক বিন্দুগুলি অপরিবর্তনীয়। কিন্তু AWE<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>CX, CYE<sub>2</sub> ও E<sub>2</sub>ZB ক্ষেত্রগুলিতে সিস্টেমটি একচল। কারণ এই ক্ষেত্রগুলিতে একটিমাত্র কঠিন তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। কাজেই P=2 F<sup>1</sup>=C-P+1=2-2+1=1 WE<sub>1</sub>X ও YE<sub>2</sub>Z সলিডাসদ্বয়ের नीচে যথাক্রমে A+C ও B+C-র কঠিন মিশ্রণ পাওয়া যায়।

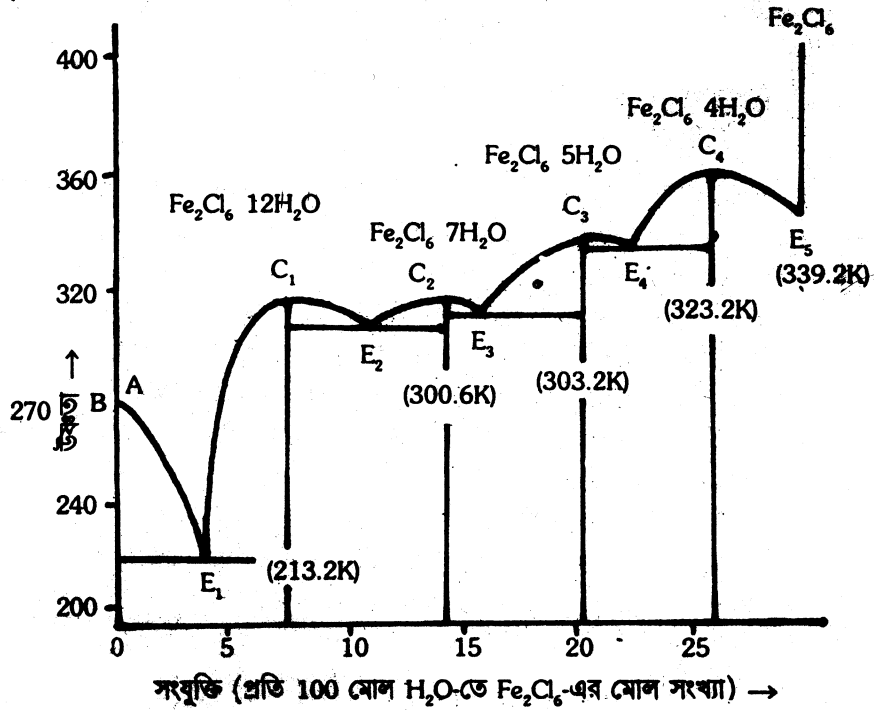
বিভিন্ন সংযুক্তির সমসত্ত্ব ভিন্ন তরল মিশ্রণকে ঠান্ডা করলে যে সকল কঠিন পদার্থ তাদের থেকে কেলাসিত হয়, তা नीচে দেওয়া হ'ল :

সংযুক্তি	কেলাসিত কঠিন দশা	সংযুক্তি	কেলাসিত কঠিন দশা
a <sub>1</sub>	A (Sn)	a <sub>5</sub>	যৌগ C (Mg <sub>2</sub> Sn)
a <sub>2</sub>	A (Sn) ও C (Mg <sub>2</sub> Sn) এর ইউটেকটিক মিশ্রণ	a <sub>6</sub>	যৌগ C Mg <sub>2</sub> Sn ও B (Mg) এর ইউটেকটিক মিশ্রণ
a <sub>3</sub>	যৌগ C (Mg <sub>2</sub> Sn) চিত্রের কুঁজ বা হাম্প (hump)	a <sub>7</sub>	B (Mg)
a <sub>4</sub>	কেবলমাত্র যৌগ C (Mg <sub>2</sub> Sn)		

Sn-Mg ছাড়াও অন্যান্য যে সকল অবয়বদ্বয় এরূপ সিস্টেম তৈরী করে তাদের কয়েকটি উদাহরণ হ'ল, Mg-

Zn (যৌগ  $MgZn_2$ , গলনাঙ্ক 848.2K), ইউরিয়া-ফেনল, ফেনল-অ্যানিলিন, অ্যাসিটোন-ফেনল, ইথাইল আয়োডাইড-ইথাইল ইথার,  $NaF-MgF_2$ , Au-Sn, Al-Sn ইত্যাদি।

যখন সিস্টেমে একের বেশি যৌগ তৈরী হয় লিকইডাসে কুঁজোর (hump) সংখ্যা বৃদ্ধি পায়। সিস্টেমে যতগুলো যৌগ তৈরী হয়, ঠিক ততগুলিই কুঁজ থাকে। যেমন ফেরিক ক্লোরাইড-জল ( $Fe_2Cl_6-H_2O$ ) সিস্টেমে চারটি কঠিন হাইড্রেট (hydrates) পাওয়া যায়। চিত্র 5.6 এ এদের গলনাঙ্ক যথাক্রমে  $C_1, C_2, C_3, C_4$  বিন্দু দ্বারা বোঝান হয়েছে। এরা উৎপাদিত যৌগকে সূচিত করছে বলে এদের যৌগ সূচক বিন্দু বলা যেতে পারে। ইউটেকটিক বিন্দুগুলি হল  $E_1, E_2, E_3, E_4$  ও  $E_5$ । এই বিন্দুগুলির বিষয় সারণী দেওয়া হ'ল।



চিত্র 5.6

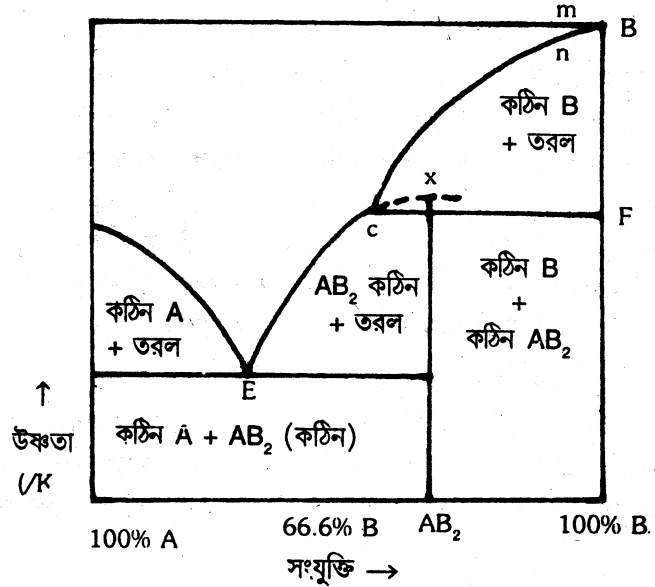
সারণী - 5.2

ইউটেকটিক বিন্দু	ইউটেকটিক পদার্থ ও উষ্ণতা		যৌগমূলক বিন্দু	যথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট পদার্থ	
	পদার্থ	উষ্ণতা		পদার্থ	গলনাঙ্ক
$E_1$	বরফ/ $Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$	218.2K	$C_1$	$Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O$	310.2K
$E_2$	$Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O/Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$	300.6K	$C_2$	$Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O$	305.7K
$E_3$	$Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O/Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$	303.2K	$C_3$	$Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O$	329.2K
$E_4$	$Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O/Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$	328.2K	$C_4$	$Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O$	351.7K
$E_5$	$Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O/Fe_2Cl_6$	339.2K			



## 5.5.2 অযথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট কঠিন যৌগ উৎপন্নকারী তরলদ্বয়ের সিস্টেম উৎপন্ন যৌগ কঠিন দশায় স্থায়ী তরল দশায় অস্থায়ী

এই ধরনের সিস্টেমে দুটি অবয়ব তরল দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং তারা কঠিনদশায় একটি যৌগ উৎপন্ন করে যা কিছু অস্থায়ী এবং যৌগটির প্রকৃত গলনাঙ্ক আসবার আগেই ভেঙে যায়। সুতরাং অবয়বদুটির মিশ্রণের পর এক্ষেত্রে কোন অবস্থাতেই কঠিন দশা তার একই সংযুক্তির তরল দশার সাথে সাম্যবস্থায় থাকে না। অন্যকথায় বলা যায় কঠিন যৌগটির কোন প্রকৃত গলনাঙ্ক থাকে না। দুটি অবয়বের মিশ্রণে তৈরী এরূপ কঠিন যৌগকে অযথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ (compound having incongruent melting point) বলা হয়। কঠিন যৌগটি গলনের সময় একটি অন্য সংযুক্তি বিশিষ্ট তরল ও একটি নতুন কঠিন ( $S^1$ ) তৈরী করে। এই নতুন কঠিনটি সিস্টেমের যে কোন একটি অবয়বও হ'তে পারে। এই ধরনের পরিবর্তন।



চিত্র 5.7

অযথাযথ গলনাঙ্কবিশিষ্ট যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম।



সেখানে গলনের সময় একটি রাসায়নিক পরিবর্তনও ঘটে, তাকে পেরিটেকটিক (peritectic) বা মেরিটেকটিক (meritectic) পরিবর্তন বলে।

আমরা প্রথমে এখানে এরূপ সিস্টেমের সাধারণ বৈশিষ্ট্য (চিত্র 5.7) নিয়ে আলোচনা করবো। চিত্রে বিশুদ্ধ A ও B অবয়বদ্বয়ের গলনাঙ্ক যথাক্রমে A ও B বিন্দু দ্বারা দেখান হয়েছে। AE ও BC যথাক্রমে B ও A অবয়বের উপস্থিতিতে অপর অবয়বটির গলনাঙ্কের হ্রাস-জনিত লেখ। E বিন্দুতে সিস্টেমটি B এর সংযুক্তির একটি নিম্নতম মানে পৌঁছালে কঠিন A-এর সাথে  $AB_2$  যৌগ তৈরী হ'তে শুরু করে। সুতরাং E বিন্দু তরল, কঠিন A এবং কঠিন  $AB_2$  এর একটি ইউটেকটিক বিন্দু। EC বরাবর কেবল কঠিন  $AB_2$  সিস্টেম থেকে পৃথক হ'তে থাকে। যদি যৌগটি যথেষ্ট সুস্থিত হ'ত, EC লেখ ECX পর্যন্ত বর্ধিত হ'ত। সেখানে X যৌগটির সর্বোচ্চ বা স্বাভাবিক গলনাঙ্ক ও যৌগটির সংযুক্তি (33.33%A + 66.66%B) নির্দেশ করতো। কিন্তু স্বাভাবিক গলনাঙ্কের উষ্ণতায় আসবার আগেই C বিন্দুতে  $AB_2$  এর একটি পেরিটেকটিক পরিবর্তন ঘটে। তাতে কঠিন B ও তরল তৈরী হয়। কাজেই C বিন্দু হ'ল B অবয়ব ও যৌগটির

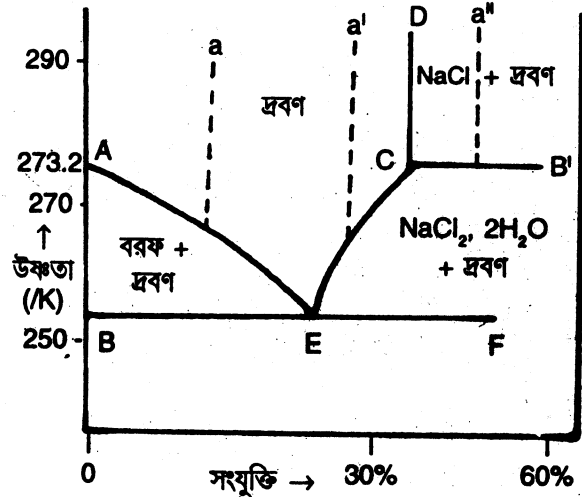
গলনাঙ্ক লেখন্বয়ের ছেদবিন্দু (point of intersection)। যখন m সংযুক্তির একটি তরলকে ধীরে ধীরে ঠান্ডা করা হয়, n বিন্দুতে কঠিন B আলাদা বা অধঃক্ষিপ্ত হ'তে থাকে। এভাবে যতবেশী B অধঃক্ষিপ্ত হয়, দ্রবণের সংযুক্তি nc বরাবর পরিবর্তিত হ'তে থাকে। সিস্টেমটি এভাবে O বিন্দুতে পৌঁছালে অতঃপর সিস্টেম থেকে B এর সাথে তরল থেকে  $AB_2$ -ও অধঃক্ষিপ্ত হ'তে তাকে এবং যতক্ষণ না তরল শেষ হয় সিস্টেমটির উষ্ণতা স্থির থাকে। চিত্রের বিভিন্ন ক্ষেত্রগুলিতে কোন কোন দশা স্থায়ী হয়, তা চিত্রে লেখা হয়েছে।

এখানে লক্ষ্য করলে বোঝা যায় চিত্র 5.7 অনেকটা চিত্র 5.3 এর মতো — যেখানে কোন যৌগ গঠিত হয় নি কিন্তু অবয়ব B দুটি ভিন্ন রূপে বর্তমান। চিত্র 5.3 এর T বিন্দুর মত চিত্র 5.7 এর C বিন্দুকেও প্রায়ই উৎক্রমন বিন্দু বলা হয় — বিশেষত যখন অবয়বদ্বয় জল ও লবণ এবং যৌগটি হয় সোদক বা জলযুক্ত লবণ (salt hydrate)। অবশ্য দুটি চিত্রের বিভিন্ন ক্ষেত্রে লিখিত কঠিন দশাগুলিকে লক্ষ্য করলেই পার্থক্য বোঝা যায়। যখন যৌগ গঠিত হয় না অর্থাৎ চিত্র 5.3 এ B ও T -এর মধ্যকার যে কোন সংযুক্তির জন্যই শীতলীকরণ লেখে দুটি সম্পূর্ণ বিরতি বা হস্ট পাওয়া যাবে একটি উৎক্রমন বিন্দু T-তে এবং অন্যটি ইউটেকটিক বিন্দু E-তে। কিন্তু যেখানে অযথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ গঠিত হয় অর্থাৎ চিত্র 5.7-এ সেখানে মিশ্রণে যৌগের তুলনায় B বেশি থাকলে (যেমন সংযুক্তি এতে) কেবলমাত্র একটি সম্পূর্ণ বিরতি বা হস্ট পাওয়া যাবে এবং সেটি হ'বে C উৎক্রমন বিন্দুতে।

যে সমস্ত সিস্টেম অযথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ উৎপন্ন করে তাদের কয়েকটি হ'ল : সোনা-অ্যান্টিমনি (যৌগ :  $AuSb_2$ ), সোডিয়াম-বিসমাথ (যৌগ  $NaBi$ ;  $Na_3Bi$  যৌগটির গলনাঙ্ক যথাযথ), ম্যাগনেসিয়াম-নিকেল (যৌগ  $Mg_2Ni$ ,  $MgNi_2$  -এর গলনাঙ্ক যথাযথ), পটাসিয়াম ক্লোরাইড-কিউপ্রিক ক্লোরাইড (যৌগ  $2KCl \cdot CuCl_2$ ), পটাসিয়াম সালফেট-ক্যাডমিয়াম সালফেট (যৌগ  $AB_3$  ও  $AB_2$  ধরনের), পিকরিক অ্যাসিড - বেঞ্জিন (যৌগ AB) ইত্যাদি।

### 5.5.3 NaCl - H<sub>2</sub>O সিস্টেম

উক্ত সিস্টেমের দশাচিত্র 5.8 এ দেখান হয়েছে। NaCl-এর উপস্থিতিতে বরফের গলনাঙ্ক কিভাবে কমে তা AE রেখা দ্বারা বোঝান হয়েছে। -21°C অথবা 252.2K তে বরফ ছাড়াও একটি নতুন কঠিন  $NaCl \cdot 2H_2O$  জলীয় দ্রবণ থেকে পৃথক হয়। E বিন্দু তাই একটি দ্রবণ/বরফ/ $NaCl \cdot 2H_2O$  সিস্টেমের ইউটেকটিক বিন্দু। তরল জলীয় দ্রবণ হওয়ায় এই বিন্দুকে ক্রায়োহাইড্রিক বিন্দু (Cryohydric point) ও বলে। এই উষ্ণতার নিচে সিস্টেমটি কেবলমাত্র বরফ ও  $NaCl \cdot 2H_2O$  এর। সিস্টেমে NaCl-এর অনুপাত E-এর থেকে বেশী করলে গলনাঙ্ক EC বরাবর বাড়তে থাকে যতক্ষণ না উহা C (273.3K)-তে পৌঁছায়। EC



চিত্র 5.8 :  $NaCl_2 \cdot H_2O$  সিস্টেমের দশাচিত্র

বরাবর সিস্টেমটি একচল, কারণ এখানে  $P=2$  ( $\text{NaCl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  এবং দ্রবণ),  $C=2$   $\therefore F^1=C-P+1=2-2+1=1$  CE ডাইহাইড্রেট ( $\text{NaCl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ) এর দ্রাব্যতা লেখ। চিত্র থেকে এটা সহজেই বোঝা যায় যে ঠান্ডা করলে  $a$  ও  $a^1$  সংযুক্তি সম্পন্ন দ্রবণ থেকে যথাক্রমে বরফ ও  $\text{NaCl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  সৃষ্টি হয় এবং এটা নিরুদক (anhydrous)  $\text{NaCl}$  ও দ্রবণে পরিবর্তিত হয়। CD হ'ল  $\text{NaCl}$  এর দ্রাব্যতা লেখ। C বিন্দু হ'ল  $\text{NaCl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  এর অযথাযথ গলনাঙ্ক (incongruent melting point)। চিত্র থেকে আরো কয়েকটি জিনিস ভালভাবে বোঝা যায়। প্রথমত ক্রায়োহাইড্রিক উষ্ণতার নিচে শুধু  $\text{NaCl}$  এর কোন দ্রবণ সম্ভব নয়। এরূপ কোন দ্রবণ ( $a''$  সংযুক্তি)-কে ঠান্ডা করলে প্রথমে দ্রবণ থেকে কঠিন  $\text{NaCl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  অধঃক্ষিপ্ত হয় এবং দ্রবণের সংযুক্তি লক্ষ বরাবর পরিবর্তিত হয়ে E বিন্দুতে এলে  $\text{NaCl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  এর সাথে দ্রবণ থেকে বরফও অধঃক্ষিপ্ত হয়।

#### 5.5.4 হিমায়ক মিশ্রণ (freezing mixture)

যদি বরফ, লবণ ( $\text{NaCl}$ ) এবং জলকে  $273.2\text{K}$  তে মেশান হয়, প্রথমে জলে লবণ দ্রবীভূত হয়ে সংপৃক্ত জলীয় দ্রবণ তৈরী হয়। সম্পৃক্ত দ্রবণে লবণের গাঢ়ত্ব যথেষ্ট হওয়ায় বরফের গলনাঙ্কের হ্রাস হয়। এর ফলে বরফ গলতে শুরু করে। বরফ গলনের ফলে আবার তাপ শোষিত হয় এবং উষ্ণতা কমে। রুদ্ধতাপ অবস্থায় এই কাজটি ভালভাবেই সুসম্পন্ন হয়। বরফ গলনের ফলে লবণ জল পাতলা হয়ে যায় (becomes diluted) ফলে আরো লবণ দ্রবণে দ্রবীভূত হয়। এর ফলশ্রুতিতে আরো বরফ গলিত হয়। এইভাবে তাপশোষণের ফলে সিস্টেমের উষ্ণতা ক্রমশ কমেতে থাকে। যতক্ষণ না উষ্ণত ক্রায়োহাইড্রিক বিন্দু  $252.2\text{K}$  তে পৌঁছায়। সমস্ত বরফ না গলা পর্যন্ত কিংবা সমস্ত লবণ দ্রবীভূত না হওয়া পর্যন্ত মিশ্রিত সিস্টেমটি এই উষ্ণতায় স্থির থাকে। কাজেই বরফ ও লবণের মিশ্রণ স্বতস্ফূর্তভাবেই কম উষ্ণতার দিকে ধাবিত হয়। সুতরাং সুলভ হিমায়ক মিশ্রণ (freezing mixture) হিসাবে বাড়ী ও ব্যবসায়িকভাবে এই সিস্টেমটির বহুল ব্যবহার হয়। কেবলমাত্র খাদ্য লবণ ও বরফের মিশ্রণই হিমায়ক মিশ্রণ হিসাবে ব্যবহৃত হয় না। বরফের সাথে অন্যান্য লবণও কম-উষ্ণতা প্রাপ্তির জন্য ব্যবহৃত হয়। যেমন  $\text{NaNO}_3$ /বরফ ( $255.16\text{K}$ )  $\text{CaCl}_2$ /বরফ ( $218.16\text{K}$ ), অ্যালকোহল/কঠিন  $\text{CO}_2$  ( $201.16\text{K}$ ) ইত্যাদি। সারণী 5:3-তে বিভিন্ন নুন জলের ইউটেকটিক উষ্ণতা ও ইউটেকটিক সংযুক্তি দেখান হয়েছে।

সারণী 5:3 : বিভিন্ন হিমায়ক মিশ্রণের ইউটেকটিক উষ্ণতা ও সংযুক্তি

সিস্টেমের নাম	ইউটেকটিক উষ্ণতা/ ক্রায়োহাইড্রিক উষ্ণতা	ইউটেকটিক সংযুক্তি (ইউটেকটিক মিশ্রণে ভর নুন)
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ - বরফ	255.2	43.0
KI - বরফ	250.2	52.0
KCl - বরফ	262.2	19.7
$\text{NH}_4\text{Cl}$ - বরফ	257.8	19.7
$\text{NaNO}_3$ - বরফ	255.16	33.3
$\text{NaCl}$ , $2\text{H}_2\text{O}$ - বরফ	252.1	23.0
$\text{MgSO}_4$ - বরফ	269.1	—

হিমায়ক মিশ্রণ ছাড়া নুন-বরফ সাম্যের আর একটি ব্যবহার হয় শীতের দেশে বরফ রুদ্ধ রাস্তা পরিষ্কার করতে। উদাহরণস্বরূপ বলা যায় যদি কোন অঞ্চলের উষ্ণতা 252K-এর বেশি হয়, বেশ অনেকটা পরিমাণ খাদ্য লবণ রাস্তার বরফের উপর ছড়িয়ে দিলে, বরফের গলন সহজ হয়। ফলে রাস্তা পরিষ্কার হয়। বরফ গলনের জন্য প্রয়োজনীয় তাপ খুব সহজেই বরফ-রুদ্ধ পথের পরিপার্শ্বস্থ খোলা বায়ুমণ্ডল থেকে পাওয়া যায়। সুতরাং এই গলনে বরফ-নুন সিস্টেমের উষ্ণতার হ্রাস হয় না।

### 5.6 প্রকার III : তরল ও কঠিন উভয় দশাতেই দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী সৃষ্টিকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম

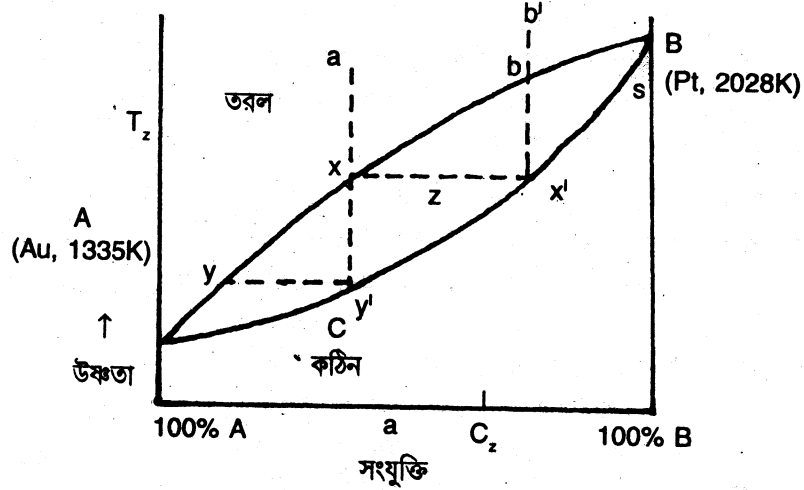
একটি সিস্টেমে দুটি অবয়বই তরল ও কঠিন - উভয় দশাতেই সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কিন্তু তারা কোন যৌগ গঠন করে না। অর্থাৎ একটি সিস্টেমের গলিত মিশ্রণকে ঠান্ডা করলে যে কঠিন দশা পৃথক বা কেলাসিত হয়, তা কোন বিশুদ্ধ অবয়ব বা তাদের যৌগ নয়। দুটি অবয়বই সমভাবে বিতরিত হ'য়ে সমানভাবে কেলাস গঠনে অংশ গ্রহণ করে একটি কেলাস যা কিনা একটি সমসত্ত্ব কঠিন-দ্রবণ তা তৈরী করে। এই প্রকার কেলাসকে মিশ্র কেলাস (mixed crystal) বা কঠিন দ্রবণ (solid solution) বলে। এখন দুটি অবয়ব যে কোন বিশেষ অনুপাতে মিশ্রিত হয়ে যে কোন সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ তৈরীর ক্ষমতা রাখলে অবয়বদুটিকে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য (Completely miscible) কঠিন দ্রবণ তৈরীর ক্ষমতা সম্পন্ন বলা হয়। আবার কঠিন দ্রবণ এমন হ'তে পারে যে একের সাপেক্ষে অপর অবয়বের দ্রাব্যতার একটি সীমা থাকে। সেক্ষেত্রে অবয়বদুটিকে আংশিক মিশ্রণযোগ্য বলা হয়। আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণে দ্রাব এককগুলি (অনু, পরমাণু বা আয়ন) কেবলমাত্র দ্রাবকের আন্তরাকাশী শূন্য স্থানগুলি (interstitial space) দখল করে। অপরপক্ষে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণে দ্রাব এককগুলি অবাধে দ্রাবক এককগুলিকে তাদের নির্দিষ্ট কেলাসীয় অবস্থান থেকে প্রতিস্থাপিত করতে পারে। যাহোক একটি সিস্টেমে কঠিন দ্রবণ তৈরী হয় ব'লে কোন একটি অবয়বের গলনাঙ্ক অপর অবয়বের উপস্থিতিতে বাড়তেও পারে বা কমেতেও পারে। আবার সিস্টেমে কেবল তরল ও কঠিন দ্রবণ তৈরী হয় বলে এখানে সর্বাপেক্ষা দশা সংখ্যা  $P=2$ । দ্বিঅবয়ব সিস্টেমে  $C=2$ । অতএব সর্বনিম্ন স্বাভাবিকমাত্রা  $F=C-P+2=2$ । তাপ নির্দিষ্ট রাখলে  $F^1=1$ । সুতরাং এই সিস্টেমের দশাচিত্রে কোন অচল বিন্দু বা ছেদ (discontinuity) সম্ভব নয়। একটি সিস্টেমের দশাচিত্র তিনরকমের হ'তে পারে। এই তিন রকম দশাচিত্রে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়ের তিনরকম স্ফুটনাঙ্ক-লেখের (চিত্র 1:11 ও 1.15 1.16-এর) সঙ্গে তুলনীয়। এরা হ'ল যথাক্রমে

- বিশুদ্ধ অবয়বদুটির গলনাঙ্কদ্বয়ের মাঝামাঝি গলনাঙ্ক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ যুক্ত সিস্টেম। অর্থাৎ এমন সিস্টেম যেখানে মিশ্রিত অবস্থায় গলনাঙ্ক লেখে কোন বৃহত্তম বা ক্ষুদ্রতম গলনাঙ্ক হয় না।
- এমন সিস্টেম যেখানে মিশ্রিত অবস্থায় গলনাঙ্ক লেখে একটি ক্ষুদ্রতম বা সর্বনিম্ন গলনাঙ্ক তৈরী হয়।

#### 5.6.1 বিশুদ্ধ অবয়বদুটির গলনাঙ্কদ্বয়ের মাঝামাঝি গলনাঙ্ক-বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ যুক্ত অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম

Au-Pt সিস্টেমে দুটি অবয়ব Au ও Pt সকল সংযুক্তিতেই তরল ও কঠিন উভয়দশাতেই মিশ্রণযোগ্য। একটি

সিস্টেমের ব্যবহার উষ্ণতা-  
সংযুক্তি লেখ থেকে স্পষ্ট  
বোঝা যায়। যেমন এখানে  
চিত্র 5.9-এ বিশুদ্ধ Au ও  
Pt-এর হিমাঙ্ক বা গলনাঙ্ক  
যথাক্রমে 1335 ও  
2028K তে। Au এর  
গলনাঙ্ক কম হওয়ায় Au-  
তে Pt যোগ করলে মিশ্রণের  
গলনাঙ্ক বাড়ে। আবার Pt-  
তে Au যোগ করলে  
মিশ্রণের গলনাঙ্ক কমে। তবে  
যে কোন সংযুক্তির মিশ্রণের  
গলনাঙ্ক সর্বদা বিশুদ্ধ Au ও  
Pt-এর গলনাঙ্কের



চিত্র 5.9 : Au-Pt সিস্টেমের দশাচিত্র

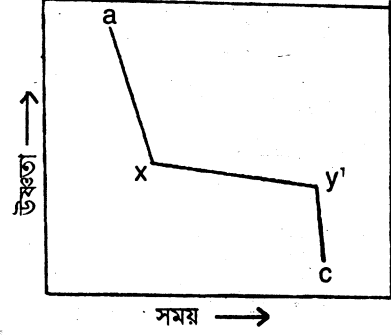
মাঝামাঝি থাকে। চিত্র 5.9-এর ওপরের বক্র লেখটি অর্থাৎ  $AyxbB$  লেখটি লিকুইডাস। এর উপরিস্থিত সমস্ত বিন্দু সাম্যাবস্থায় তরলের সংযুক্তি নির্দেশ করে। যে কঠিনের সাথে ঐ তরল গুলি সাম্যাবস্থায় থাকে তার সংযুক্তি নীচের বক্রলেখটি অর্থাৎ সলিডাস লেখ  $Ay'x'B$  থেকে পাওয়া যায়। লিকুইডাস লেখের থেকে ওপরের বিন্দুগুলিতে সিস্টেমটি সর্বদা তরল দ্রবণ। আবার সলিডাস লেখের নীচের বিন্দুগুলিতে সিস্টেমটি বিভিন্ন সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ। এই সলিডাস ও লিকুইডাস রেখার মধ্যবর্তী অঞ্চলে সিস্টেমটি অংশত তরল ও কঠিন। যদি সিস্টেমটিকে  $Z$  দশায় অর্থাৎ  $C_z$  সমগ্র সংযুক্তি ও  $T_z$  উষ্ণতায় রাখা হয়, তবে সেটা হ'বে  $x$  সংযুক্তির তরল ও  $x'$  সংযুক্তির কঠিনের একটি সাম্যাবস্থা। সুতরাং এখানে দেখা যাচ্ছে অবয়বদ্বয় ধারাবাহিক বিভিন্ন সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ তৈরী করছে এবং  $AyXbB$  ও  $Ay'x'B$  রেখাদ্বয়ের কোন সর্বোচ্চ (maximum) অথবা সর্বনিম্ন (minimum) মিলনবিন্দু নেই।

যদি  $a$  সংযুক্তির Au-Pt তরল দ্রবণকে  $ax$  রেখা বরাবর ধীরে ধীরে ঠান্ডা করা হয়, প্রথম কঠিন পাওয়া যাবে তখনই যখন তরলটি  $X$  বিন্দুতে পৌঁছাবে এবং সেই কঠিনটি হবে  $Cx'$  সংযুক্তির একটি কঠিন দ্রবণ — যাতে সাম্যাবস্থায় থাকা অনুরূপ (corresponding) তরলের সংযুক্তির তুলনায় অপেক্ষাকৃত বেশী Pt থাকবে। সুতরাং কঠিন অধঃক্ষেপণের ফলে বাকী তরলে Au-এর পরিমাণ বাড়ে। এক্ষিপারে সাধারণ সূত্রটি তরল-বাষ্প সিস্টেমের কোনোওয়ালফ (Konowaloff) সূত্রের অনুরূপ। এটি হ'ল মিশ্রণে যে অবয়বের পরিমাণ বাড়ালে মিশ্রণের হিমাঙ্কের বৃদ্ধি হয়, সেই অবয়বের গাঢ়ত্ব সাম্যাবস্থায় তরল অপেক্ষা কঠিনে বেশি হ'বে।

সিস্টেমটিকে  $X$  এর নীচে অর্থাৎ  $T_z$  উষ্ণতার নীচে আরো ঠান্ডা করলে সিস্টেমে আরো বেশী বেশী করে কঠিন দ্রবণ তৈরী হ'বে এবং সাম্যাবস্থার বাকী তরলের সংযুক্তি  $xy$  রেখা বরাবর কমতে থাকবে অর্থাৎ সাম্যাবস্থার বাকী তরলে Pt এর পরিমাণ ক্রমশ কমতে থাকবে। এই সময়ে কঠিন দ্রবণের সংযুক্তিতেও Pt-এর পরিমাণ কমবে  $x'y'$  রেখা বরাবর।  $x$  এর ঠাড়াভাবে নীচে অবস্থিত  $y'$  বিন্দুতে সিস্টেমটি সম্পূর্ণভাবে কঠিনে পরিণত হ'বে। সেই মুহূর্তের তরল সংযুক্তি  $y$  এবং কঠিন সংযুক্তি  $y'$ । সুতরাং সিস্টেমে কঠিনীভবন শুরু হয়  $x$  বিন্দুতে এবং শেষ হয়  $y'$  বিন্দুতে।

সাধারণভাবে এই ধরনের সিস্টেমে কঠিনীভবন লিকুইডাস লেখের যে কোন বিন্দু থেকে শুরু হয় এবং শেষ হয় সলিডাস লেখের যে কোন বিন্দুতে। এইজন্য লিকুইডাসকে কখন কখনও হিমাঙ্ক লেখ এবং 'সলিডাস'-কে গলনাঙ্ক লেখ বলে। বলা বাছুল্য, বিশুদ্ধ অবয়বদ্বয়ের হিমাঙ্ক ও গলনাঙ্ক একই।

এই ধরনের সিস্টেমের শীতলীকরণ লেখের (চিত্র 5.10) তাপীয় বিশ্লেষণ করলে আমরা দেখতে পাই যে কঠিনীভবন শুরু হয় x বিন্দুতে এবং কঠিনীভবন সম্পন্ন হয় y'এ। এখানে কোন অচল বিন্দু (invariant point) নেই। সুতরাং এখানে শীতলীকরণ লেখে সম্পূর্ণ অনুভূমিক (সময়-অক্ষের ঠিক সমান্তরাল) কোন লেখ পাওয়া যায় না। অবশ্য যখন কঠিনীভবন হয় তখন লীনতাপ উদ্ভূত হয় বলে সিস্টেমে শীতলীকরণের হার বা প্রতি একক সময়ে উষ্ণতার পরিবর্তন কঠিনীভবন চলাকালীন কিছুটা কম হয়। তুলনায় সিস্টেমে যখন শুধু তরল থাকে (ax) বা শুধু কঠিন থাকে (y'c) শীতলীকরণের হার বেশি। থ-মেস্ট পদ্ধতিতেও (thaw-melt method) C বিন্দু থেকে শুরু করে cy'xa লেখ পাওয়া যায়।



চিত্র 5.10  
কঠিন দ্রবণ উৎপন্নকারী সিস্টেমের  
শীতলীকরণ লেখ।

চিত্র 5.9 এই ধরনের সিস্টেমে অবয়বদ্বয়ের আংশিক স্ফটিকীকরণ (fractional crystallisation)-কেও ব্যাখ্যা করে। x' বিন্দুর যে কঠিন Cx' সংযুক্তিতে পৃথক হয়, তাকে সিস্টেম থেকে সরিয়ে নিয়ে পুনরায় গলিত ও ঠান্ডা করলে b বিন্দুতে s সংযুক্তি সম্পন্ন হয়ে কঠিন দ্রবণ আলাদা হয়। এই সংযুক্তিতে Pt এর ভাগ আগের তুলনায় আরো বেশী থাকে। এইভাবে উৎপন্ন কঠিনকে বার বার বিগলিত ও ঠান্ডা করতে থাকলে অবশেষে বিশুদ্ধ Pt পাওয়া যায়। স্পরপক্ষে y বিন্দুতে তরলাংশকে নিয়ে ক্রমাগত স্ফটিকীকরণ করতে থাকলে তরলাংশের মধ্যে ক্রমাগত Au এর পরিমাণ বাড়তে থাকে এবং অবশেষে এভাবে বিশুদ্ধ Au পাওয়া যায়। যখন দুটি অবয়ব কঠিন অবস্থায় দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী তৈরী করে না, এইভাবে তাদের ক্ষেত্রে আংশিক স্ফটিকীকরণ (fractional crystallization) সম্ভব নয়।

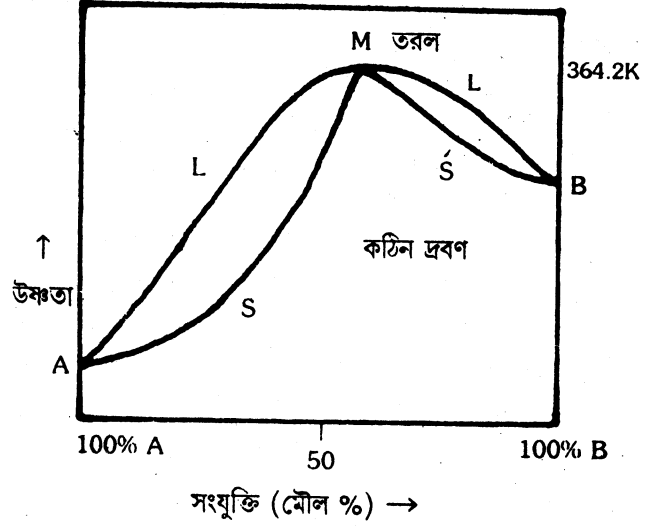
একরূপ সিস্টেমে একটি বা দুটি দশা বর্তমান থাকে বলে সিস্টেমটি হয় দ্বিচল বা একচল। কারণ নির্দিষ্ট চাপে  $F^1=C$   $P+1=3-P$ । সিস্টেমে তিনটি দশা কখনই একত্রে না থাকায় এখানে কোন সময়েই  $F=0$  হয় না। কাজেই একরূপ সিস্টেমের কোন অচল (invariant) বিন্দু নেই।

যে সমস্ত সিস্টেমে এই রকম সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কঠিন ও তরল দ্রবণের সহাবস্থান পাওয়া যায়। তাদের উদাহরণ হ'ল Cu-Ni, Co-Ni, Ag-Au, Ag-Pd, Pb-Bi, PbCl<sub>2</sub>-PbBr<sub>2</sub>, NaCl-AgCl, KCNS-NH<sub>4</sub>CNS, ন্যাপথালিন-β ন্যাপথল ইত্যাদি।

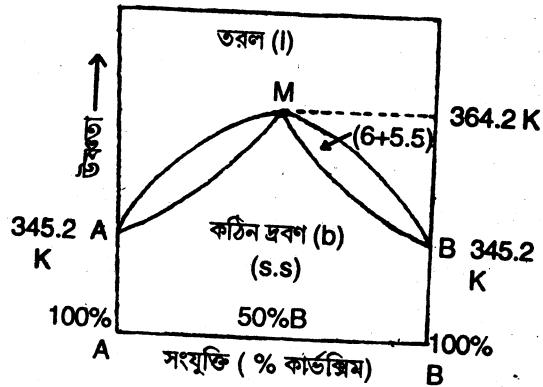
## 5.6.2 সর্বোচ্চ বা চরম হিমাঙ্ক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণের সিস্টেম (System of Solid solutions with a maximum freezing point)

কঠিন ও তরল উভয় দশাতেই দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী তৈরী করে এবং সর্বোচ্চ বা চরম হিমাঙ্ক প্রদর্শন করে -

একপ সিস্টেমের সংখ্যা খুবই কম। একপ সিস্টেমের উল্লেখযোগ্য উদাহরণ হ'ল d এবং l-কার্বক্সিম (Carvoxime), ম্যালোনিক অ্যাসিডের d এবং e-মনোবর্নিল এস্টার (d & l-monobornyl ester of malonic acid) d এবং l- $\alpha$ -ব্রোমোক্যামফর (bromocamphor) ইত্যাদি। 5.11 নম্বর চিত্রে কার্বক্সিমের ক্ষেত্রে একপ সিস্টেমের দশাচিত্র আঁকা হয়েছে। চিত্রে দেখা যাচ্ছে একটি অবয়বের উপস্থিতিতে অপর অবয়বের হিমাঙ্ক বাড়ছে এবং লিকুইডাস (ALML'B) ও সলিডাস (ASMS'B) লেখ M বিন্দুতে পরস্পর মিলিত হয়েছে। লিকুইডাস ও সলিডাস লেখের পারস্পরিক অবস্থান এমনই যে তরলে সর্বদা সেই অবয়বেরই বৃহদাংশ বর্তমান যা হিমাঙ্কের অবনমন ঘটায়। M বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় থাকা তরল ও কঠিনের সংযুক্তি একই। সুতরাং এই সংযুক্তিতে সিস্টেমটিতে বিশুদ্ধ পদার্থের মত একই হিমাঙ্ক ও গলনাঙ্ক পাওয়া যায়। যদি সিস্টেমের প্রারম্ভিক সংযুক্তি A থেকে M এর মাঝে হয়, তবে আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে বিশুদ্ধ A ও M সংযুক্তির কঠিনদ্রবণ পাওয়া যাবে। আবার প্রারম্ভিক সংযুক্তি M থেকে B এর মধ্যে হলে আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে বিশুদ্ধ B ও M সংযুক্তির কঠিন দ্রবণ পাওয়া যাবে। আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে এই দ্রবণ থেকে একইসঙ্গে বিশুদ্ধ A ও B পাওয়া যাবে না। চিত্র 5.11 এতে দুটি বিশুদ্ধ আইসোমারেরই গলনাঙ্ক 345.2। লিকুইডাস ও সলিডাস M বিন্দুতে পরস্পর মিলিত হয়েছে। M বিন্দুর সংযুক্তি যে কোন অবয়বেরই শতকরা 50 এবং উষ্ণতা 364.2k.



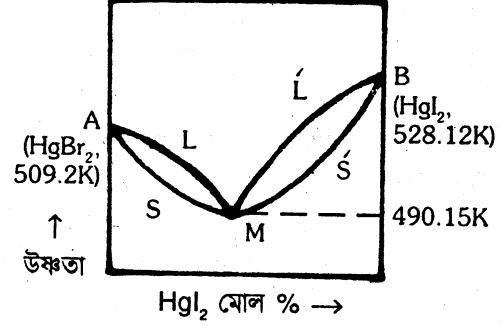
চিত্র 5.11 : চরম বা সর্বোচ্চ গলনাঙ্কবিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ



চিত্র 5.11a

### 5.6.3 সর্বনিম্ন বা অবম হিমাঙ্ক বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণের সিস্টেম (System of Solid solution with a minimum freezing point)

কঠিন তরল বাইনারি সিস্টেমের কয়েকটির ক্ষেত্রে অবয়বদুটি (A ও B) অবম হিমাঙ্ক বিশিষ্ট সম্পূর্ণ-মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ তৈরী করে। এই ক্ষেত্রে যখন Aতে B বা Bতে A যোগ করা হয়; হিমাঙ্কের অবনমন ঘটে। চিত্র 5.12 তে দৃষ্টান্ত বা নমুনা স্বরূপ (typical)  $\text{HgBr}_2\text{-HgI}_2$  এর সিস্টেমটির দশাচিত্র দেখান হয়েছে। এখানে চিত্র 5.11 এর মত ওপরের লেখটি অর্থাৎ ALML'B লিকুইডাস এবং নীচেরটি অর্থাৎ ASMS'B সলিডাস। এই দুটি লেখ M বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। এখানে তরল ও কঠিন দ্রবণের সংযুক্তি একই।  $\text{HgBr}_2$  ও  $\text{HgI}_2$  এর গলনাঙ্ক যথাক্রমে 509.15 ও 528.15K। M বিন্দুতে সিস্টেমের উষ্ণতা প্রায় 490.15K। ইহাই সিস্টেমের অবম বা সর্বনিম্ন হিমাঙ্ক। এই উষ্ণতায় কঠিন দ্রবণ তরল দ্রবণে বিগলিত হয় ঠিক একটি বিশুদ্ধ যৌগের মত কোন সংযুক্তির পরিবর্তন ছাড়াই। অন্য উষ্ণতায় একটি তরল দ্রবণ সর্বদা একটি ভিন্ন সংযুক্তির কঠিন দ্রবণের সহিত সাম্যাবস্থায় থাকে। 5.12 নম্বর চিত্রটি অধ্যায়। এর 1.15 নম্বর চিত্রের মত যেখানে তরল-বাষ্প সাম্যাবস্থার আলোচনা করা হয়েছে। সুতরাং একটু ভালভাবে লক্ষ্য করলেই বোঝা যায় যে, M এর থেকে কম ও বেশি সংযুক্তি সম্পন্ন দ্রবণ থেকে আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে যথাক্রমে  $\text{HgBr}_2$  ও  $\text{HgI}_2$  পৃথক করা যাবে। দুটো অবয়বকেই আংশিক স্ফটিকীকরণের মাধ্যমে একইসঙ্গে পৃথক করা যাবে না। এই ধরনের অন্যান্য সিস্টেমগুলি হ'ল Cu-Au, Mn-Co, As-Sb, Ni-Mn, KCl-KBr,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$  ইত্যাদি।



চিত্র 5.12

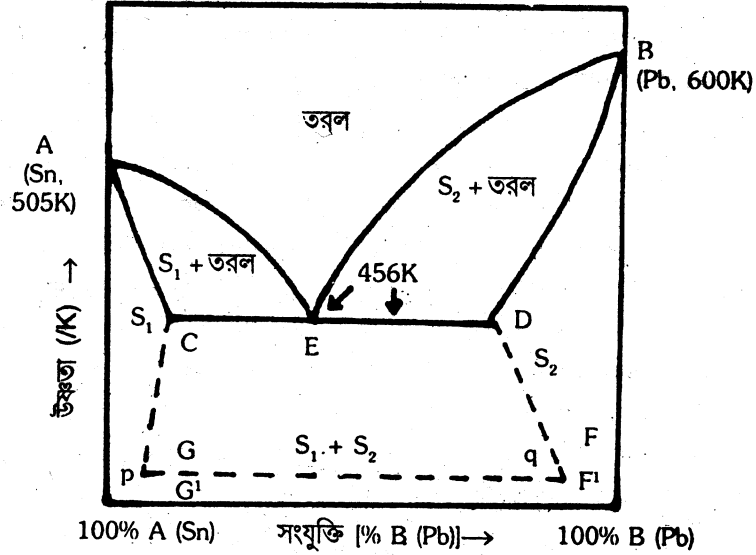
$\text{Na}_2\text{CO}_3$  ও  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -এর গলনাঙ্ক যথাক্রমে 1093.15 ও 1133.15K হলেও তাদের 1:1 মিশ্রণে উৎপন্ন 'ফিউশান' মিশ্রণ (fusion mixture) মাত্র 963.15K উষ্ণতায় গলে। এক্ষেত্রে  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ও  $\text{K}_2\text{CO}_3$  এর কঠিন দ্রবণ একটি নিম্নতম বা অবম গলনাঙ্ক প্রদর্শন করে। কম উষ্ণতায় বিগলিত হয় বলে ল্যাবরেটরী ও শিল্পে 'ফিউশান' মিশ্রণের যথেষ্ট ব্যবহার আছে।

### 5.7 প্রকার IV : আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ বিশিষ্ট দ্বিঅবয়ব বা বাইনারি সিস্টেম (Binary systems with solid solution which are partially miscible)

যে সমস্ত দ্বি-অবয়ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে তরল দ্বয়ের দ্রবণ সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কিন্তু কঠিনদ্বয়ের দ্রবণ আংশিক মিশ্রণযোগ্য, এখানে তাদের বিষয় আমরা আলোচনা করবো।



এটা প্রায়ই ঘটে যে গাঢ়ত্বের সুনির্দিষ্ট সীমার মধ্যে উষ্ণতার ওপর নির্ভর করে দুটি অবয়ব কঠিন দশায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য হয়, যদিও তরলদশায় তারা সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য। এক্ষেত্রে সিস্টেমে দুটি অনুবন্ধ (conjugate) দ্রবণ পাওয়া যায়। ব্যাপারটা অনেকটা আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়ের (অর্থাৎ স্ফুটনাঙ্ক-সংযুক্তি লেখচিত্র 2.05 এর) সিস্টেমের অনুরূপ। কিছু উষ্ণতার সীমা (AD')-র মধ্যে (চিত্র 5.13) কোন নির্দিষ্ট উষ্ণতায় সামগ্রিক সংযুক্তির ওপর নির্ভর করে কঠিন A কিছুটা কঠিন B কে দ্রবীভূত



চিত্র 5.13 : ইউটেকটিক বিন্দু সহ একটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন জোড়ের সিস্টেম

করে একটি কঠিন দ্রবণ তৈরী করতে পারে। একই উষ্ণতায় অন্য সংযুক্তির সীমার মধ্যে একইভাবে কঠিন B কিছুটা কঠিন A-কে দ্রবীভূত করে আর একটা কঠিন দ্রবণ তৈরী করতে পারে। এই কঠিন দ্রবণগুলি সমসাত্ত্বিক (homogenous) এবং একটি বিশেষ উষ্ণতায় E বিন্দুতে যেহেতু দুটি কঠিন দশা,  $S_1$  ও  $S_2$  এবং তরলদশা মিলিত হয়েছে, এই বিন্দুটি একটি অচল বিন্দু। অন্যকথায় এখানে সিস্টেমের কঠিন তরল সাম্যাবস্থার লেখ একটি বিচ্ছেদ discontinuity বর্তমান। এই অচল বিন্দুটি দুরকম হতে পারে- ইউটেকটিক বিন্দু অথবা একটি সংক্রমণ বিন্দু। কাজেই এরূপ ঘনীভূত সিস্টেমও দুই প্রকারের।

- আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ যা একটি ইউটেকটিক বিন্দু প্রদর্শন করে।
- আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন-দ্রবণ যার একটি পেরিটেকটিক বা সংক্রমণ (transition) বিন্দু প্রদর্শন করে।

### 5.7.1 আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের ইউটেকটিক সিস্টেম (Eutectic system of partially miscible solid solutions)

চিত্র 5.13এ A ও B বিন্দু যথাক্রমে Sn (গলনাঙ্ক বা হিমাঙ্ক 505K) ও Pb (গলনাঙ্ক বা হিমাঙ্ক 600K)-কে নির্দেশ করছে। এরা নিজেদের মধ্যে আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ তৈরী করে। উভয় অবয়বেরই গলনাঙ্ক ও হিমাঙ্ক অন্য অবয়বের উপস্থিতিতে কমে। তাপ-বিশ্লেষণ পদ্ধতিতে শীতলীকরণ লেখ থেকে এই হিমাঙ্ক হ্রাসের লেখদ্বয় পাওয়া যায়। চিত্র 5.13এ এই লেখদ্বয়কে যথাক্রমে AE ও BE রেখা দ্বারা প্রকাশ করা হয়েছে। সুতরাং এরা হ'ল সিস্টেমের 'লিকুইডাস' লেখ। এরা পরস্পরে E বিন্দুতে মিলিত হয়েছে। AC ও BD হল যথাক্রমে এদের অনুরূপ 'সলিডাস' লেখ।

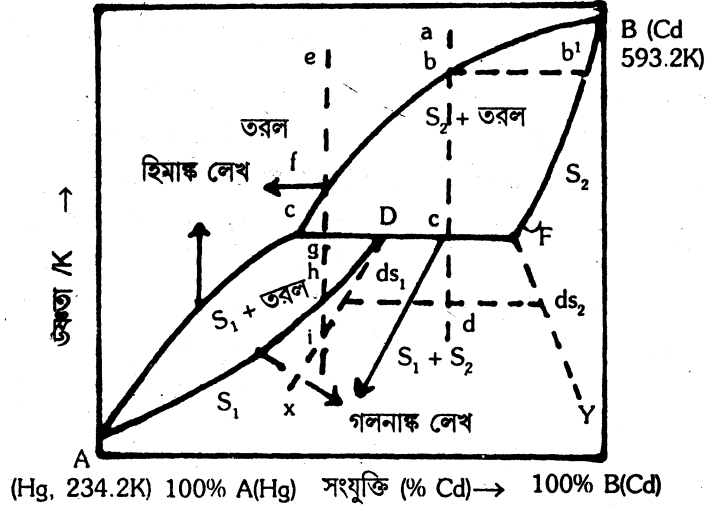
AE বরাবর যে কঠিন সাম্যাবস্থায় তরলদশা থেকে পৃথক হয় তা অতিরিক্ত A-তে B-এর কঠিন দ্রবণ। একে  $S_1$  ধরণ বলা যেতে পারে। আবার BE বরাবর যে কঠিন সাম্যাবস্থায় তরলদশা থেকে অধঃক্ষিপ্ত হয়, তা অতিরিক্ত B-তে A-এর কঠিন দ্রবণ। একে  $S_2$  ধরণ বলা যেতে পারে। E বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় থাকে তিনটি দশা - তরল ও দুটি কঠিন দশা ( $S_1$  ও  $S_2$  ধরন)। সুতরাং এটা সিস্টেমের একটি অচল ও ইউটেকটিক বিন্দু। তবে সাধারণ ইউটেকটিক বিন্দু (চিত্র-5.2) থেকে এখানে একটি পার্থক্য আছে। তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকা কঠিন দশাগুলি এখানে বিশুদ্ধ অবয়ব নয়- তারা দুটো কঠিন দ্রবণ-যাদের সংযুক্তি যথাক্রমে C ও D বিন্দুর সংযুক্তি দ্বারা বোঝা যায়। অবশ্য ঘনীভূত সিস্টেমের এই অচল বিন্দু সত্যিই তরলের অস্তিত্বের সর্বনিম্ন উষ্ণতাকেই নির্দেশ করে। একটু লক্ষ্য করলেই দেখা যায় চিত্র 5.13, চিত্র 5.2 ও 5.12 এর মাঝামাঝি। অর্থাৎ আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের দশালেক্ষচিত্র অমিশ্রণ যোগ্য (চিত্র 5.2) ও সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য যে সিস্টেম কঠিন অবস্থায় দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী তৈরী করে (চিত্র 5.12) কঠিন-অবয়বদ্বয়ের সিস্টেমের মাঝামাঝি চরিত্রের। যদি চিত্র 5.13-এর কঠিনদ্বয় আরো বেশি বেশি মিশ্রণযোগ্য হ'ত C ও D বিন্দু কাছাকাছি এসে অবশেষে মিলে যেত এবং দশাচিত্রটি চিত্র 5.12 এর মত হ'ত। অপরপক্ষে যদি কঠিনদ্বয় অপেক্ষাকৃত কম মিশ্রণযোগ্য হ'ত C ও D পরস্পরের থেকে দূরে সরে যেত এবং অবশেষে তাদের সংযুক্তি যথাক্রমে বিশুদ্ধ A ও B এর সংযুক্তির সমান হ'ত।

এই ধরনের সিস্টেমের একটি উল্লেখযোগ্য বিষয় হ'ল দুটি কঠিন দ্রবণের পারস্পরিক (mutual) সাম্যাবস্থা। কারণ দুটি আংশিক মিশ্রণযোগ্য তরল জোড়ের মতই এখানেও উষ্ণতা হ্রাসে দ্রাব্যতার হ্রাস হয়। বিভিন্ন উষ্ণতায় A কঠিনে B কঠিনের এবং B কঠিনে A কঠিনের দ্রাব্যতা যথাক্রমে দ্রাব্যতা বনাম উষ্ণতা লেখ  $CG^1$  ও  $DF^1$  দ্বারা বোঝা যায়। সুতরাং একটি উচ্চতর সন্ধি দ্রবণ উষ্ণতা (upper critical solution temperature) পাওয়া যাওয়ার কথা তাত্ত্বিকভাবে CD এর ওপরে। কিন্তু এখানে শুধুই তরল-মিশ্রণ বর্তমান এবং কঠিনের কোন বাস্তব অস্তিত্ব নেই। CDFG<sup>1</sup> ক্ষেত্রের মধ্যে যে কোন বিন্দুতে সাম্যাবস্থায় থাকা দুটি কঠিন দ্রবণের সংযুক্তি পাওয়া যেতে পারে।  $CG^1$  থেকে  $DF^1$  পর্যন্ত একটি টাই রেখা টেনে। যেমন সাম্যাবস্থায় থাকা P ও q কঠিন দ্বয়ের পারস্পরিক সংযুক্তি GF টাই রেখা টেনে পাওয়া যায়।

এখন C এর তুলনায় কম পরিমাণে A সম্পন্ন A-তে B এর দ্রবণ থেকে আমরা কেবলমাত্র  $S_1$  কঠিন পাই। আবার D এর তুলনায় কম পরিমাণে B সম্পন্ন তরল (Bতে Aএর দ্রবণ) থেকে আমরা কেবলমাত্র  $S_2$  কঠিন পাই। কিন্তু যেসব তরলের সংযুক্তি C ও D এর সংযুক্তির মাঝামাঝি, তাদের ঠান্ডা করলে সিস্টেমে হয়  $S_1$  ও ইউটেকটিক (CE এর মধ্যে সংযুক্তি) নয়  $S_2$  ও ইউটেকটিক (DE এর মধ্যের সংযুক্তি) পাওয়া যায়। ACE ক্ষেত্রে  $S_1$  কঠিন তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। আবার BDE ক্ষেত্রে  $S_2$  কঠিন তরলের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে। ইউটেকটিক বিন্দু E এর नीচে এবং CDFG<sup>1</sup> ক্ষেত্রে দুটি কঠিন  $S_1$  ও  $S_2$  সাম্যাবস্থায় থাকে। বাস্তবক্ষেত্রে Pb-Sn সিস্টেমের বহুল ব্যবহার হয় সোল্ডারস ('Solders') বা ঝালাইকর হিসাবে। এই সিস্টেমের ইউটেকটিক উষ্ণতা (456K)। সংযুক্তি 34%Pb + 66%Sn) কুম এবং কঠিনীভবনের গতি মন্থর হওয়ায় পাইপের ফাটলে বা সংযোগস্থলে ঝালাইয়ের কাজের সুবিধা হয়, Sn-Pb সিস্টেম ছাড়াও Cu-Ag, Au-Ni, Bi-Pb, Fe-Cr, Cd-Sn, AgCl-CuCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>-TLNO<sub>3</sub> ন্যাপথালিন-মনোক্লোরো অ্যাসিটিক অ্যাসিড ইত্যাদি সিস্টেমে ও আংশিক মিশ্রণযোগ্য এবং ইউটেকটিক বিন্দু বিশিষ্ট কঠিন দ্রবণ দেখতে পাওয়া যায়।

## 5.7.2 আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের পেরিটেকটিক সিস্টেম (Peritectic system of partially miscible solid solutions)

এক্ষেত্রে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের একটি পেরিটেকটিক (Peritectic) পরিবর্তন হয়। এরূপ সিস্টেমের উপযুক্ত একটি উদাহরণ হ'ল Hg-Cd সিস্টেম। উষ্ণতার পরিবর্তনের সাথে এই সিস্টেমের ধরন কিভাবে বদলায় তা চিত্র 5.14 থেকে ভালভাবে বোঝা যায়। এখানে A(Hg) এর গলনাঙ্ক বা স্থিরাঙ্ক 234.2K এবং B বা Cd এর গলনাঙ্ক বা স্থিরাঙ্ক 593.2K। এক্ষেত্রে, যেমন প্রায়ই কঠিন দ্রবণের ক্ষেত্রে ঘটে, B (Cd) যুক্ত করলে AC বরাবর A-এর হিমাঙ্ক এবং AD বরাবর গলনাঙ্ক বাড়ে অপরপক্ষে B (Cd)-তে A (Hg) যুক্ত করলে BC বরাবর হিমাঙ্ক এবং BF



চিত্র 5.14 পেরিটেকটিক বিন্দু আছে এরূপ আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের দশাচিত্র।

বরাবর গলনাঙ্ক কমে। সুতরাং এখানে AC ও BC যথাক্রমে  $S_1$  ও  $S_2$  ধরনের কঠিন দ্রবণের লিকুইডাস এবং AD ও BF যথাক্রমে সলিডাস। লিকুইডাই AC সলিডাস লেখ AD বরাবর বিভিন্ন সংযুক্তির  $S_1$  ধরনের কঠিন-দ্রবণের সাথে সাম্যাবস্থায় থাকা তরলের সংযুক্তি নির্দেশ করে। অনুরূপভাবে BC-এর মধ্যের যে কোন সংযুক্তির তরল  $S_2$  কঠিন দ্রবণের কোন সংযুক্তির সাথে সাম্যাবস্থায় থাকে তা অনুরূপ সলিডাস লেখ BF দ্বারা বোঝা যায়। C হ'ল সিস্টেমের একটি অচল বিন্দু কারণ এখানে তিনটি দশা - অর্থাৎ দুটি কঠিন দশা  $S_1$  ও  $S_2$  এবং তরল এখানে সাম্যাবস্থায় থাকে। একে সংক্রমণ বিন্দু (transition point) অথবা পেরিটেকটিক বিন্দু (peritectic point) বলা হয়। চিত্র থেকে এটা সহজেই বোঝা যায় যে তরলের সংযুক্তি A ও C এর মধ্যে তাকে ঠান্ডা করলে  $S_1$  ধরনের কঠিন দ্রবণ অধঃক্ষিপ্ত হয়। আরার B ও F এর মধ্যকার তরল কেবলমাত্র  $S_2$  ধরনের কঠিন-দ্রবণ দেয়। পেরিটেকটিক উষ্ণতায় অর্থাৎ Hg-Cd সিস্টেমের 455.2K উষ্ণতায়  $S_1$  কঠিনের সংযুক্তি D,  $S_2$  কঠিনের সংযুক্তি F ও তরলের সংযুক্তি C। সুতরাং এই উষ্ণতায় তিনটি দশা একত্রে সাম্যাবস্থায় থাকে অর্থাৎ এখানে  $F^1 = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ । এই তিনটি বিন্দু চিত্রে তাই একটি অনুভূমিক রেখা CDF তৈরী করে।

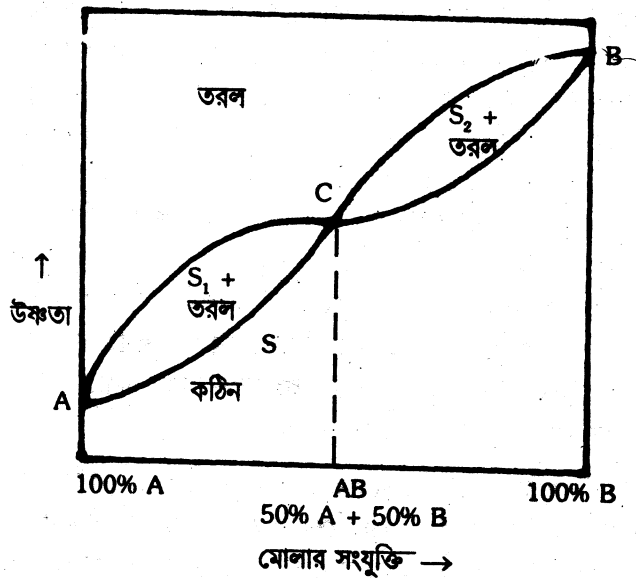
সংযুক্তির গলিত মিশ্রণকে ঠান্ডা করলে b বিন্দুতে  $S_2$  কঠিন-দ্রবণ-অধঃক্ষিপ্ত হয় এবং শীতলীকরণ লেখে (উষ্ণতা বনাম সময় লেখে) একটি ব্রেক দেখতে পাওয়া যায়। সিস্টেমকে আরো ঠান্ডা করলে  $S_2$  কঠিন-দ্রবণের সংযুক্তি b'F বরাবর পরিবর্তিত হয়। তরলের সংযুক্তি bc বরাবর পরিবর্তিত হয়। উষ্ণতা C বিন্দুতে পৌঁছালে সিস্টেম  $S_1$  কঠিন দ্রবণও তৈরী (অধঃক্ষিপ্ত) হ'তে থাকে। সিস্টেমকে আরো ঠান্ডা করলে  $S_2$  কঠিন তরলের সাথে একটি পেরিটেকটিক

পরিবর্তন করে আরো বেশি বেশি করে  $S_1$  কঠিন করতে থাকে এবং সিস্টেমের উষ্ণতা একই থাকে। এই অবস্থা চলে যতক্ষণ না সমস্ত তরল নিঃশেষিত হয় এবং সিস্টেমে শুধু  $S_1$  ও  $S_2$  কঠিন-দ্রবণ পাওয়া যায়। শীতলীকরণ লেখ্যে এখানে একটি পূর্ণ বিরতি পাওয়া যায় এবং তারপর সিস্টেমের উষ্ণতা আবার  $d$  বিন্দু পর্যন্ত ধারাবাহিকভাবে পরিবর্তিত হয়। উষ্ণতার পরিবর্তনের সাথে কিভাবে  $S_1$  ও  $S_2$  কঠিন তাদের সংযুক্তির পরিবর্তন করে তা যথাক্রমে  $DX$  ও  $FY$  রেখা দ্বারা বোঝা যায়। যেমন  $d$  বিন্দুতে  $S_1$  ও  $S_2$  এর সংযুক্তি হ'ল যথাক্রমে  $ds_1$  ও  $ds_2$ ।

$e$  বিন্দু থেকে একটি গলিত মিশ্রণকে ঠান্ডা করলে ( $C$  ও  $D$  এর মধ্যবর্তী) প্রথমে  $f$  বিন্দুতে  $S_2$  কঠিন-দ্রবণ পৃথক হয় এবং সমস্ত উষ্ণতা লেখ্যে একটি ব্রেক পাওয়া যায়। এই অবস্থা চলে যতক্ষণ না সিস্টেম  $g$  বিন্দুতে পৌঁছায়। যখন সিস্টেমটি অচল (invariant) হয় এবং উষ্ণতা স্থির থাকে। যেহেতু তরলদশা  $C$  তে কঠিনদশা দ্বয়ের তুলনায় অপেক্ষাকৃত বেশি  $A$  থাকে, সিস্টেমটি উৎক্রমণ বিন্দুতে হলেও এখানে তরল সম্পূর্ণভাবে কঠিন হয় না, যেটা ঘটে যদি সিস্টেমের সংযুক্তি  $D$  ও  $F$  এর মধ্যে হয়। এখানে পেরিটেকটিক পরিবর্তনের সাহায্যে কঠিন দ্রবণ  $F$  ধীরে ধীরে অবলুপ্ত হয় এবং সিস্টেমে খালি  $C$  সংযুক্তির তরল ও  $D$  সংযুক্তির  $S_1$  কঠিন-দ্রবণ থাকে। এরপর সিস্টেমটি হয়ে পড়ে একচল এবং উষ্ণতা আবার  $g$  থেকে  $h$ -এ পরিবর্তিত হ'তে থাকে। ক্রমশ অবশিষ্ট তরল  $S_1$  কঠিনে পরিবর্তিত হয়ে  $h$  বিন্দুতে  $S_1$  হিসাবে তরলের কঠিনীভবন প্রায় শেষ হয়। এরপর উষ্ণতা হ্রাস ( $Li$ ) শীতলীকরণ লেখ্যে আবার ধারাবাহিক। দুটি কঠিনের দ্রবণের এরকম পেরিটেকটিক পরিবর্তন হয়  $Co-Fe$ ,  $AgNO_3-NaNO_3$ ,  $LiCl-AgCl$  প্রভৃতি অবয়বদ্বয়ের সিস্টেমের ক্ষেত্রে।

## 5.8 প্রকার V : কঠিন দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং পরস্পরের মধ্যে যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম :

এতক্ষণ পর্যন্ত বিষয়টিকে সহজ রাখার জন্য একটি বিশেষ ধরন বিশিষ্ট সিস্টেমের আলোচনা করা হয়েছে। কিন্তু অনেকক্ষেত্রে যেমন ধাতু-মিশ্রণের আলোচনার ক্ষেত্রে দ্বি-অবয়ব সিস্টেমেই নানারকম ধরনের সমন্বয় লক্ষ্য করা যায়। যেমন বর্তমানের দ্বি-অবয়ব বিশিষ্ট আলোচ্য সিস্টেমটি কঠিন দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং পরস্পরের মধ্যে যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম। এরূপ সিস্টেমের দশাচিত্র চিত্র 5.15 এর মত হয়। এখানে  $C$  বিন্দুতে সলিডাস ও লিকুইডাস পরস্পর মিলিত হয়েছে। এই বিন্দুর সংযুক্তি থেকে যৌগটির সংকেত এবং উষ্ণতা থেকে যৌগটির গলনাঙ্ক পাওয়া যায়। লেখ্যটি আসলে দুটি লেখ্যচিত্রের সমষ্টি বলা যেতে পারে। একটি



চিত্র 5.15 : কঠিন দ্রবণের সাথে যৌগ-গঠন-রকম সিস্টেম

লেখচিত্র A ও যৌগ AB এর জন্য। অপরটি B ও যৌগ AB এর জন্য। দুটি লেখচিত্রকে যেন পাশাপাশি রাখা হয়েছে। উভয় ক্ষেত্রেই সিস্টেমে কঠিন অবস্থায় দ্রবণের ধারাবাহিক শ্রেণী তৈরী হয়। এরূপ সিস্টেমের উদাহরণ হ'ল, Mg-Cd, I<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub> ইত্যাদি।

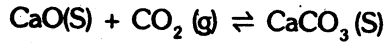
### 5.9 : অঘনীভূত বা প্রেষণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেম :

কঠিন-কঠিন, তরল-তরল বা কঠিন-তরল অর্থাৎ প্রেষণ-অযোগ্য ঘনীভূত সিস্টেমের সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে আমরা সাধারণত ধরে নিই যে সিস্টেমে চাপ এত বেশি যে বাষ্পের উপস্থিতি সমান্য। সুতরাং এসবক্ষেত্রে সাধারণত বাষ্পীয় দশাকে নগণ্য ধরা হয়। অপেক্ষাকৃত কম চাপে যদি এক বা একাধিক অবয়ব উদ্বায়ী হয়, তবে সাম্যাবস্থায় বাষ্প থাকতে পারে। আমরা এই অংশে গ্যাস-কঠিন সাম্যাবস্থার কথাই মূলত আলোচনা করবো। একটি গ্যাস ও একটি কঠিনের মধ্যে সাম্যাবস্থার ধরন নির্ভর করে দুটো অবয়বের মধ্যে কিরূপ সম্পর্ক তার ওপর। এই সম্পর্ক প্রধানত দু-রকমের। যথা

- এমন সিস্টেম যেখানে গ্যাস ও কঠিন পরস্পরের মধ্যে এক বা একাধিক যৌগ গঠন করে।
- এমন সিস্টেম যেখানে গ্যাস কঠিনে দ্রবীভূত হয় — সঙ্গে যৌগ গঠন হতেও পারে আবার নাও হতেও পারে। অবশ্য এরূপ সিস্টেম লক্ষণীয়ভাবে গুরুত্বপূর্ণ তখনই যখন সিস্টেমে দ্রবণ হয় না কিন্তু যৌগ গঠিত হয়। এখানে আমরা সেরূপ সিস্টেমেরই আলোচনা করবো।

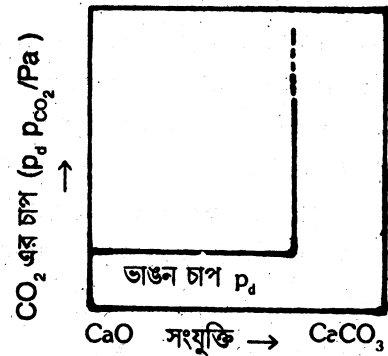
#### 5.9.1 কঠিন-গ্যাস সাম্যাবস্থায় দশা নিয়মের প্রয়োগ : (Application of phase rule to solid gas equilibria)

গ্যাস কঠিন সাম্যাবস্থায় যাতে যৌগ উৎপাদন যুক্ত তার একটি সহজ উদাহরণ হ'ল কঠিন ক্যালসিয়াম অক্সাইড (CaO) এবং গ্যাসীয় কার্বন ডাই অক্সাইড (CO<sub>2</sub>) এর মিশ্রণে তৈরী কঠিন ক্যালসিয়াম কার্বনেট (CaCO<sub>3</sub>)।



এই সাম্যাবস্থায় দশা নিয়মের প্রয়োগ করে পাই  $F=C-P+2=2-3+2=1$  এর অর্থ হ'ল উষ্ণতা নির্দিষ্ট করে দিলে CO<sub>2</sub> এর সাম্য চাপও নির্দিষ্ট হয়ে যায়। চিত্র 5.16 থেকে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় CO<sub>2</sub> গ্যাসকে CaO (কঠিন) রাখা একটি আবদ্ধ পাত্রে ক্রমশ বেশি বেশি করে প্রবেশ করান হ'লে কি ঘটে তা বোঝা যায়। পরীক্ষায় নির্দিষ্ট উষ্ণতায় কোন বিক্রিয়া হয় না যতক্ষণ না চাপ ভাঙন-চাপ Pdতে পৌঁছায়। এই চাপে CaO (কঠিন)-এর সাথে CO<sub>2</sub> (গ্যাস) এর সংযোগ ঘটে এবং চাপ স্থির থাকে যতক্ষণ না সমস্ত CaO, CaCO<sub>3</sub> কঠিনে রূপান্তরিত হয়। এরপর CO<sub>2</sub> এর পরিমাণ বাড়ালে চাপ আবার বাড়তে থাকে।

একইরকমভাবে উচ্চচাপে CO<sub>2</sub> এর সাথে CaCO<sub>3</sub> কে রেখে ক্রমশ চাপকে হ্রাস করলে, কোন ভাঙন (dissociation) হয় না, যতক্ষণ



চিত্র 5.16 : CaCO<sub>3</sub>-CaO-CO<sub>2</sub> সিস্টেম-  
p<sub>d</sub> এর মানে ভাঙন চাপ  
P<sub>CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub></sub> এর চাপ

না চাপ ঐ উষ্ণতায় Pd-তে পৌঁছায়। তবে একবার এই মানে পৌঁছালে, CaCO<sub>3</sub> এর ভাঙন শুরু হয়ে যায় এবং চাপ ধ্রুবক হয়। CaCO<sub>3</sub> এর সম্পূর্ণ ভাঙনের পর CO<sub>2</sub> এর চাপ আবার কমান হয়।

কঠিন-গ্যাস সিস্টেমে যখন অবয়বদ্বয় একাধিক কঠিন যৌগ উৎপন্ন তখন এরূপ সিস্টেম লক্ষণীয়ভাবে গুরুত্বপূর্ণ হয়ে উঠে। এরূপ সিস্টেমের উদাহরণ হ'ল সাম্যাবস্থায় থাকা বিভিন্ন পরিমাণ কেলাস-জল বিশিষ্ট বিভিন্ন লবণ যৌগ ও জলীয় বাষ্প, AgCl, xNH<sub>3</sub> ও NH<sub>3</sub> বাষ্পের সিস্টেম ইত্যাদি। এসবক্ষেত্রে চাপ বনাম সংযুক্তির দশাচিত্র থেকে সিস্টেমে উপস্থিত একাধিক সাম্যাবস্থার স্বরূপ বুঝতে পারা যায়। যেমন CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O সিস্টেমের বিভিন্ন অবস্থায় চারটি কঠিন যৌগ বা দশা ও একটি H<sub>2</sub>O বাষ্পের দশা বর্তমান। চারটি কঠিন দশা হ'ল (a) CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O (b) CuSO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O (c) CuSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O এবং জলবিহীন (anhydrous) CuSO<sub>4</sub> যখন জলবিহীন CuSO<sub>4</sub> সিস্টেমে H<sub>2</sub>O বাষ্প যোগ করা হয় অথবা যখন পাঁচ জল অনু-বিশিষ্ট পেন্টাহাইড্রেট CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O কে ধীরে ধীরে জলমুক্ত (dehydrated) করা হয়, নিম্নলিখিত রাসায়নিক সাম্যাবস্থা দেখতে পাওয়া যায় :

- i)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} (\text{পেন্টাহাইড্রেট}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} (\text{ট্রাইহাইড্রেট}) + 2\text{H}_2\text{O}$  সাম্য ধ্রুবক (K<sub>i</sub>) (50°C)  
 $\sqrt{K_1} = P_1 = 45.4 \text{ mm}$
- ii)  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{মোনোহাইড্রেট}) + 2\text{H}_2\text{O}$   $\sqrt{K_2} = P_{II} = 30.9 \text{ mm}$
- iii)  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 (\text{জলবিহীন}) + \text{H}_2\text{O}$   $K_3 = P_{III} = 4.5 \text{ mm}$

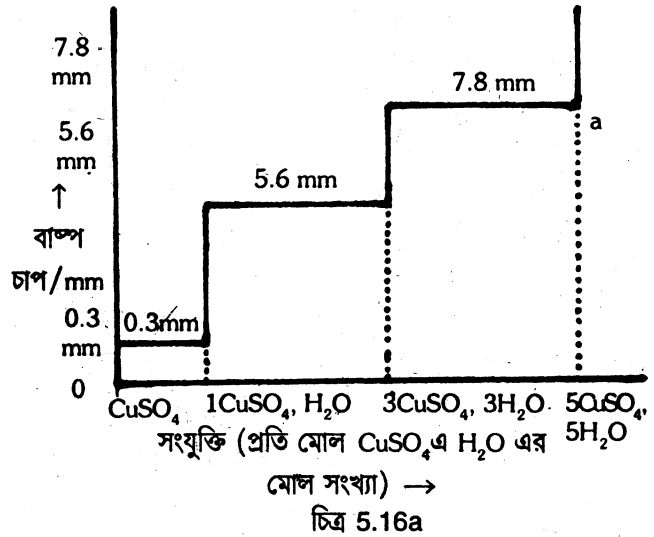
প্রথম বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে ভরক্রিয়া সূত্র ব্যবহার করে পাই

$$K_1 = \frac{a^2 \text{H}_2\text{O} \cdot a \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{a \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = P_1^2$$

যেখানে P<sub>1</sub> হ'ল 50°C উষ্ণতায় I নম্বর সাম্যাবস্থায় জলের বাষ্পচাপ।

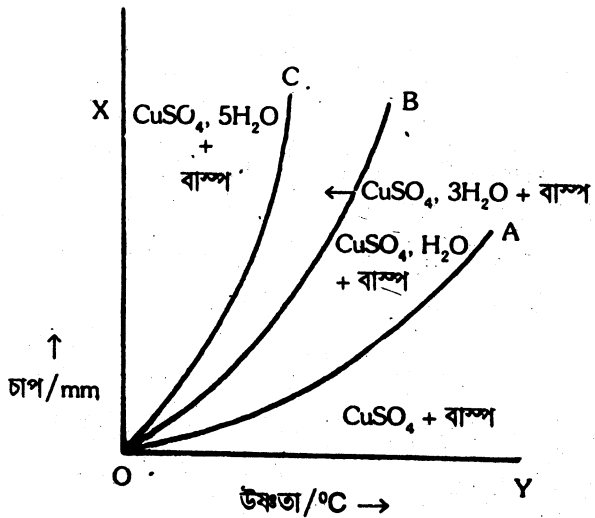
এইরকমভাবে ভরক্রিয়া সূত্র ব্যবহার করে অন্যগুলির ক্ষেত্রেও দেখান যায় যে এই সাম্যাবস্থা থাকাকালীন একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাষ্পচাপ ধ্রুবক। অবশ্য পরীক্ষার মাধ্যমেও সেই একই সিদ্ধান্তে আসা যায়। যখন একটি বদ্ধ পাত্রে পেন্টাহাইড্রেট কেলাস নিয়ে তাকে একটি নির্দিষ্ট উষ্ণতায় (ধরা যাক 50°C) রাখা হয় এবং পাম্পের সাহায্যে সেই সিস্টেমের বাষ্প ক্রমশই সরান হয়, সিস্টেমের বাষ্পচাপ প্রথমে 45.4 mm-এ স্থির থাকে। এই অবস্থায় সিস্টেমে তিনটি দশা বর্তমান। কঠিন পেন্টাহাইড্রেট, কঠিন ট্রাইহাইড্রেট ও জলীয় বাষ্প। অতএব এখানে P=3। F = C-P+2 = 2-3+2 = 1 অর্থাৎ সিস্টেমটি একচল।

যেহেতু উষ্ণতা ধ্রুবক, তাই এখানে চাপের পরিবর্তন সম্ভব নয় - যতক্ষণ তিনটি দশা একত্রে সহাবস্থান করছে। পরীক্ষালব্ধ চিত্রে (5.17) ab অংশ স্থিরচাপ ও ট্রাইহাইড্রেট-পেন্টাহাইড্রেট সাম্যাবস্থাকে নির্দেশ করছে। b বিন্দুতে



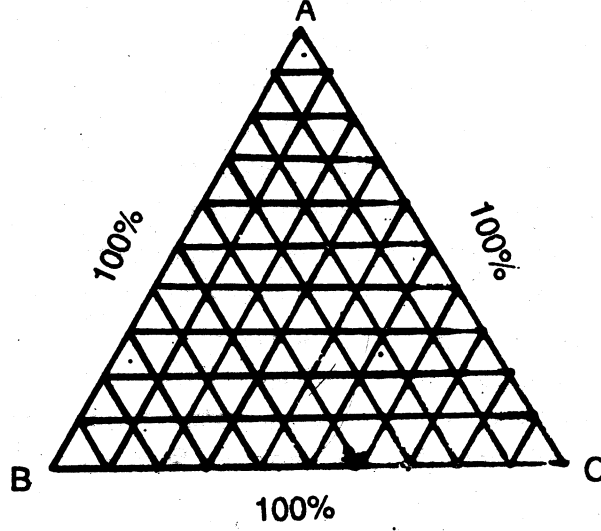
পেন্টাহাইড্রেট সম্পূর্ণভাবে ট্রাই হাইড্রেটে রূপান্তরিত হয়। এই অবস্থায় সিস্টেমে ট্রাইহাইড্রেট ও জলীয় বাষ্প দুটি মাত্র দশা থাকায়  $P=2$  ∴  $F=C-P+2$  অথবা  $F=2-2+2=2$ । উষ্ণতা এখানে ধ্রুবক রাখা হয়েছে। তাই আর একটি চলরাশি চাপ এখানে ধ্রুবক নয়। সংযুক্তির সাথে পরিবর্তনীয়। এই অবস্থায় চাপ  $C$  (30.9 mm) পর্যন্ত কমে। সংযুক্তির পরিবর্তনে  $C_d$  বরাবর চাপ আবার ধ্রুবক থাকে। কারণ এই অবস্থায় আবার তিনটি দশার (অর্থাৎ  $P=3$ ) সহাবস্থান ঘটে। এই তিনটি দশা হ'ল ট্রাইহাইড্রেট, মনোহাইড্রেট ও জলীয় বাষ্প। এখানে ট্রাইহাইড্রেট ক্রমশ জল হারিয়ে মনোহাইড্রেটে পরিবর্তিত হয়।  $d$  বিন্দুতে সংযুক্তি দেখায় যে এটা সম্পূর্ণভাবে মনোহাইড্রেট। সুতরাং সিস্টেমটি এই অবস্থায় দ্বিচল এবং সংযুক্তির পরিবর্তনে চাপ  $d_e$  বরাবর  $e$  বিন্দু (4.5 mm) পর্যন্ত কমেতে থাকে। পাস্পের সাহায্যে  $H_2O$  বাষ্প আরো সরিয়ে নিলে মনোহাইড্রেট কেলাস  $ef$  বরাবর অবশেষে জলবিহীন বা নিরুদক কপার সালফেটে পরিণত হয়।  $f$  বিন্দু সম্পূর্ণভাবে নিরুদক কপার সালফেটের। যখন সমস্ত জল তাড়িয়ে দেওয়া হয়, চাপের পরিমাণ হয় শূন্য। 5.17 নম্বর চিত্রটি লক্ষ্য করলেই বোঝা যায় এটা কয়েকটি ধাপ বা সিঁড়ির সমন্বয়ে গঠিত। এরূপ বাষ্পচাপ সংযুক্তির লেখ থেকে নতুন যৌগের হদিশ মেলে - এমনকি যদিও তাদের সিস্টেম থেকে আলাদা করতে নাও পারা যায়। ধাপের সংখ্যা দুটি অবয়বের মধ্যে যতগুলি যৌগ তৈরী হয়; তাদের সংখ্যাকে নির্দেশ করে।

চাপ-উষ্ণতার লেখচিত্র দ্বারাও এরূপ সিস্টেম ব্যাখ্যা করা হয়। কপার সালফেট-জল সিস্টেমের জন্য এই লেখচিত্র দেখান হয়েছে চিত্র - 5.18এ সবচেয়ে ওপরের লেখটি (OC) হ'ল পেন্টাহাইড্রেট-ট্রাইহাইড্রেট সিস্টেমের সাম্য বাষ্পচাপ। OC রেখার ওপর যে কোন বিন্দুতে তিনটি দশা থাকায়, এখানে সিস্টেমটি একচল। তাই এক্ষেত্রে উষ্ণতার সাথে সাম্য বাষ্পচাপের লেখটি বিশুদ্ধ তরলের সাম্য বাষ্পচাপ-উষ্ণতা লেখের অনেকটা সমরূপ। কিন্তু COX অঞ্চলের অন্য যে কোন বিন্দুতে  $P=2$  দশা দুটি হ'ল  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  কঠিন ও জলীয় বাষ্প। সুতরাং COX এর মধ্যবর্তী অঞ্চলে সিস্টেমটি দ্বিচল।



চিত্র 5.18

অনুরূপভাবে OB ও OA হ'ল যথাক্রমে  $CuSO_4 \cdot 3H_2O - CuSO_4 \cdot H_2O - H_2O$  বাষ্প ও  $CuSO_4 \cdot H_2O - CuSO_4 \cdot H_2O$  বাষ্প সিস্টেমদ্বয়ের সাম্য বাষ্পচাপ লেখ। এবং BOC ও AOB রেখা দ্বারা সীমাবদ্ধ মধ্যবর্তী অঞ্চলের চাপ ও উষ্ণতায় স্থায়ী হয় যথাক্রমে  $CuSO_4 \cdot 3H_2O +$  জলীয় বাষ্প এবং  $CuSO_4 \cdot H_2O +$  জলীয় বাষ্প। AOY দ্বারা সীমাবদ্ধ মধ্যবর্তী অঞ্চলের চাপ ও উষ্ণতায় স্থায়ী হয় অনার্দ্র  $CuSO_4$  ও জলীয় বাষ্প।



চিত্র ৫.১৭

### 5.10 ত্রিঅবয়ব সিস্টেম (three component system) :

ত্রিঅবয়ব বা টার্নারী সিস্টেমে তিনটি অবয়ব মিলেমিশে যদি সর্বাপেক্ষা কম যে দশা সংখ্যা অর্থাৎ একমাত্র দশার সৃষ্টি করে, তবে এই সিস্টেমের সর্বাধিক স্বাভাবিক হতে পারে  $F=3-P+2=3-1+2=4$  সুতরাং এরূপ সিস্টেমকে সুনির্দিষ্টভাবে চিহ্নিত করতে চারটি চলরাশি যথা উষ্ণতা সমগ্র চাপ এবং সিস্টেমকে যেকোন দুটি অবয়বের গাঢ় বলা প্রয়োজন। তাই সিস্টেমের সাম্যাবস্থার লেখচিত্রকে সহজে আঁকতে ও বুঝতে এক্ষেত্রে সাধারণত সিস্টেমটিকে ঘনীভূত অবস্থায় নেওয়া হয় - অর্থাৎ নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বাষ্পীয় অবস্থাকে তুচ্ছ ধরা হয়। এইভাবে চাপ ও উষ্ণতা এই দুটি চলরাশিকে নির্দিষ্ট করে দুটি অবয়বের দুটি গাঢ়ের পরিবর্তনের ভিত্তিতে একটি সমতল লেখচিত্রের সাহায্যে এরূপ সাম্যাবস্থাকে বোঝান হয়। যদিও আয়তক্ষেত্রাকার বা সমস্ত কোঅর্ডিনেট অক্ষের সাহায্যে এরূপ সিস্টেম বোঝান যায় এবং কোন কোন ক্ষেত্রে বোঝানও হয়, তবে ত্রিঅবয়ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে গিবস, স্টোকস ও রজেনবুমের প্রস্তাবমত সাধারণত ত্রিকোণচিত্রই ব্যবহার করা হয়। এরূপ সিস্টেমের উদাহরণ হল তিনটি তরলের মিশ্রণ, টার্নারী ধাতুমিশ্র (ternary alloy) মাইক্রোইমালশান ইত্যাদি।

#### ত্রিভুজাকার দশাচিত্র (Triangular Phase diagram)

এরূপ সিস্টেম তিনটি অবয়ব (A, B, ও C) এর মিশ্রণ হওয়ায়, অবয়ব তিনটির মোল ভগ্নাংশ (x) এর যোগফল এক। অর্থাৎ  $x_A + x_B + x_C = 1$  সুতরাং এখানে এমন একটি লেখচিত্র দরকার যেখানে



আপনা আপনি ভাবে উপরোক্ত শর্ত প্রযোজ্য হবে। সমবাহু ত্রিভুজে সেই ধর্ম বর্তমান। তাই ত্রিঅবয়ব সিস্টেমের ক্ষেত্রে সমবাহু ত্রিভুজের ধর্মের উপর নির্ভর করেই ত্রিভুজাকার দশাচিত্র আঁকা হয়। এখন প্রাথমিক জ্যামিতির প্রতিপাদ্য বিষয় হিসাবে দেখান যায় যে সমবাহু ত্রিভুজের ভেতরের কোন বিন্দুর বাহুগুলি থেকে তাদের সমান্তরালভাবে আঁকা তিনটি দূরত্বের যোগফল সমবাহু ত্রিভুজটির যে কোন একটি বাহুর সমান। কাজেই সমবাহু ত্রিভুজের একটি বাহুর দৈর্ঘ্য এক ধরে তিনটি অবয়বের মোল ভগ্নাংশকে যদি ঐ তিনটি দূরত্বের দ্বারা প্রকাশ করা হয়, তবে সিস্টেমের যে কোন নির্দিষ্ট সংযুক্তিকে ত্রিভুজের ভেতরের কেবলমাত্র একটি বিন্দু দ্বারা প্রকাশ করা সম্ভব। উদাহরণস্বরূপ চিত্র 5-তে, সমবাহু ত্রিভুজটির তিনটি শীর্ষ বা কৌণিক বিন্দু A, B ও C যথাক্রমে বিস্তৃত অর্থাৎ 100 মোল % A, B ও C পদার্থকে নির্দেশ করে। ত্রিভুজটির প্রত্যেকটি বাহু বাইনারি মিশ্রণে এক একটি অবয়বের গাঢ়ত্বকে নির্দেশ করে অর্থাৎ দুটি অবয়বের তুলনামূলক পরিমাণ নির্দেশ করে। সেখানে তৃতীয় অবয়বের পরিমাণ শূন্য। যেমন A B রেখায় C এর মোল ভগ্নাংশ শূন্য। A ও B বিন্দু ছাড়া এই সরলরেখার অন্যান্য বিন্দুগুলি বিভিন্ন সংযুক্তির AB বাইনারি মিশ্রণকে নির্দেশ করে। চিত্রে ABর সমান্তরাল অন্যান্য সরলরেখা C এর বিভিন্ন নির্দিষ্ট মোল ভগ্নাংশে A ও B এর বিভিন্ন সংযুক্তিকে নির্দেশ করে। যেমন মিশ্রণে 60% C পাওয়া যাবে সমান্তরাল রেখা xx' বরাবর। ত্রিভুজের অন্য দুটি বাহু অর্থাৎ BC ও AC এর বিভিন্ন বিন্দু এইভাবে যথাক্রমে A ও B এর অনুপস্থিতে B ও C এবং A ও C এর বিভিন্ন সংযুক্তিকে বোঝান হয়। ত্রিভুজের মধ্যের যে কোন বিন্দু (ধরা যাক P) -তে সিস্টেমের সংযুক্তি বার করতে গেল ঐ বিন্দু থেকে ত্রিভুজের তিনটি বাহু পর্যন্ত CA, CB ও BC এর সমান্তরালভাবে তিনটি রেখা টানা প্রয়োজন। এগুলি হল যথাক্রমে  $x_B = Pb$ ,  $x_C = Pc$  ও  $x_A = Pa$ । সুতরাং এই তিনটি রেখা Pa, Pb ও Pc P বিন্দুতে সিস্টেমের সংযুক্তি নির্দেশ করে। সংযুক্তি নির্দেশনের সুবিধার জন্য সমবাহু ত্রিভুজটির প্রত্যেক বাহুকে দশ বা অন্য কোন সমাংশে বিভক্ত করা হয় এবং বিপরীত বাহু পর্যন্ত তিনটি বাহুর সমান্তরাল সরলরেখার ধারবাহিক শ্রেণী টানা হয়।

ত্রিভুজের শীর্ষবিন্দু (apex) A থেকে বিপরীত বাহু পর্যন্ত একটা সরলরেখা টানলে ত্রিভুজাকার দশাচিত্রের একটি উল্লেখযোগ্য ধর্ম বোঝা যায়। ঐ রেখার যে কোন বিন্দু এমন একটি সংযুক্তিকে নির্দেশ করে, যাতে A এর কাছাকাছি গেলে ক্রমশ A এর পরিমাণ অর্থাৎ মোল ভগ্নাংশ বাড়ছে। কিন্তু ঐ রেখার প্রতিটি বিন্দুতে B ও C এর মোলভগ্নাংশের অনুপাত একই থাকছে (অর্থাৎ  $x_B' / x_C' = x_B'' / x_C''$ )। এই ধর্ম সমবাহু ত্রিভুজের গুণ অনুযায়ী ঘটে থাকে। সুতরাং আমরা যদি BC বাইনারি মিশ্রণে ক্রমশ A যোগ করে সিস্টেমের সংযুক্তি জানতে চাই, তাহলে আমাদের ত্রিভুজের কৌণিক বিন্দু থেকে A থেকে BC এর উপর পারমিতিক নির্দিষ্ট সংযুক্তির বিন্দু পর্যন্ত একটি সরলরেখা টানা প্রয়োজন। A এর সংযোগে প্রাপ্ত যে কোন সংযুক্তির টার্নারী সিস্টেমকে তখন ঐ সরলরেখার কোন বিন্দু থেকে পাওয়া যাবে।

## 5.11 সারাংশ

দ্বিঅবয়বী সিস্টেমে একটি দশা থাকলে  $F=3$  হয়। এই সিস্টেমকে দু'ভাগে ভাগ করা যায় — 1. ঘনীভূত সিস্টেম 2. অঘনীভূত সিস্টেম। কঠিন-তরল সমন্বয়ে গঠিত সিস্টেম প্রথম শ্রেণীর। সাম্যাবস্থায় বাষ্প থাকলে সিস্টেম দ্বিতীয় ধরনের হয়।

দ্বিঅবয়বী সিস্টেমে শীতলীকরণ লেখ-র সাহায্যে কঠিন-তরল সাম্যাবস্থার বিশ্লেষণ করা হয়।

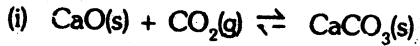
কঠিন দশায় অমিশ্রণযোগ্য কিন্তু তরল দশায় সম্পূর্ণ বা আংশিক মিশ্রণযোগ্য অবয়বদ্বয়ের সিস্টেমে অবয়বদ্বয় কোন দশাতেই নিজেদের মধ্যে কোন যৌগ গঠন করে না। কাজেই এই ধরনের সিস্টেমে গ্যাসীয় দশার কথা বাদ দিলে তিনটি দশা (দু'টি কঠিন ও একটি মিশ্র তরল) একত্রে থাকতে পারে। কাজেই  $P=3$ ,  $C=2$ ,  $F=0$ । বিসমাথ, ক্যাডমিয়াম বা অ্যান্টিমনি, দস্তা এই ধরনের সিস্টেম তৈরি করে। সিস্টেমে তরল দশার উপস্থিতি জ্ঞাপক উষ্ণতাকে ইউটেকটিক উষ্ণতা বলে।

কঠিন তরল বাইনারি সিস্টেমের কয়েকটির ক্ষেত্রে অবয়বদুটি অসম হিমাঙ্ক বিশিষ্ট সম্পূর্ণ-মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ তৈরি করে।

আরেক প্রকার সিস্টেম আছে যাতে অবয়বদ্বয় কঠিন দশায় নতুন যৌগ উৎপন্ন করে। এদের মধ্যে আবার কোন কোন ক্ষেত্রে যথার্থ গলনাঙ্ক থাকে (যেমন Sn-Mg সিস্টেম), আবার কোন কোন ক্ষেত্রে গলনাঙ্ক (যেমন NaCl-H<sub>2</sub>O সিস্টেম)। আরেকটি তৃতীয় ধরনের সিস্টেম আছে যেখানে তরল ও কঠিন উভয় দশাতেই দ্রবণের ধারাবাহিকতা সৃষ্টি হয়।

আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ বিশিষ্ট দ্বিঅবয়ব বা বাইনারি সিস্টেম এর মধ্যে পড়ে আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণের ইউটেকটিক সিস্টেম ও আংশিক মিশ্রণ যোগ্য কঠিন দ্রবণের পেরিটেকটিক সিস্টেম। কঠিন দশায় সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য এবং পরস্পরের মধ্যে যৌগ উৎপন্নকারী অবয়বদ্বয়ের এমন কিছু সিস্টেম আছে যেখানে নানা ধরনের সমন্বয় লক্ষ্য করা যায়।

কঠিন-গ্যাস সাম্যাবস্থায় দশ নিয়মের প্রয়োগ করা যায় যেসব সিস্টেমে তাদের মধ্যে উল্লেখ করা যায় :



এক্ষেত্রে  $C=2$ ,  $P=3$ ,  $F=1$  এবং

(ii)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -এর ধারাবাহিক নিরূপন।

ত্রিঅবয়ব সিস্টেমে তিনটি অবয়ব মিলেমিশে যদি একমাত্র দশা সৃষ্টি করে। তবে এই সিস্টেমের সর্বাধিক স্নাত্ত মাত্রা হবে 4। ত্রিভুজাকার দশাটিতে অবয়ব তিনটির যোগ ভাঙ্গাংশের যোগফল 1।

---

## 5.12 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

---

1. দ্বি-অবয়বী ঘনীভূত সিস্টেমের শ্রেণীবিভাগ করুন।
2. সরল ইউটেকটিক সিস্টেম কাকে বলে? উদাহরণসহ এর প্রকৃতি ব্যাখ্যা করুন। ইউটেকটিক তাপমাত্রা কী?
3. কখন অবয়বদ্বয় তাদের তরল দ্রবণ থেকে কঠিন যৌগ উৎপন্ন করে তা দশচিত্র ও উদাহরণ সহ ব্যাখ্যা কর।
4. যথাযথ ও অযথাযথ গলনাঙ্ক বিশিষ্ট যৌগ কাকে বলে?
5. কখন তরল দ্রবণ থেকে সম্পূর্ণ মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায় — ব্যাখ্যা করে বলুন।
6. কখন তরল দ্রবণ থেকে আংশিক মিশ্রণযোগ্য কঠিন দ্রবণ পাওয়া যায় — দশা নিয়মের আলোকে ব্যাখ্যা করুন।
7. দ্বিঅবয়বী কঠিন-গ্যাস সিস্টেম সম্বন্ধে ধারণা দিন।
8.  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  সিস্টেমের দশচিত্র আঁকুন ও ব্যাখ্যা করুন।
9. হিমাঙ্ক মিশ্রণ কী? এগুলি কীভাবে কাজ করে?

---

## 5.13 উত্তরমালা

---

1. 5.3.3 অংশ দেখুন।
2. 5.4 অংশ দেখুন।
3. 5.6 অংশ দেখুন।
4. 5.5.1 ও 5.5.2 অংশ দেখুন।
5. 5.4.1 অংশ দেখুন।
6. 5.4.2 অংশ দেখুন।
7. 5.9.1 অংশ দেখুন।
8. 5.5.3 অংশ দেখুন।
9. 5.5.4 অংশ দেখুন।

---

## 5.14 অতিরিক্ত সাহায্যকারী পুস্তকসমূহ

---

1. Physical Chemistry — P.C. Rakshit
2. - Do - — Castellan
3. - Do - — Atkins
4. Thermodynamics — P.C. Rakshit
5. Thermodynamics — Rastogi

---

## একক 6 □ রাসায়নিক সাম্য (Chemical Equilibrium)

---

- 6.1 : পড়াবনা ও উদ্দেশ্য
- 6.2 : বিক্রিয়ার উভমুখীনতা ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থা
- 6.3 : ভরক্রিয়ার সূত্র ও রাসায়নিক সাম্য
- 6.4 : সাম্যশ্রবক ও বিভিন্ন রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যশ্রবক নির্ণয়
- 6.5 : রাসায়নিক সাম্যাবস্থা ও তাপগতীয় আলোচনা — সাম্যশ্রবকের তাপগতীয় উপপাদন
- 6.6 : সারাংশ
- 6.7 : প্রান্তিক প্রশ্নাবলি
- 6.8 : উত্তরমালা

---

## 6.1 : প্রস্তাবনা

---

রাসায়নিক বিক্রিয়ার একেবারে গোড়ার কথা হ'ল রাসায়নিক বিক্রিয়াটি আদৌ সম্পন্ন হবে কিনা - বিক্রিয়াটি সম্পন্ন হলে কত দ্রুত অথবা কত ধীরে সম্পন্ন হবে এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থ কী পরিমাণ উৎপন্ন হবে এই তিনটি মৌল প্রশ্নকে কেন্দ্র করেই রসায়ন বিজ্ঞানীরা রাসায়নিক বিক্রিয়ার চর্চা করেছেন। প্রথম দুটি প্রশ্নে উত্তর পাওয়া যায় তাপগতিতত্ত্ব ও রাসায়নিক গতিতত্ত্ব থেকে। আর, তৃতীয় প্রশ্নটির, অর্থাৎ একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় কত পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয়, উত্তর খুঁজতে গিয়ে রসায়ন বিজ্ঞানীরা বিক্রিয়ার উভমুখীনত সম্পর্কে নিশ্চিত হন।

গোড়ার দিকে রাসায়নিক বিক্রিয়াকে ব্যাখ্যা করতে গিয়ে রসায়ন বিজ্ঞানীরা রাসায়নিক সংযোগ প্রবণতা কথা বলেন। এই মত অনুযায়ী যে সমস্ত পরমাণুর সংযোগ প্রবণতা অপর একটি পরমাণুর সঙ্গে বেশি, সেই পরমাণুকে যৌগ থেকে প্রতিস্থাপন করা প্রথম পরমাণুটির পক্ষে সম্ভবপর।

পরবর্তীকালে দেখা যায় পদার্থের পরিমাণের উপর নির্ভর করে, বিক্রিয়াটি কোন্ দিকে সম্পন্ন হবে রাসায়নিক সংযোগ প্রবণতার ধারণার পরিবর্তে পদার্থের ভরের পরিমাণ বেশি গুরুত্ব পেতে থাকে। বিক্রিয়া: উভমুখীনতা পদার্থের পরিমাণের উপর নির্ভর করে নির্ণয় করা যায়। পদার্থের সক্রিয় ভর রাসায়নিক সংযোগ প্রবণতার চেয়ে রাসায়নিক সাম্যাবস্থার চর্চায় অধিক গুরুত্ব দাবী করে।

সাম্যপ্রবকের মান নির্ণয় করা গেলে সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ নির্ণয় করা যায় তাপগতিতত্ত্বের সাহায্যে সাম্যপ্রবকের মান নির্ণয় করা সম্ভব। রসায়নে সবচেয়ে গুরুত্বপূর্ণ ও সার্বজনীন সমীকরণ - সাম্যপ্রবকের উষ্ণতা নির্ভরশীলতা বা ভ্যান্ট হফের সমীকরণ যা কার্যত সমস্ত রাসায়নিক প্রক্রিয়াকে ব্যাখ্যা করতে সক্ষম।

---

### উদ্দেশ্য :—

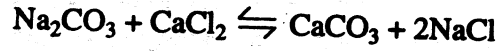
---

এই এককটি পাঠ করার উদ্দেশ্য হ'ল

- বিক্রিয়ার উভমুখীনতা,
- সক্রিয় ভরের সূত্র,
- রাসায়নিক সাম্যাবস্থা,
- সাম্যপ্রবক ও সাম্যপ্রবকের উষ্ণতা নির্ভরশীলতা সম্পর্কে সঠিক ধারণা অর্জন করা।

## 6.2 বিক্রিয়ার উভমুখীনতা ও রাসায়নিক সাম্যাবস্থা :

প্রায় সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়াতেই দেখা যায় যে বিক্রিয়ক থেকে বিশেষ পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হ'লে বিপরীতমুখী বিক্রিয়া সম্পন্ন হ'তে থাকে। ঈজিপ্টের হুদের পাড়ে সোডিয়াম কার্বনেটের অধঃক্ষেপ পড়ে থাকতে দেখে বার্থেলো বললেন যদিও সোডিয়াম কার্বনেট ও ক্যালসিয়াম ক্লোরাইডের দ্রবণের বিক্রিয়ার ক্যালসিয়াম কার্বনেট অধঃক্ষিপ্ত হয় তাও অতিরিক্ত পরিমাণ সোডিয়াম ক্লোরাইডের উপস্থিতিতে ক্যালসিয়াম কার্বনেট দ্রবীভূত হয়ে সোডিয়াম কার্বনেট এবং ক্যালসিয়াম ক্লোরাইড উৎপন্ন করে। অর্থাৎ, বিপরীতমুখী বিক্রিয়াটি সম্পন্ন হয়। অতএব, এই বিক্রিয়াটি উভমুখী। বিক্রিয়াটি সমীকরণের আকারে প্রকাশ করলে :



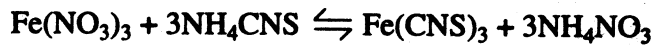
বিক্রিয়ার উভমুখীনতাই রাসায়নিক সংযোগ প্রবণতার (Chemical affinity) তত্ত্বকে খারিজ করে। কারণ, যদি কোন পরমাণুর সংযোগ প্রবণতা অপর একটি পরমাণুর প্রতি বেশি হয় তাহ'লে বিপরীত বিক্রিয়ার সম্ভাবনা থাকে না।

রাসায়নিক বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ক থেকে যত বেশি পরিমাণ বিক্রিয়াজাত পদার্থ উৎপন্ন হয় ততই বিক্রিয়াজাত পদার্থ থেকে বিক্রিয়ক উৎপন্ন হওয়ার প্রবণতা বাড়তে থাকে। যখন দু' দিকের বিক্রিয়ার হার সমান হয় তখন তাকে রাসায়নিক সাম্যাবস্থা বলা হয়।

একটি পরীক্ষনলে বেরিয়াম ক্লোরাইডের দ্রবণের সঙ্গে সোডিয়াম সালফেটের দ্রবণ মেশালে বেরিয়াম সালফেটের অধঃক্ষেপ পাওয়া যায়। আবার, অতিরিক্ত সোডিয়াম ক্লোরাইডের উপস্থিতিতে বেরিয়াম সালফেটের অধঃক্ষেপ আংশিক দ্রবীভূত হয় বেরিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণে। সমীকরণটি :



আবার, ফেরিক নাইট্রেট দ্রবণে এমোনিয়াম থায়োসায়ানেট দ্রবণে লাল রং-এর ফেরিক থায়োসায়ানেটের দ্রবণ পাওয়া যায়। এই দ্রবণে এমোনিয়াম নাইট্রেট অতিরিক্ত পরিমাণে মেশালে লাল রং ফিকে হয়ে যায়। রং-এর এই পরিবর্তন বিক্রিয়ার উভমুখীনতাই প্রতিষ্ঠা করে।

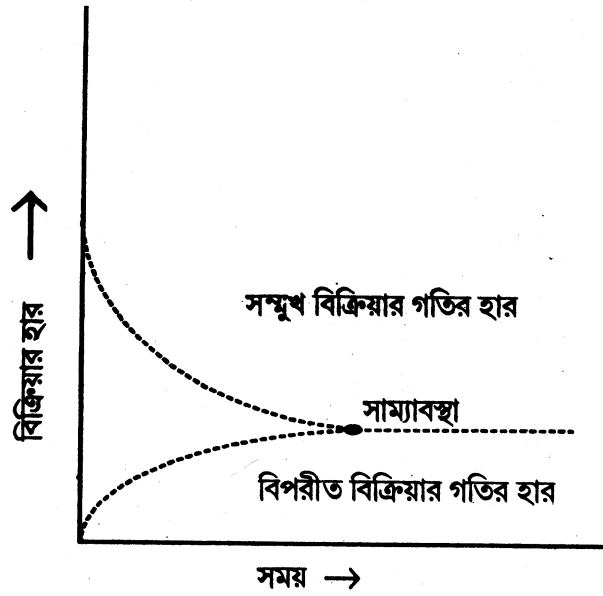


রাসায়নিক বিক্রিয়ার উভমুখীনতার প্রত্যক্ষ প্রমাণের দ্বারাই সংযোগ প্রবণতার পুরনো তত্ত্ব বাতিল হয়ে যায়।

প্রায় সমস্ত রাসায়নিক বিক্রিয়া উভমুখী হলেও ধাতব একসাইড গঠনের বিক্রিয়া অনেকাংশেই একমুখী। যদিও মার্কানী, সিলভার প্রভৃতি ধাতুর অক্সাইড তাপপ্রদানে বিভাজিত হয়।

### 6.3 : রাসায়নিক সাম্যাবস্থা ও ভরক্রিয়ার সূত্র :

বিক্রিয়ার উভমুখীনতা বিক্রিয়ক ও বিক্রিয়াজাত দ্রব্যের ভরের উপর নির্ভরশীল। বিক্রিয়ার এই ভর নির্ভরশীলতা থেকে গুণ্ডবার্গ এবং ওয়াজ ভর-ক্রিয়ার সূত্র উপস্থাপিত করেন। এই ভর-ক্রিয়ার সূত্র অনুযায়ী, “যে কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ার গতির হার বিক্রিয়কের সক্রিয় ভরের সঙ্গে সমানুপাতিক”। সক্রিয় ভর বলতে আমরা একক আয়তনে ভর বুঝে থাকি।



চিত্র : 6.1

ধরা যাক, একটি রাসায়নিক সাম্যাবস্থা



রাসায়নিক বিক্রিয়ার অগ্রগতির হার বিক্রিয়াজাত পদার্থের ভর বৃদ্ধির সঙ্গে সঙ্গে কমেতে থাকে। সম্মুখ বিক্রিয়ার গতির হার যেমন কমে যায়, সেভাবেই বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার গতির হার বেড়ে যায়। শেষ পর্যন্ত এই দুই বিক্রিয়ার গতির হার সমান হলে সাম্যাবস্থা অর্জন করে।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থাকে এই কারণে ‘সচল সাম্যাবস্থা’ বলা হয়। ভৌত সাম্যাবস্থার সঙ্গে রাসায়নিক সাম্যাবস্থার তফাৎ হ’ল ভৌত সাম্যাবস্থা একটি ‘স্থির সাম্যাবস্থা’। ভৌত সাম্যাবস্থায় কোন অসম বল কাজ করে না, রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় কোন অসম মুক্ত শক্তি থাকে না।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার জটিলতার কারণ হ’ল সাম্যাবস্থার সচলতা।

এখন ভর-ক্রিয়ার সূত্র অনুযায়ী, সম্মুখ বিক্রিয়ার গতির হার,

$$v_f \propto [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$v_f = k_f [A]^\alpha [B]^\beta$$

[A] এবং [B] হ'ল একক আয়তনে যথাক্রমে A এবং B-এর ভর।

আবার ভর-ক্রিয়ার সূত্র অনুযায়ী, বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার গতির হার

$$v_b \propto [C]^\gamma [D]^\delta$$

$$v_b = k_b [C]^\gamma [D]^\delta$$

[C] এবং [D] হ'ল একক আয়তনে যথাক্রমে C এবং D এর ভর।

সম্মুখ বিক্রিয়ার গতির হার যখন বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার গতির হারের সমান হয় তখন রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়।

অর্থাৎ, রাসায়নিক সাম্যাবস্থায়,

$$v_f = v_b$$

$$\text{অতএব, } K_f [A]^\alpha [B]^\beta = k_b [C]^\gamma [D]^\delta$$

$$\frac{k_f}{k_b} = K = \left( \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta} \right)_{eq}$$

[A], [B], [C] এবং [D] হ'ল যথাক্রমে A, B, C এবং D-এর সক্রিয়তা। সক্রিয়তাকে অংশ-চাপ, গাঢ়ত্ব এবং অণু ভগ্নাংশে প্রকাশ করা যায়।

সক্রিয়তাকে অংশ-চাপে প্রকাশ করলে সাম্যপ্রবন্ধকে অংশ-চাপ সাম্যপ্রবন্ধ বলা হয়, এবং প্রকাশ করা যায় নিম্নলিখিত সমীকরণের সাহায্যে,

$$K_p = \left( \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta} \right)_{eq}$$

(6.3.1)



সাধারণত গ্যাসীয় বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে অংশ-চাপ সাম্যশ্রবক গণনা করা হয়।

সক্রিয়তাকে গাঢ়ত্বে প্রকাশ করলে গাঢ়ত্ব সাম্যশ্রবক পাওয়া যায় :

$$K_c = \left( \frac{C_c^\gamma C_D^\delta}{C_A^\alpha C_B^\beta} \right)_{eq} \quad (6.3.2)$$

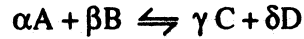
সক্রিয়তাকে অণু-ভগ্নাংশে প্রকাশ করলে অণু-ভগ্নাংশ সাম্যশ্রবক পাওয়া যায় :

$$K_x = \left( \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} \right)_{eq} \quad (6.3.3)$$

অংশ-চাপ সাম্যশ্রবক,  $K_p$ , গাঢ়ত্ব সাম্যশ্রবক,  $K_c$  এবং অণু-ভগ্নাংশ সাম্যশ্রবকের মধ্যে আন্তঃ সম্পর্ক নির্ণয় করা যায়।

$K_p$ ,  $K_c$  এবং  $K_x$  - এর মধ্যে আন্তঃ সম্পর্ক :

রাসায়নিক বিক্রিয়া ,



অংশ-চাপ সাম্যশ্রবক

$$K_p = \left( \frac{P_c^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} \right)_{eq}$$

বিক্রিয়ক এবং বিক্রিয়াজাত পদার্থ গ্যাসীয় হ'লে অংশ-চাপ সাম্যশ্রবককে গাঢ়ত্ব সাম্যশ্রবকে পরিণত করা যায়।

গ্যাসীয় পদার্থ আদর্শ গ্যাসের সমীকরণ মেনে চলে ধরে নিলে, অংশ-চাপ,  $P_2 = C_2 RT$

$$K_p = \left( \frac{C_c^\gamma C_D^\delta}{C_A^\alpha C_B^\beta} \right)_{eq} \times (RT)^{(\gamma+\delta)-(\alpha+\beta)} \quad (6.3.4)$$

$$K_p = K_c \times (RT)^{\Delta v}$$

যেখানে,  $\Delta v = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$ ।

অণু-ভগ্নাংশ সাম্যশ্রবকের সঙ্গে অংশ-চাপ সাম্যশ্রবকের সম্পর্ক নির্ণয় করা যায় নিম্নলিখিত উপায়ে।

অংশ চাপের সঙ্গে মোট চাপের সম্পর্ক হ'ল :  $p_i = x_i P$

অংশ-চাপ সাম্যশ্রবক

$$K_p = \left( \frac{P_C^\gamma \times P_D^\delta}{P_A^\alpha \times P_B^\beta} \right)_{\text{eq.}}$$

$$K_p = \left( \frac{x_C^\gamma \times x_D^\delta}{x_A^\alpha \times x_B^\beta} \right)_{\text{eq.}} (P)^{(\gamma+\delta)-(\alpha+\beta)}$$

$$K_p = K_x \times P^{\Delta v} \quad (6.3.5)$$

গাঢ়ত্ব-সাম্যগ্রন্থক ও অণু-ভগ্নাংশ সাম্যগ্রন্থকের সঙ্গে সম্পর্ক আমরা 6.3.4 এবং 6.3.5 থেকে পাই :

$$K_c \times (RT)^{\Delta v} = K_x \times (P)^{\Delta v}$$

$$K_c = K_x \left( \frac{P}{RT} \right)^{\Delta v} \quad (6.3.6)$$

কয়েকটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা নীচের তালিকায় দেওয়া হ'ল :

তালিকা — 1

রাসায়নিক বিক্রিয়া	উষ্ণতা	$K_p$	$K_c$	$K_x$
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	298K	$1.19 \times 10^{40}$	$5.89 \times 10^{40}$	$1.19 \times 10^{40}$
$\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	298K	$8.5 \times 10^{-46}$	$1.72 \times 10^{-46}$	$8.5 \times 10^{-46}$
$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$	457.6K	$4.838 \times 10^1$	$4.838 \times 10^1$	$4.838 \times 10^1$
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	298K	$1.419 \times 10^{-1}$	$5.8 \times 10^{-2}$	$1.419 \times 10^{-1}$
$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$	100K	3.56	$2.92 \times 10^2$	3.56
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	723K	$0.526 \times 10^{-4}$	$1.849 \times 10^{-1}$	0.526
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{b}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ $\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{b})$	298K		16.5	

উপরের तालिका থেকে দেখা যাচ্ছে সাম্যধ্রুবকের মান বিস্তৃতি ব্যাপক। জলীয় বাষ্পের গঠনজনিত সাম্যধ্রুবকের মান  $1.19 \times 10^{40}$  এবং কার্বনডাইঅক্সাইডের বিয়োজন বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের মান  $8.5 \times 10^{-46}$ । বিক্রিয়া সাম্যধ্রুবকের মান খুব বেশি হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ অনেক বেশি হবে। আবার, বিক্রিয়া সাম্যধ্রুবকের মান খুব কম হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণও খুব কম হবে। বিক্রিয়া সাম্যধ্রুবক,  $K < 1$  হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ কম হবে আবার  $K > 1$  হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বেশি হবে।

বিক্রিয়া সাম্যাবস্থায় না থাকলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ ও বিক্রিয়কের মোলার গাঢ়ত্বের অনুপাতকে বিক্রিয়া ভাজক (reaction quotient)  $Q$  বলা হয়। যদি  $Q > K$  হয় তাহলে বিক্রিয়াটি বিক্রিয়কের দিকে অগ্রসর হবে। আর, যদি  $Q < K$  হয় তাহলে বিক্রিয়াটি বিক্রিয়াজাত পদার্থের দিকে অগ্রসর হবে। এখানে উল্লেখ্য যে, বিক্রিয়াটির গিবস মুক্ত শক্তির মোট পরিবর্তন।

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q_p}{K_p}$$

অর্থাৎ,  $\frac{Q_p}{K_p} < 1$  অথবা,  $Q_p < K_p$  হলে গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,  $\Delta G < 0$ । অর্থাৎ, বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত।

#### 6.4 সাম্যধ্রুবক নির্ণয় :

ভরক্রিয়ার সূত্র প্রয়োগ করে সাম্যধ্রুবক নির্ণয় করা যায়।

বোডেনস্টাইন 1899 সালে  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  বিক্রিয়াটির সাম্যধ্রুবক নিম্নলিখিত উপায়ে নির্ণয় করেন।  $444^\circ C$  উষ্ণতায় (সালফারের স্ফুটনাংক) বিভিন্ন অনুপাতে হাইড্রোজেন এবং আয়োডিন মিশিয়ে রুদ্ধনলে নিয়ে উত্তপ্ত করলেন। সাম্যাবস্থা প্রবর্তিত হয় এমন দীর্ঘ সময় ধরে রুদ্ধনলে রেখে হঠাৎ করে ঠান্ডা করলে শীতল সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়। আয়োডিন এবং হাইড্রোজেন আয়োডাইড কে পটাসিয়াম হাইড্রসালফেটে শোষিত করে প্রমাণ যায়োসালফেট দ্রবণের সাহায্যে মিশ্রণকে টাইট্রেট করলে, কতটা হাইড্রোজেন আয়োডিনের সঙ্গে বিক্রিয়া করেছে তা জানা যায়। অর্থাৎ, কতটা হাইড্রোজেন বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ না করে থেকে গেল তার পরিমাণও নির্ণয় করা যায়। অংশ-চাপ সাম্যধ্রুবকের মান থেকে প্রমাণিত হয় যে বিক্রিয়া উভমুখী এবং সাম্যাবস্থায় ভর-ক্রিয়ার সূত্র প্রযোজ্য।

বার্থেলো এবং প্যাঁ দ্য সেন্ট গিলস ১৮৬২ সালে ইথাইল এলকোহলের এস্টার বিক্রিয়ার

$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5$  সাম্যধ্রুবক নির্ণয় করেন নিম্নলিখিত উপায়ে :

এক মোল এসেটিক এসিড-এর সঙ্গে বিভিন্ন পরিমাণ ইথাইল এলকোহল একটি বদ্ধ নলে মিশিয়ে  $100^\circ C$  উষ্ণতায় উত্তপ্ত করে অতি দ্রুত শীতলীকরণ করলে সাম্যাবস্থায় উপনীত হয়। বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী এসিডের পরিমাণ নির্ণয় করা যায় যদি অবশিষ্ট এসিডের মাত্রা প্রমাণ দ্বারা প্রমাণিত করা যায়। বিক্রিয়ার গাঢ়ত্ব সাম্যধ্রুবকের প্রায় স্থির মান প্রমাণ করে যে, বিক্রিয়াটি উভমুখী এবং সাম্যাবস্থায় ভর-ক্রিয়ার সূত্র প্রযোজ্য।

## রাসায়নিক সাম্যাবস্থার বৈশিষ্ট্য :

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার তিনটি-বৈশিষ্ট্য লক্ষণীয় :

- (১) বিক্রিয়ার উভমুখীনতা,
- (২) সাম্যাবস্থায় স্থায়িত্ব এবং
- (৩) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা।

(১) বিক্রিয়ার উভমুখীনতা প্রমাণিত হয় যদি একটি বিক্রিয়ার সাম্যপ্রবকের মান বিপরীত বিক্রিয়াটির সাম্যপ্রবকের মানের অন্যান্যক হয়।

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$  এই বিক্রিয়াটির সম্মুখ বিক্রিয়ার সাম্যপ্রবকের মান এবং বিপরীত বিক্রিয়ার সাম্যপ্রবকের মান পরস্পর অন্যান্যক।

আবার,  $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COO C_2H_5 + H_2O$  বিক্রিয়াটির উভমুখীনতা একই ভাবে প্রমাণ করা যায়। সম্মুখ বিক্রিয়ার সাম্যপ্রবকের মান বিপরীত বিক্রিয়ার সাম্যপ্রবকের মানের অন্যান্যক।

(২) সাম্যাবস্থার স্থায়িত্ব :— বাইরের শর্তগুলি অপরিবর্তিত থাকলে প্রকৃত সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না। কিন্তু, অনেক রাসায়নিক সাম্যাবস্থাকে অর্ধস্থায়ী সাম্যাবস্থা বলা যেতে পারে। যেমন,  $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$  বিক্রিয়াটি সাধারণ উষ্ণতায় স্থায়ী কারণ, সাধারণ উষ্ণতায় ওজোনের বিভাজন খুবই কম। হাইড্রোজেন এবং অক্সিজেনের মিশ্রণকে আপাতদৃষ্টিতে স্থায়ী সাম্যাবস্থা বলে মনে হলেও প্রকৃত অর্থে এটি একটি অর্ধস্থায়ী সাম্যাবস্থা। অনুঘটকের উপস্থিতিতে মিশ্রণটি জল উৎপন্ন করে। এই কারণে এই মিশ্রণকে স্থায়ী সাম্যাবস্থা বলে না।

(৩) বিক্রিয়ার অসম্পূর্ণতা — কোন বিক্রিয়াই সম্পূর্ণরূপে সম্পন্ন হয় না। কোন বিক্রিয়া সম্পূর্ণরূপে সম্পন্ন হ'লে সেই বিক্রিয়ার সাম্যচাপ প্রবকের মান অসীম হয়। অতএব, বিক্রিয়াটির গিবস মুক্ত শক্তির মানও অসীম হবে। কারণ, গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের মান,

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

গিবস মুক্ত শক্তির মান যেহেতু অসীম হতে পারে না, সেই জন্যে বিক্রিয়াও সম্পূর্ণরূপে সম্পন্ন হয় না।

বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার গতিশীলতা — ইতিপূর্বে রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সচলতা আলোচিত হয়েছে। ভৌত সাম্যাবস্থার মত রাসায়নিক সাম্যাবস্থা স্থির নয়। রাসায়নিক সাম্যাবস্থার গতিশীলতা নিম্নলিখিত পরীক্ষা দ্বারা প্রমাণ করা যায়।  $Fe^{+1} / Fe^{+2}$  মিশ্রণে  $Fe^{+1}$  তেজস্ক্রিয় আইসোটোপ হ'লে, বিক্রিয়া চলাকালীন  $Fe^{+3}$  - এর

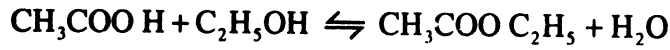
তেজস্ক্রিয়তা কমে যাবে, আর  $Fe^{+2}$ -এর তেজস্ক্রিয়তা বাড়বে। এর দ্বারা সাম্যাবস্থার সচলতা প্রমাণ করা যায়।  
বিক্রিয়াটির সমীকরণ :  $*Fe^{+3} + Fe^{+2} \rightleftharpoons *Fe^{+2} + Fe^{+3}$  বিক্রিয়া চলাকালীন  $[*Fe^{+3}]/[Fe^{+3}]$   
কমে যায় এবং  $[*Fe^{+2}]/[Fe^{+2}]$  বেড়ে যায় এবং স্থিতাবস্থা অর্জন করে। এই স্থিতাবস্থা অচল বা স্থির নয় —  
এই অবস্থাটি গতিশীল।

সাম্যাবস্থার এই গতিশীলতা তুলনা করা যায় সমবেগ সম্পন্ন দুটি ট্রেন যখন বিপরীত দিকে পরস্পরকে  
অতিক্রম করে তখন দুটি ট্রেনের যাত্রী অপর ট্রেনটিকে স্থির অবস্থায় দেখে, যদিও ট্রেন দুটি সচল।

সাম্যগ্ৰন্থক নির্ণয়ে ভর - ক্রিয়া সূত্রের প্রয়োগ :—

ইথাইল এলকোহলের এস্টারীকরণ প্রক্রিয়া :—

ইথাইল এলকোহলের এস্টারীকরণ একটি সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থা, যে সমীকরণটি নিচে দেওয়া হল -



প্রায়ত্তিক মোল	a	b		
সাম্যাবস্থায় „	(a-x)	(b-x)	x	x

আয়তন যদি 'v' হয়, তাহলে সাম্যাবস্থায় :

$$[CH_3COOH] = (a - x) / v \text{ moles per lit,}$$

$$[C_2H_5OH] = (b - x) / v \quad \text{„}$$

$$[CH_3COOC_2H_5] = x / v \quad \text{„}$$

$$[H_2O] = x / v \quad \text{„}$$

অতএব, সাম্যগ্ৰন্থক,

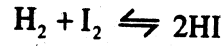
$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}$$

$$= \frac{x/v \times x/v}{(a-x)/v \times (b-x)/v}$$

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

সাম্যপ্রবন্ধক আয়তন নিরপেক্ষ হওয়ায়, সাম্যাবস্থায় আয়তনের উপর নির্ভরশীল নয়। বার্থেলো এবং সেন্ট গিলস্ 1862 সালে এই বিক্রিয়ার সাম্যপ্রবন্ধক নির্ণয় করেন। মোল অ্যাসেটিক অ্যাসিডের সঙ্গে বিভিন্ন পরিমাণ অ্যালকোহল রুদ্ধ নলে 100°C উষ্ণতায় উত্তপ্ত করলে সাম্যাবস্থায় এসটারের গাঢ়তা নির্ণয় করা হয়। দেখা যায় সাম্য - গাঢ়তা ভর-ক্রিয়ার সূত্র মেনে চলে।

সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থার একটি উদাহরণ হ'ল :



ধরা যাক, 'a' অণু হাইড্রোজেন এবং 'b' অণু আয়োডিন v আয়তন বিশিষ্ট পাত্রে উত্তপ্ত করা হ'ল এবং 2X অণু হাইড্রোআয়োডিক অ্যাসিড গঠিত হ'ল। অতএব, সাম্যাবস্থায় H<sub>2</sub> এবং I<sub>2</sub> এর যথাক্রমে (a-x) এবং (b-x) অণু বর্তমান।

অতএব,

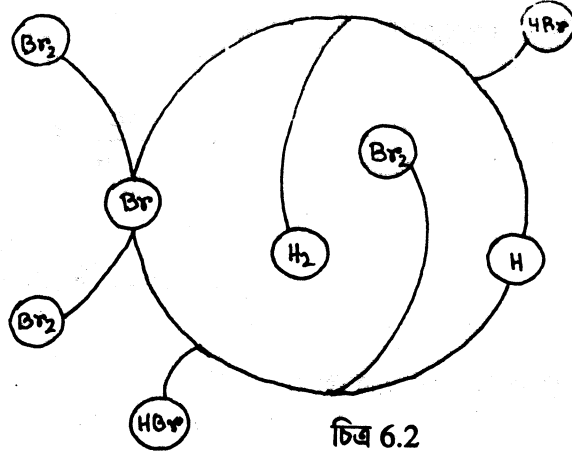
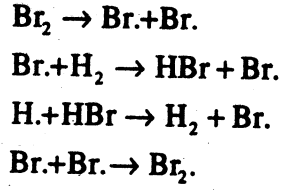
$$K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$K_p = K_c = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$

$\Delta n = 0$  হওয়ায় সাম্যাবস্থায়  $K_p = K_c$ , অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াটি p অথবা v এর উপর নির্ভরশীল নয়।

H<sub>2</sub> এবং Cl<sub>2</sub> -এর সদৃশ বিক্রিয়া মুক্ত-র্যাডিকাল উৎপন্ন করা হয় বলে  $K_p/K_c$  -র মান অনেক জটিল।

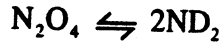
H<sub>2</sub> - এবং Br<sub>2</sub> -র বিক্রিয়াতেও মুক্ত-র্যাডিকাল উৎপন্ন হয়। এক্ষেত্রেও HBr -এর গঠনের হার থেকে সাম্যপ্রবন্ধকের মানের জটিলতা বোঝা যায়। এই বিক্রিয়ার ধাপগুলি যথাক্রমে



চিত্র 6.2

উপরের চিত্রে 6.2 শৃংখলা বিক্রিয়া বোঝানোর চেষ্টা করা হয়েছে।

তাপীয় বিয়োজন :— যে সমস্ত বিক্রিয়ার বিয়োজন মাত্রা উষ্ণতার সঙ্গে অত্যন্ত নির্ভরশীল সেই সমস্ত বিক্রিয়াকে তাপীয় বিয়োজন বলা হয়। উদাহরণস্বরূপ,



যে কোন একটি বিক্রিয়া নিয়ে পরীক্ষা করা যাক :—



$$1 - \alpha \quad \alpha \quad \alpha$$

$\alpha =$  বিয়োজন মাত্রা,

তাহলে চাপ সাম্যসংবন্ধ,

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \times P$$

$$\text{বা, } \alpha = \left[ \frac{K_p}{K_p + P} \right]^{\frac{1}{2}}$$

অর্থাৎ, বিয়োজন মাত্রা, সাম্যসংবন্ধ থেকে নির্ণয় করা যায়। যদি  $P \gg K_p$  হয়, তাহলে  $\alpha = \sqrt{K_p / P}$ .

আবার,



$$1 - \alpha \quad 2\alpha$$

অর্থাৎ, চাপ সাম্যশ্রবক,

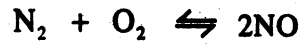
$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

অর্থাৎ, 
$$\alpha = \left[ K_p / (K_p + 4P) \right]^{\frac{1}{2}}$$

যদি  $P \gg K_p$  হয়, তাহলে  $\alpha = \sqrt{K_p / 4P}$ .

উদাহরণ : (1)  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$

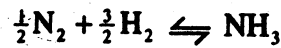
এবং  $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$  - সাম্যশ্রবক এবং সংযোজন মাত্রা নির্ণয় করুন।



$$(1-\alpha) \quad (1-\alpha) \quad 2\alpha \quad \alpha \text{ যদি সংযোজন মাত্রা হয়।}$$

অতএব, চাপ সাম্যশ্রবক,  $K_p = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$  এবং

সংযোজন মাত্রা,  $\alpha = (4 + \sqrt{K_p}) / (2 + \sqrt{K_p})$



$$\frac{1}{2}(1-\alpha) \quad \frac{3}{2}(1-\alpha) \quad \alpha$$

চাপ সাম্যশ্রবক,

$$K_p = \frac{\alpha/(2-\alpha)P}{\left[ \frac{1}{2}(1-\alpha)/(2-\alpha) \right]^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} \left[ \frac{3}{2}(1-\alpha)/(2-\alpha) \right]^{\frac{3}{2}} P}$$

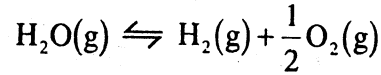


$$K_p = \frac{\alpha}{\frac{3\sqrt{3}}{2^2} / (2-\alpha)^{3P}}$$

$$K_p = \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{\alpha(2-\alpha)}{P}$$

আবার,  $\alpha = 1 \pm \sqrt{1 - 3\sqrt{3}/16K_p P}$

(2) 2300 K উষ্ণতায় এবং 1 এটম চাপে  $H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$  বিক্রিয়ার সাম্যশ্রবক,  $K = 2.08 \times 10^{-3}$ , বিয়োজন মাত্রা নির্ণয় করুন।



$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} = \frac{\left[ \alpha / (1 + \frac{1}{2}\alpha)^P \right] \left[ \frac{1}{2}\alpha \left( 1 + \frac{1}{2}\alpha \right)^P \right]^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha) / \left( 1 + \frac{1}{2}\alpha \right)^P}$$

যদি,  $\alpha \ll 1$ , তাহলে,  $\alpha^{\frac{3}{2}} = K / (0.5P)^{\frac{1}{2}}$

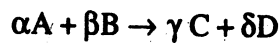
$$\alpha = 2.047 \times 10^{-2}$$

---

## 6.5 রাসায়নিক সাম্যাবস্থা ও তাপগতীয় আলোচনা :

---

ধরা যাক, নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়াটির



গিব্‌সের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন :

$$\Delta G = (\gamma\mu_C + \delta\mu_D) - (\alpha\mu_A + \beta\mu_B)$$

যেখানে,  $\mu_A, \mu_B, \mu_C$  এবং  $\mu_D$  A, B, C এবং D- এর রাসায়নিক, বিভব। A, B, C এবং D - এর রাসায়নিক বিভবকে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যায় :

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT\ln P_A$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT\ln P_B$$

$$\mu_C = \mu_C^0 + RT\ln P_C$$

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT\ln P_D$$

যেখানে  $\mu_A^0, \mu_B^0, \mu_C^0$  এবং  $\mu_D^0$  হ'ল A, B, C এবং D-এর প্রমাণ রাসায়নিক বিভব এবং  $P_A, P_B, P_C$  এবং  $P_D$  হ'ল A, B, C এবং D - এর অংশ-চাপ।

$$\text{তাহলে, } \Delta G = \gamma(\mu_C^0 + RT\ln P_C) + \delta(\mu_D^0 + RT\ln P_D) - [\alpha(\mu_A^0 + RT\ln P_A) + \beta(\mu_B^0 + RT\ln P_B)]$$

$$\text{অতএব, } \Delta G = [(\gamma\mu_C^0 + \delta\mu_D^0) - (\alpha\mu_A^0 + \beta\mu_B^0)] + RT\ln\left(\frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}\right)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln Q_p$$

$\Delta G^0$  হ'ল গিব্‌সের প্রমাণ মুক্তশক্তি ব্যবস্থার পরিবর্তনের মান।  $Q_p$  হ'ল যে কোন অবস্থায় চাপের অনুপাত। আবার, সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়াজাত পদার্থ- এবং বিক্রিয়কের মুক্ত শক্তির মান সমান।

$$\text{অতএব, } \Delta G^0 = -RT\ln K_p \quad \text{.....(6.5.1)}$$

$$\text{সাম্যাবস্থায়, } Q_p = K_p,$$

$$\text{অথবা, } \ln K_p = -\Delta G^0 / RT$$

স্থির চাপে উষ্ণতা সাপেক্ষে অবকলন করলে,

$$\left[ \frac{d \ln K_p}{dT} \right] = -\frac{1}{R} \left[ \frac{d(\Delta G^0 / T)}{dT} \right]_p$$

গিবস্ - হেন্মহোল্ডজের সমীকরণ থেকে আমরা জানি :  $\left[ \partial(\Delta G^0 / T) \partial T \right]_p = -\Delta H^0 / T^2$

$$\text{অতএব, } d \ln K_p / dT = +\Delta H^0 / RT^2 \quad \dots(6.5.2).$$

উষ্ণতার সঙ্গে সাম্যাবস্থার পরিবর্তনের এই সমীকরণকে ভ্যান্ট - হফের সমীকরণ বলা হয়।

ভ্যান্ট হফের সমীকরণকে সমাকলন করলে পাওয়া যায় :

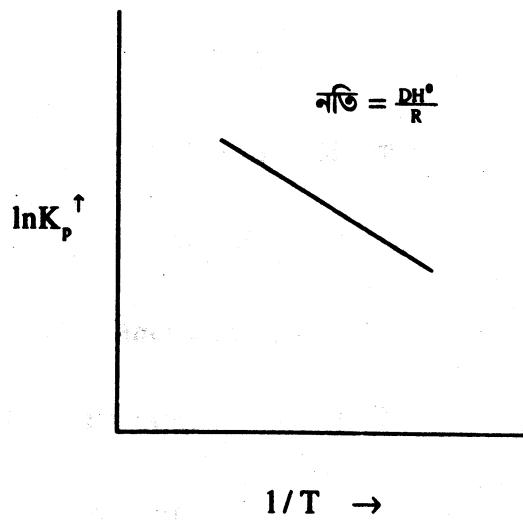
$$\ln K_{p_2} / K_{p_1} = -\Delta H^0 / R \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots(6.5.3).$$

$\ln K_p$  বনাম  $T^{-1}$  লেখচিত্রের সাহায্যে বিক্রিয়া জনিত এনথ্যালপি :

6.5.2 সমীকরণকে সমাকলন করলে নিম্নলিখিত সমীকরণ পাওয়া যায় :

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + C \quad 6.5.2 \text{ (ক)}$$

$\ln K_p$  বনাম  $\frac{1}{T}$  লেখচিত্রের নতি থেকে  $\Delta H^0$  মান নির্ণয় করা যায়।



চিত্র : 6.3

উষ্ণতার সঙ্গে সাম্যাবস্থার পরিমাণগত সম্পর্ক 6.4.2 এবং 6.4.3 এই দুটি সমীকরণের দ্বারা প্রকাশ করা যায়।

গিবসের মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p, \quad (6.5.4)$$

$$\text{অথবা, } \Delta G = RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln p^{\sum v}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum v \ln p$$

$$-\Delta G = RT \ln K_p - RT \sum v \ln p \quad (6.5.5)$$

$$-\Delta G = RT \ln K_c - RT \sum v \ln C \quad (6.5.6)$$

$$-\Delta G = RT \ln K_x - RT \sum v \ln x \quad (6.5.7)$$

6.4.5, 6.4.6 এবং 6.4.7 সমীকরণ তিনটিকে ভ্যান্ট হফের সমোষ্ণ বিক্রিয়ার সমীকরণ বলা হয়।

6.4.2 সমীকরণ থেকে আমরা পাই

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^0 / RT^2$$

$$\text{আবার, } K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$\ln K_p = \ln K_c + \Delta v \ln (RT)$$

$$\text{বা, } d \ln K_p / dT = d \ln K_c / dT + \Delta v / T.$$

$$\text{বা, } \Delta H / RT^2 = d \ln K_c / dT + \Delta v / T.$$

$$\text{বা, } d \ln K_c / dT = \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta v}{T}$$

$$\text{বা, } d \ln K_c / dT = \frac{\Delta H - \Delta v(RT)}{RT^2}$$

$$\text{বা, } d \ln K_c / dT = \frac{\Delta H - P\Delta V}{RT^2}$$

$$\text{বা, } d \ln K_c / dT = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad \dots(6.5.8)$$

সমাকলন করলে পাওয়া যায়,

$$\ln K_{c_2} / K_{c_1} = -\frac{\Delta U}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots(6.5.9.)$$

ভ্যান্ট হফের সমীকরণের প্রয়োগ ব্যাপক এবং বিস্তৃত। আয়নীয় সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রেও এই সমীকরণে প্রয়োগ স্বল্প - দ্রাব্য দ্রাবের গাঢ়ত্ব দ্রাব্যতা গুণফল নির্ণয়ে সাহায্য করে। তাপগতীয় দ্রাব্যতা গুণফল, সক্রিয়ত গুণক প্রভৃতি গুরুত্বপূর্ণ ধর্মাবলী নির্ণয় করা যায়।

রাসায়নিক বিক্রিয়ার গিব্‌সের মুক্ত শক্তির মোট পরিবর্তন,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_p$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \quad (6.5.10)$$

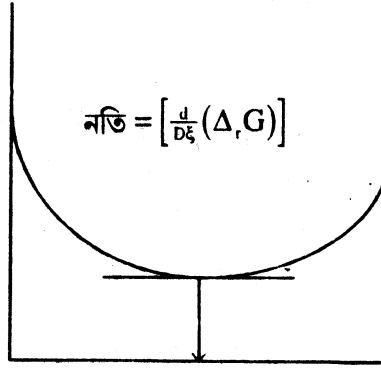
$$\Delta G = -RT \ln (Q_p / K_p) \quad (6.5.11)$$

$(Q_p / K_p) < 1$  বা,  $Q_p / K_p$  হয় তাহলে  $\Delta G$  র মান ঋণাত্মক হবে এবং বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে

সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ার গিব্‌স মুক্ত শক্তির মান সর্বনিম্ন। গিব্‌স মুক্ত শক্তির মানের সঙ্গে বিক্রিয়া মাত্রা লেখচিত্র আঁকলে নিম্নলিখিত লেখ পাওয়া যায়। সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়া গিব্‌স মুক্ত শক্তির মান থেকে সাম্য ধ্রুবকের মান পাওয়া যায়।

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \Delta_r G \uparrow$$

$$K_p = e^{-\Delta_r G^0 / RT} \quad 6.5.1 \text{ (ক)}$$



$\xi \rightarrow$

বিক্রিয়া মাত্রা

চিত্র : 6.4

উদাহরণ :

6.5.1. 298 K উষ্ণতায় 1 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  সাম্যাবস্থার বিয়োজন মাত্রা 1.201 হলে (i) K - এর, (ii)  $\Delta_r G$  - এর এবং (iii)  $\Delta G^0$  - এর মান গণনা করুন।



1 -  $\alpha$       2 $\alpha$        $\alpha$  = বিয়োজন মাত্রা,

$$\text{তাহলে, } p_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P$$

$$p_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P$$

$$\text{অতএব, } K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2 / (1+\alpha)^2 \times P^2}{(1-\alpha) / (1+\alpha) \times P}$$

$$= \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \times P$$

$$\alpha = 0.201, K_p = \frac{4 \times (0.201)^2}{1 - (0.201)^{2 \times 1}}$$

$$= \frac{4 \times 0.04}{96}$$

$$K_p = 0.167$$

(ii) সাম্যাবস্থায়  $\Delta_r G = 0$

(iii)  $\Delta G^0 = RT \ln K_p$

$$= 8.314 \times 298 \times 2.303 \times \log 0.167$$

$$= + 4.435 \text{ KJ}$$

6.5.2 : 400 K উষ্ণতায় cis - 2 - butene থেকে trans - 2 - butene - এ পরিবর্তনে সাম্যাবস্থার মান 2.07 । প্রমাণ বিক্রিয়া গিবস মুক্ত শক্তি গণনা করুন । কোন একটি অবস্থায় trans - 2 - butene অণুভাংশ 0.3 এবং মোট চাপ 1atm. হ'লে, বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে কিনা বলুন ।



$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^D = -8.314 \times 400 \times 2.303 \times \log 2.07$$

$$= -2.4195 \text{ J.}$$

বিক্রিয়াটির গিবস্-এর মুক্ত শক্তির মোট পরিবর্তন :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^D + RT \ln Q_p$$

$$\Delta_r G = +RT \ln Q_p / K$$

$$Q_p = \frac{0.3}{0.7}$$

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{0.43}{2.07}$$

$$\Delta_r G = RT \ln 0.208$$

$$\Delta_r G = 8.314 \times 400 \times \ln 0.208$$

$$= -5.226 \text{ J}$$

বিক্রিয়াটির গিবস্ মুক্ত শক্তির মান ঋণাত্মক হওয়ায় বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত।

ফন্ট হফের সমীকরণ,  $d \ln K_p / dT = \Delta H^0 / RT^2$  রসায়নের বিভিন্ন শাখায় ব্যাপকভাবে প্রয়োগ করা হয়। এই সমীকরণের সার্বজনীনতা এমনই যে সাম্যাবস্থা মাত্রেরই এই সমীকরণ ব্যবহৃত হয়। দশা-রূপান্তরে ক্লাসিয়াস-ক্ল্যাপিরন সমীকরণ, আয়নীয় সাম্যাবস্থায় ভ্যান্ট হফের সমীকরণ প্রয়োগ করা হয়। বিক্রিয়াজনিত গিবস্ মুক্ত শক্তির সমীকরণ গুলি

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum \nu \ln P$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \sum \nu \ln C$$

$$\Delta G = -RT \ln K_x + RT \sum \nu \ln X$$

বিক্রিয়ার গতিমুখ জানার ক্ষেত্রে বিশেষভাবে প্রয়োজনীয়।



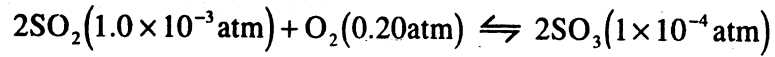
○ বিক্রিয়ামাত্রা সাপেক্ষে বিক্রিয়াজনিত গিব্‌স মুক্ত শক্তির পরিবর্তন শূন্য। এবং যেহেতু বিক্রিয়াজনিত গিব্‌স মুক্ত শক্তি বিক্রিয়ার সঙ্গে কমতে থাকে তাই গিব্‌স মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সঙ্গে বিক্রিয়ামাত্রার লেখ সর্বনিম্ন মাণে পৌঁছায়।

○ কয়েকটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়ামাত্রা, সাম্যগুণক, বিক্রিয়াটি কোন্‌ অভিমুখে স্বতঃস্ফূর্ত হবে এবং উষ্ণতা সাপেক্ষে সাম্যগুণকের মাণ কিভাবে পরিবর্তিত হবে তা উদাহরন সহকারে আলোচনা করা হয়েছে।

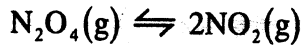
### অনুশীলনী - 1

1. 960 K উষ্ণতায়  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$  বিক্রিয়ার সাম্যগুণকের মান,  $K_p = 10$ ।

বিক্রিয়ার গিব্‌স মুক্ত শক্তির মান গণনা করুন এবং বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে কিনা দেখান :



2.  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  - এর  $\text{NO}_2(\text{g})$  - এ বিয়োজন বিক্রিয়া

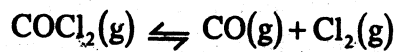


সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়া-মাত্রা

$$\xi = \left[ K_p / (K_p + 4P) \right]^{1/2}$$

বিক্রিয়া মাত্রার মান,  $100^\circ\text{C}$  উষ্ণতায়  $1 \text{ atm}$ . চাপে গণনা করুন।

3.  $1000^\circ\text{C}$  উষ্ণতা ফসজিন বিয়োজন বিক্রিয়ার



সাম্য-গুণক  $K_p$ , 34.8 যদি এক বায়ুমন্ডলীয় চাপকে প্রমাণ অবস্থা ধরা হয়,  $K_p$  - র মান 0.5 বায়ুমন্ডলীয় চাপে কত হবে? এর থেকে কি বোঝা যায়?

4. স্থির চাপে একটি গ্যাসীয় বিক্রিয়ার 400 K উষ্ণতায় সাম্যপ্রবকের মান 300K উষ্ণতায় সাম্যপ্রবকের মানের দ্বিগুণ। বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ এন্থ্যালপির মান কত হবে?

## 6.6 সারাংশ :—

○ বার্থেলোর পর্যবেক্ষণ অনুসারে ইজিপ্টের হুদে অতিরিক্ত পরিমাণ সোডিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের উপস্থিতি সোডিয়াম কার্বনেট অধঃক্ষিপ্ত করায় বিক্রিয়ার উভমুখীনতা প্রমাণিত হয়।

বিক্রিয়ার উভমুখীনতা সংযোগ প্রবণতার তত্ত্বকে বাতিল করে।

○ গুল্ডবার্গ- এবং ওয়াগের সাম্যাবস্থায় ভরক্রিয়ার সূত্র সাম্যপ্রবকের ধারণা প্রবর্তন করে। বিভিন্ন বিক্রিয়ায় সাম্যাবস্থায় সাম্যপ্রবকের মান গণনা করা সম্ভব। যে কয় প্রকার সাম্যপ্রবক সাম্যাবস্থা জানতে ব্যবহৃত হয় তারা হল — চাপ সাম্যপ্রবক, অণু-ভগ্নাংশ সাম্যপ্রবক এবং গাঢ়ত্ব সাম্যপ্রবক। এই সাম্যপ্রবকগুলি পরস্পর সম্পর্কিত।

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

$$K_p = K_x (P)^{\Delta v}$$

$K_p$ ,  $K_c$  এবং  $K_x$  - এর মান বিভিন্ন বিক্রিয়ায় নির্ণয় করা সম্ভব।

○ রাসায়নিক বিক্রিয়ায় সাম্যাবস্থা ব্যতীত অন্য যে কোন বিন্দুতে চাপ বিক্রিয়া ভাজক,  $Q_p$ , (reaction quotient) নির্ণয় করা যায়।  $Q_p < K_p$  হলে বিক্রিয়াজনিত গিবস মুক্ত শক্তি ঋণাত্মক হবে এবং বিক্রিয়াটিও স্বতঃস্ফূর্ত হবে।

$$\Delta_r G = RT \ln Q_p / K_p$$

○ সাম্যপ্রবকের সঙ্গে প্রমাণ গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সম্পর্ক,  $\Delta_r G^\Delta = -RT \ln K_p$ .

○ বিভিন্ন রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সাম্যপ্রবক নির্ণয় করার পদ্ধতি আলোচিত হয়েছে।

○ বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ গিবস মুক্ত শক্তির উষ্ণতার সঙ্গে পরিবর্তন ড্যান্ট হফের সমীকরণ হিসেবে পরিচিত। ড্যান্ট হফের সমীকরণ,  $d \ln K_p / dT = \Delta H^\Delta / RT^2$ , রসায়নের বিভিন্ন শাখায় ব্যাপকভাবে প্রয়োগ করা হয়। এই সমীকরণের সার্বজনীনতা এমনই যে সাম্যাবস্থা মাঝেই এই সমীকরণ ব্যবহৃত হয়। দশা রূপান্তরে ক্লাসিয়াস - ক্ল্যাপিরন সমীকরণ, আয়নীয় সাম্যাবস্থার ড্যান্ট হফের সমীকরণ প্রয়োগ করা হয়।

বিক্রিয়াজনিত গিবস মুক্ত শক্তির সমীকরণ গুলি :

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum v \ln P$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c + RT \sum v \ln c$$

$$\Delta G = -RT \ln K_x + RT \sum v \ln x$$

বিক্রিয়ার গতিমুখ জানার ক্ষেত্রে বিশেষভাবে প্রয়োজনীয়।

○ বিক্রিয়ামাত্রা সাপেক্ষে বিক্রিয়াজনিত গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন শূন্য। এবং যেহেতু বিক্রিয়াজনিত গিবস মুক্ত শক্তি বিক্রিয়ার সঙ্গে কমতে থাকে তাই গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তনের সঙ্গে বিক্রিয়ামাত্রার লেখ সর্বনিম্ন মানে পৌঁছেয়।

○ কয়েকটি রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থায় বিক্রিয়া মাত্রা, সাম্যগ্রন্থক, বিক্রিয়াটি কোন্ অভিমুখে স্বতঃস্ফূর্ত হবে এবং উষ্ণতা সাপেক্ষে সাম্যগ্রন্থকের মান কিভাবে পরিবর্তিত হবে তা উদাহরণ সহকারে আলোচনা করা হয়েছে।

---

### 6.7 : প্রান্তিক প্রশ্নাবলি :—

---

1. উভমুখী বিক্রিয়া বলতে কী বোঝায় - উদাহরণসহকারে বোঝান।

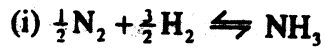
একমুখী বিক্রিয়ার অস্তিত্ব সম্ভব কিনা আলোচনা করুন।

2.  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$  এই বিক্রিয়ার সাম্যগ্রন্থক নির্ণয় করুন।

$K_p$  - র কোন একক নেই - সত্যতা প্রমাণ করুন। চাপ সাম্যগ্রন্থকের সক্রিয়তা সাম্যগ্রন্থকের চেয়ে বেশি ব্যবহৃত হয় কেন?

3. সক্রিয় ভর বলতে কী বোঝায়?

ভর-ক্রিয়ার সূত্র বিবৃত করুন। ভর-ক্রিয়ার সূত্রের সাহায্যে নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যগ্রন্থক নির্ণয় করুন :



4.  $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$  রাসায়নিক বিক্রিয়ার সাম্যগ্রন্থকের মান নির্দিষ্ট উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে 10 গুণ বৃদ্ধি

5. 250°C উষ্ণতায় এবং 1 atm. চাপে  $\text{PCl}_5$  শতকরা 80 ভাগ বিয়োজিত হ'লে বিক্রিয়াটির বিয়োজন ধ্রুবক নির্ণয় করুন।

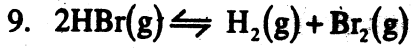
6. (i) 25°C উষ্ণতায়  $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$  বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবকের মান নির্ণয় করুন।

(ii) বিক্রিয়া মাত্রা সাম্যাবস্থায় একের চেয়ে অনেক কম হ'লে, দেখান যে,  $\xi_e = \frac{3}{2}\sqrt{pK_p}$ .

(iii) 5 atm, চাপে  $K_x$  এবং  $K_c$  -র মান কত হবে? 25°C উষ্ণতায়  $\text{O}_3$  -এর গঠনজনিত গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন,  $\Delta G_f^\circ = 163.2\text{KJmol}^{-1}$ .

7. 25°C উষ্ণতায় এবং 1 atm. চাপে  $\text{N}_2\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$ -এর বিয়োজন মাত্রা 0.30 হ'লে ঐ উষ্ণতায়  $\Delta G^\circ$  -র পরিমাণ গণনা করুন।

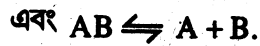
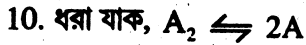
8.  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  বিক্রিয়ায় 350°C এবং 448°C উষ্ণতায়  $K_p$  -র মান যথাক্রমে 66.9 এবং 50.0 হ'লে বিক্রিয়াজনিত প্রমাণ এন্থ্যালিপি কত?



বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবককে নিম্নলিখিত উপায়ে প্রকাশ করা যায়।

$$\ln K = -6.375 + 0.6415 \ln T - \frac{11790}{T}$$

25°C উষ্ণতায়  $\Delta_r H^\circ$  নির্ণয় করুন।

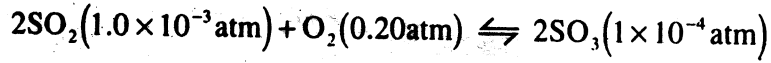


এই দুই বিক্রিয়ার সাম্যধ্রুবক এবং  $\Delta G^\circ$  -র মান সমান। তাহ'ল দেখান যে, প্রথম বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া মাত্রা,  $\xi_1$ , দ্বিতীয় বিক্রিয়াটির বিক্রিয়া মাত্রা  $\xi_2$  -র চেয়ে কম। ফলাফলের ভৌত তাৎপর্য কী?

## 6.8 উত্তরমালা

অনুশীলনী - 1.

নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির,



$$Q_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

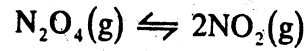
$$Q_p = \frac{(1 \times 10^{-4})^2}{(1 \times 10^{-3})^2 \times 0.2}$$
$$= 5 \times 10^{-2}$$

বিক্রিয়া গিব্‌স মুক্ত শক্তি,

$$\Delta_r G = RT \ln Q_p / K_p.$$

$$\Delta_r G = 8.314 \times 960 \times \ln \frac{0.05}{10}$$
$$= -42.288 \text{ Jmol}^{-1}$$

$\Delta_r G$  ঋণাত্মক বলে বিক্রিয়াটি স্বতঃস্ফূর্ত হবে।



$$(1 - \xi) \quad 2\xi$$

$\xi$ , বিক্রিয়া মাত্রা।

সাম্যাবস্থায় মোট অণুর সংখ্যা =  $1 + \xi$

সাম্যাবস্থায়  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ -এর অংশ-চাপ,

$$P_{N_2O_4} = \left( \frac{1+\xi}{1+\xi} \right) P$$

$$\text{আবার, } P_{NO_2} = \left( \frac{2\xi}{1+\xi} \right) P$$

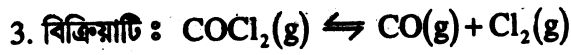
$$\text{সাম্য-প্র-বক, } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

$$K_p = \frac{[(2\xi/(1+\xi))P]^2}{[(1-\xi)/(1+\xi)]^P}$$

$$K_p = \frac{4\xi^2}{1-\xi^2} P$$

$$K_p - \xi K_p = 4\xi^2 P$$

$$\xi = (K_p / K_p + 4P)^{\frac{1}{2}}$$



এর সাম্য-প্র-বক,

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P$$

যদি বিয়োজন মাত্রা,  $\alpha$ , স্থির থাকে, তাহলে  $K_p - P$ -এর সমানুপাতিক, চাপ অর্ধেক হলে  $K_p$ -র মান ও অর্ধেক হবে। অর্থাৎ,

$$K_p = 34.8/2 = 17.4$$

এর দ্বারা বোঝা যায় যে,  $K_p$ -র মান এই বিক্রিয়াটিতে অথবা এই ধরনের বিক্রিয়াতে অবস্থার উপর নির্ভরশীল।

$$\ln(K_p)_2 / (K_p)_1 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\ln 2 / 1 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{8.314} \left[ \frac{1}{400} - \frac{1}{300} \right]$$

$$\ln 2 = +\frac{\Delta_r H^\circ}{8.314} \left[ \frac{1}{1200} \right]$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 8.314 \times 1200 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 9.9768 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 9.9768 \text{ KJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

---

### 6.8 উত্তরমালা :

---

1. যে সমস্ত বিক্রিয়া উপাদানসমূহের আপেক্ষিক ভর এবং বাহ্যিক ভৌত শর্তের উপর নির্ভর করে উভয়দিকে চালিত হয় তাকে উভমুখী বিক্রিয়া বলে।



যদিও প্রকৃত অর্থে- কোন বিক্রিয়াই একমুখী তাহলেও আয়নীয় বিক্রিয়াগুলিকে একমুখী বিক্রিয়া বল যায়।

2. 
$$K_p = \frac{P_C^y \times P_D^z}{P_A^x \times P_B^b}$$

$K_p$  -র কোন একক নেই, কারণ প্রতিটি অংশ চাপই চাপের ভাজক।

সক্রিয়তা সামগ্রিকভাবে সক্রিয়তার ভাজক যাকে বলে চাপসামগ্রিককে বেশি ব্যবহৃত হয়।

3. একক আয়তনে ভরকে সক্রিয় ভর বলে।

$$K = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2} [\text{H}_2]^{3/2}}$$

$$K = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$$

4. 
$$K_p = \frac{4\xi^2}{1-\xi^2}$$

$\xi \ll 1$ ,  $K_p = 4\xi^2$  को,  $2\xi = \sqrt{K_p} = \sqrt{10}$ .

5. 
$$K_p = 1.78$$

6. 
$$K_p = 2.62 \times 10^{-29}$$

$$K_x = 1.31 \times 10^{-28}$$

$$K_c = 3.246 \times 10^{-25}$$

7. 
$$\Delta G^\circ = 5.732 \text{ KJ mol}^{-1}$$

8. 
$$\Delta H^\circ = 2.19 \text{ KJ mol}^{-1}$$

9. 
$$\Delta_r H^\circ = 99.611 \text{ KJ mol}^{-1}$$

10. 
$$\xi / \xi_1 = \left( 1 + \frac{3}{1 + K_x} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\xi_2 > \xi_1$$



---

## একক 7 □ রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় বাহ্যিক শর্তের প্রভাব :

### Response of Equilibria to different conditions

---

7.1 : প্রস্তাবনা ও উদ্দেশ্য

7.2 : সাম্যাবস্থায় বাহ্যিক শর্তের প্রভাব—লা শ্যাটেলিয়ারের নীতি।

7.3 : সাম্যাবস্থার উপর (i) উষ্ণতার প্রভাব,

(ii) চাপের প্রভাব,

(iii) নিষ্ক্রিয় গ্যাসের প্রভাব।

7.4 : শিল্পে পদ্ধতিতে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির প্রয়োগ।

7.5 : উদাহরণ মালা।

7.6 : সারাংশ

7.7 : প্রাস্তিক প্রশ্নাবলি।

7.8 : উত্তরমালা।

---

### 7.1 : প্রস্তাবনা

---

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর বাহ্যিক শর্তের প্রভাব বর্তমান। তাপমোচী বিক্রিয়ায় উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ হ্রাস পায়। যে সমস্ত বিক্রিয়ায় বিক্রিয়াজাত পদার্থের অণু-সংখ্যা হ্রাস পায়, সেই সমস্ত বিক্রিয়ায় চাপ বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে। আবার, যদি বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থ স্থির আয়তনে বিক্রিয়ায় মেশানো হয় তাহলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হবে যাতে অতিরিক্ত পরিমাণ বিকারক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থ নিঃশেষিত হয়। স্থির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হয় না, অথচ স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হয়।

রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর বাহ্যিক শর্তের এই প্রভাব গুণগতভাবে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতিতে প্রকাশিত হয়েছে।

**উদ্দেশ্য :** বর্তমান এককটির উদ্দেশ্য হ'ল বাহ্যিক শর্তের প্রভাবে রাসায়নিক সাম্যাবস্থা কীভাবে এবং কতটা পরিবর্তিত হয় তা লক্ষ্য করা।

○ তাপমোচী এবং তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার উপর উষ্ণতা পরিবর্তনের প্রভাব যে সমস্ত বিক্রিয়ায় অণু সংখ্যা পরিবর্তিত হয়, সেই সমস্ত বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা স্থির উষ্ণতায় চাপের সঙ্গে কেমনভাবে পরিবর্তিত হয়, বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থ যোগ করলে সাম্যাবস্থা কীভাবে পরিবর্তিত হবে তার গুণগত এবং পরিমাণগত অবস্থা বোঝা।

○ লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি প্রয়োগ করে শিল্প পদ্ধতিতে অত্যন্ত প্রয়োজনীয় রাসায়নিক যেমন, এমোনিয়া, সালফিউরিক এসিড, নাইট্রিক এসিড প্রভৃতি উৎপাদনের ক্ষেত্রে ভৌত রাসায়নিক শর্ত নির্দেশ করা।

## 7.2 লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি :

সাম্যাবস্থায় কোন তন্ত্রের বাহ্যিক শর্তের পরিবর্তন (উষ্ণতা, চাপ বা গাঢ়ত্ব) ঘটালে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে বাহ্যিক শর্তের পরিবর্তন সবচেয়ে বেশি বাধা প্রদান করা যায়।

একটি তাপমোচী বিক্রিয়ার উষ্ণতা বৃদ্ধি করা হ'লে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ কমিয়ে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন করে বাহ্যিক শর্তের পরিবর্তনকে বাধা প্রদান করে।

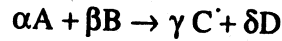
অণু-সংখ্যা বৃদ্ধি কারী একটি রাসায়নিক বিক্রিয়ায় চাপ কমিয়ে দিলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বাড়ে।

বিকারক অথবা বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি বা হ্রাস করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে এই পরিবর্তনকে রোধ করা সম্ভব হয়।

আবার, নিষ্ক্রিয় গ্যাসের প্রভাবে স্থির চাপে কেমনভাবে সাম্যাবস্থা পরিবর্তিত হয় লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি অনুযায়ী তা গুণগতভাবে ব্যাখ্যা করা যায়।

লা-শ্যাটেলিয়ার নীতির গাণিতিক প্রমাণ :

বিক্রিয়ার অগ্রগতির সঙ্গে নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটির



গিবস মুক্ত শক্তির পরিবর্তন ,

$$\Delta G = (\partial G / \partial \xi) = \Delta G^0 + RT \ln Q_p \quad \dots\dots 7.2.1$$

$$\text{অথবা, } (\partial G / \partial \xi) = \Delta G^0 + RT \ln Q_x + \Delta \gamma RT \ln P \quad \dots\dots (7.2.2)$$

$$= \frac{1}{R}(\Delta G^{\circ} / T) + \ln Q_x + \Delta \gamma \ln P$$

$$(\partial^2 G / \partial \xi^2) = (\partial \ln Q_x / \partial \xi) \quad \dots\dots(7.2.3)$$

সাম্যাবস্থায়,  $G'_e = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_e}\right) = 0$ , কারণ, গিবস মুক্ত শক্তি সাম্যাবস্থায় ন্যূনতম মান অর্জন করে। তাহলে

$G''_e = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_e^2}\right)$  এর মান ঋণাত্মক। তাহলে,  $(\partial \ln K_x / \partial \xi_e)$  -এর মান ধনাত্মক। 7.2.2 সমীকরণ সাম্যাবস্থায়

$$\frac{1}{R}(\Delta G^{\circ} / T) + \ln K_x + \Delta \nu \ln P = 0 \quad (7.2.4)$$

### 7.3 স্থির চাপে উষ্ণতার সঙ্গে বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থার পরিবর্তন :

7.2.3 সমীকরণটি স্থির চাপে উষ্ণতার সঙ্গে পরিবর্তন :

$$\frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial T} (\Delta G^{\circ} / T) \right]_p + \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial \xi_e} \right) \left( \frac{\partial \xi_e}{\partial T} \right)_p + 0 = 0$$

$$-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} + G''_e \left( \frac{\partial \xi_e}{\partial T} \right)_p = 0$$

$$\left( \frac{\partial \xi_e}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^{\circ}}{G''_e RT^2} \quad (7.2.5)$$

উপরের সমীকরণ থেকে আমরা পাই উষ্ণতার পরিবর্তনের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতি কিভাবে পরিবর্তিত হয়। কারণ, 7.2.4 সমীকরণে  $\Delta H^{\circ}$  ধনাত্মক না ঋণাত্মক তার উপর নির্ভর করছে উষ্ণতার সঙ্গে বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা কিভাবে পরিবর্তিত হবে।

(1) তাপমোচী বিক্রিয়ায় স্থির চাপে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যার ফলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ - হ্রাস পায় এবং বিকারক বৃদ্ধি পায়।

কারণ, তাপমোচী বিক্রিয়ায়  $\Delta H^\circ$  ঋণাত্মক হওয়ায়  $(\partial \xi_e / \partial T)_p$  ঋণাত্মক। অর্থাৎ, উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে তাপমোচী বিক্রিয়ায় বিক্রিয়ার অগ্রগতি হ্রাস পায়।

(2) তাপগ্রাহী বিক্রিয়ায় স্থির চাপে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ - বৃদ্ধি পায়। কারণ, তাপগ্রাহী বিক্রিয়ায়  $\Delta H^\circ$  ধনাত্মক, অতএব  $(\partial \xi_e / \partial T)_p$  ধনাত্মক। সুতরাং, তাপগ্রাহী বিক্রিয়ায় স্থির চাপে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হবে, যাতে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পায়।

**চাপের প্রভাব :—** 7.2.3 সমীকরণটিকে স্থির উষ্ণতায় চাপের পরিবর্তনের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতির পরিবর্তন :

$$0 + \left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial \xi_e} \right) \left( \frac{\partial \xi_e}{\partial P} \right)_T + \frac{\Delta v}{P} = 0$$

$$G_e'' \left( \frac{\partial \xi_e}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta v}{P}$$

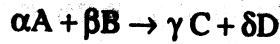
$$\text{অথবা, } (\partial \xi_e / \partial P)_T = - \frac{\Delta v}{P} \times \frac{1}{G_e''} \quad (7.2.5)$$

অতএব,  $(\partial \xi_e / \partial P)_T$ , অর্থাৎ, স্থির উষ্ণতায় চাপের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতির পরিবর্তন নির্ভর করবে বিক্রিয়ার অণু-সংখ্যার পরিবর্তনের উপর।

(1) বিক্রিয়ায় অণু-সংখ্যা বৃদ্ধি পেলে চাপ বাড়ালে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে, বিক্রিয়াজাত পদার্থ হ্রাস পায়। স্থির উষ্ণতায় চাপের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতি হ্রাস পাবে  $\Delta v$  ধনাত্মক হ'লে, কারণ,  $(\partial \xi_e / \partial P)_T$  ঋণাত্মক হবে।

(2) বিক্রিয়ায় অণুসংখ্যা হ্রাস পেলে চাপ বাড়ালে সাম্যাবস্থা এমনভাবে পরিবর্তিত হয় যাতে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পায়। স্থির উষ্ণতায় চাপের সঙ্গে বিক্রিয়ার অগ্রগতি বৃদ্ধি পাবে  $\Delta v$  ঋণাত্মক হ'লে ; কারণ,  $(\partial \xi_e / \partial P)_T$  ধনাত্মক হবে।

**নিক্রিয় গ্যাসের প্রভাব :** নিম্নলিখিত রাসায়নিক বিক্রিয়ায় :



$$Q_p = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta} \times (P)^{(\gamma+\delta)-(\alpha+\beta)}$$

$$Q_p = Q_x \times P^{\Delta v} \quad \dots(7.2.6)$$

$$\text{আবার, } Q_x = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta}$$

$$\text{অণু-ভগ্নাংশ, } x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

$$\text{তাহলে, } Q_x = \frac{n_C^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \times \frac{1}{(\sum n)^{\Delta v}}$$

$$Q_p = \left( \frac{n_C^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \right) \times \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta v} \quad (7.2.6)$$

সাম্যাবস্থায়,  $Q_p = K_p$  :

$$\text{অতএব, } K_p = \left( \frac{n_C^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \right) \times \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta v} \quad (7.2.7)$$

(1) স্থির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থা বা বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ প্রভাবিত হয় না। চাপের পরিবর্তন হলেও স্থির আয়তনে বিক্রিয়ক বা বিক্রিয়াজাত পদার্থের অংশ চাপ অপরিবর্তিত থাকে। চাপ সাম্যধ্রুবক অপরিবর্তিত থাকে বলে স্থির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থায় কোন পরিবর্তন হয় না।

(2) স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে সাম্যাবস্থা প্রভাবিত হয়। স্থির চাপে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে আয়তন বৃদ্ধি পায়।

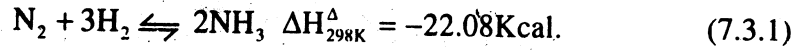
$$\text{যেহেতু, } K_p = \left( \frac{n_C^\gamma n_D^\delta}{n_A^\alpha n_B^\beta} \right) \times \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta v}$$

এবং অণুসংখ্যা বৃদ্ধি পেলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ - বৃদ্ধি পেয়ে চাপ সাম্যধ্রুবক অপরিবর্তিত থাকে।

## 7.4 শিল্প পদ্ধতিতে লা - শ্যাটেলিয়ারের নীতির প্রয়োগ :

শিল্প পদ্ধতিতে পদার্থ-উৎপাদনের জন্য লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি ব্যপকভাবে প্রয়োগ করা হয়। দু' একটি উদাহরণের মাধ্যমে এই পদ্ধতি আলোচনা করা হয়েছে।

অ্যামোনিয়া সংশ্লেষণের সমীকরণটি হ'ল :



শিল্প পদ্ধতিতে অ্যামোনিয়া প্রস্তুত করতে হ'লে নিম্নলিখিত শর্তাবলী পূরণ করা প্রয়োজন।

(1) বিক্রিয়াটি তাপমোচী হ'লেও কম উষ্ণতায় বিক্রিয়া সম্পন্ন করা হয় না, কারণ তাহ'লে বিক্রিয়াটি এত মন্দগতি সম্পন্ন হয় যে শিল্প পদ্ধতিতে লাভজনক করা সম্ভব নয়। সেই জন্য একটি অনুকূল উষ্ণতায় (Optimum temperature) বিক্রিয়া সম্পন্ন করা হয়। এই উষ্ণতায় বিক্রিয়াজাত পদার্থ-উৎপন্ন হওয়ার পরিমাণ এবং বিক্রিয়ার গতির সঙ্গে সাযুজ্য বজায় রাখার চেষ্টা করা হয়।

(2) বিক্রিয়ায় অণুসংখ্যা হ্রাস পাওয়ায় উচ্চ চাপে বিক্রিয়াজাত পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পায়।

(3) বিক্রিয়াটি নিম্ন উষ্ণতায় মধুর গতি সম্পন্ন হওয়ায় অনুষ্ঠকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটিকে দ্রুতগতি সম্পন্ন করা হয়।

শিল্প পদ্ধতিতে বিক্রিয়াটি 200 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে 450°C উষ্ণতায় লোহার গুঁড়োর সঙ্গে মলিবডেনাস মিশ্রিত অণুঘটকের উপস্থিতি সম্পন্ন করা হয়। শতকরা 15 ভাগ বিক্রিয়াজাত পদার্থ অ্যামোনিয়া, উৎপন্ন হয়।

সংস্পর্শ পদ্ধতিতে সালফিউরিক অ্যাসিড প্রস্তুতি :

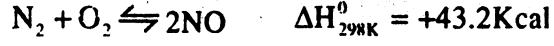
যে মূল বিক্রিয়াটি সালফিউরিক অ্যাসিডের শিল্প প্রস্তুতিতে ব্যবহার করা হয় সেটি হ'ল :



লা- শ্যাটেলিয়ারের নীতি অনুযায়ী উৎপন্ন পদার্থ সর্বাধিক হবে যখন অনুকূল উষ্ণতা 400 – 450°C এবং 2-3 বায়ুমণ্ডলীয় চাপে V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> অণুঘটকের উপস্থিতিতে বিক্রিয়াটি সম্পন্ন করা হয়।

বার্কল্যান্ড - আইড পদ্ধতিতে নাইট্রিক অ্যাসিড প্রস্তুতি :

বার্কল্যান্ড - আইড পদ্ধতিতে নাইট্রিক অ্যাসিড প্রস্তুতির মূল বিক্রিয়াটি ,



বিক্রিয়াটি তাপগ্রাহী হওয়ায় উচ্চ উষ্ণতায় বিক্রিয়াজাত পদার্থের উৎপাদন বৃদ্ধি পায়। আবার, অনুসংখ্যা বৃদ্ধি বা হ্রাস না পাওয়ায় উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ চাপের উপর নির্ভরশীল নয়। উৎপন্ন পদার্থের উষ্ণতা দ্রুত কমানো হয় (1500°C) যাতে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বিভাজিত না হয়।

লা- শ্যাটেলিয়ানের নীতির ভৌত তাৎপর্য :

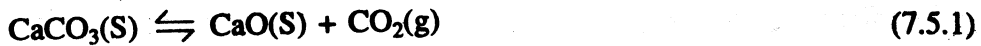
পদার্থের অন্তর্নিহিত ধর্মের মধ্যেই লা- শ্যাটেলিয়ানের নীতির ভৌত তাৎপর্য নিহিত। তন্ত্রের উপাদানসমূহ বিক্রিয়ায় অংশ গ্রহণকারী না হলে তন্ত্র থেকে তাপ সংগ্রহ করলে তন্ত্রের উষ্ণতা সমানুপাতিক ভাবে হ্রাস পায়। কিন্তু তন্ত্রের উপাদান সমূহ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করলে তন্ত্র থেকে তাপ সংগ্রহ করলে কম উষ্ণতা হ্রাস পাবে। কারণ, বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী উপাদানসমূহের তাপগ্রাহীতা বেশি।

আবার, তন্ত্রের উপাদানসমূহ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ না করলে আয়তন কমাতে চাপ সেই অনুপাতে বৃদ্ধি পাবে। তন্ত্র বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণ করলে যেহেতু বিক্রিয়ার সাম্যাবস্থা কম আয়তনের দিকে স্থানান্তরিত হয়। সেইজন্য চাপ পূর্বোক্ত অনুপাতে বৃদ্ধি পায় না।

ল্যা- শ্যাটেলিয়ানের নীতিবদ্ধ তন্ত্রের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য, মুক্ত তন্ত্রের ক্ষেত্রে প্রযোজ্য নয়।

## 7.5 অসমসত্ত্ব রাসায়নিক সাম্যাবস্থা

শুষ্কবর্গ এবং ওয়াজ অসমসত্ত্ব রাসায়নিক সাম্যাবস্থায় ভরক্রিয়ার সূত্র প্রয়োগ করে সাম্যধ্রুবকের মান নির্ণয়ে সক্ষম হন। কঠিন - গ্যাস এবং কঠিন - তরলের সাম্যাবস্থায় কঠিন বা তরলের সক্রিয়তা 1 ধরা হয়। উদাহরণস্বরূপ বলা যায়, কঠিন  $\text{CaCO}_3$  কে উত্তপ্ত করলে  $\text{CO}_2(\text{g})$  উৎপন্ন হয় এবং কঠিন  $\text{CaO}$ -এর অবশেষ পড়ে থাকে।



$$\text{বিক্রিয়াটির সাম্যধ্রুবক, } K = \frac{a_{\text{CaO}(\text{s})} \times a_{\text{CO}_2(\text{g})}}{a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}}$$

$a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$  এবং  $a_{\text{CaO}(\text{s})}$ -এর মান 1 ধরা হয়। তাহলে

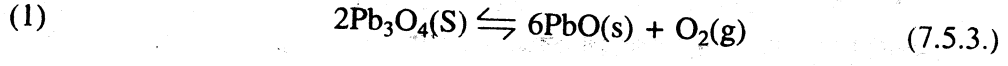
$$K = a_{\text{CO}_2(\text{g})}$$

অতএব, চাপ সাম্যধ্রুবক,  $K_p = P_{\text{CO}_2(\text{g})}$  (7.5.2)

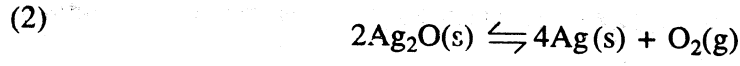
নির্দিষ্ট উষ্ণতায়  $K_p$  একটি ধ্রুবক, অতএব প্রতিটি নির্দিষ্ট উষ্ণতার জন্য নির্দিষ্ট চাপ থাকবে। এই চাপকে নির্দিষ্ট উষ্ণতায় বিয়োজন চাপ বলা হয়। এই বিক্রিয়াটি দুটি - কঠিন বস্তু ও একটি গ্যাসের সাম্যাবস্থার উদাহরণ স্বরূপ।

কঠিন - গ্যাস বিক্রিয়া : দুটি কঠিন একটি গ্যাস :

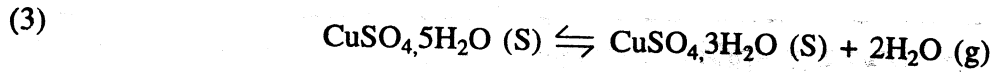
উপরের বিক্রিয়াটি ছাড়াও নিচের বিক্রিয়াগুলি দুটি কঠিন একটি গ্যাসের দৃষ্টান্ত স্বরূপ :



এই বিক্রিয়ার চাপ সাম্যধ্রুবক,  $K_p = P_{\text{O}_2(\text{g})}$  (7.5.4.)



এই বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রেও চাপ সাম্যধ্রুবক,  $K_p = P_{\text{O}_2(\text{g})}$  (7.5.5.)



চাপ সাম্যধ্রুবকের মান,  $K_p = P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}^2$  (7.5.6.)

একটি কঠিন - দুটি গ্যাস :

এই বিক্রিয়ার প্রকৃষ্ট উদাহরণ হ'ল অ্যামোনিয়াম লবণের বিয়োজন :

(1) অ্যামোনিয়াম থাই সালফাইডের বিয়োজন :



বিক্রিয়াটির চাপ সাম্যধ্রুবক,  $K_p = P_{\text{NH}_3(\text{g})} \times P_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})}$  (7.5.8.)

যেহেতু,  $\text{NH}_3(\text{g})$  এবং  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  সমপরিমাণে উৎপন্ন হচ্ছে,

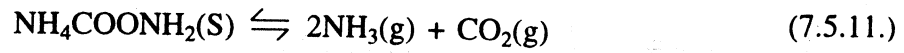


অতএব, চাপ সাম্যপ্রবন্ধ,  $K_p = p^2$ ,  $\pm p = p_{NH_3} = p_{H_2S} = P/2$ ,

$$K_p = P^2 / 4 \quad (7.5.9.)$$

$NH_3$  অথবা  $H_2S$  যদি উপস্থিত থাকে এবং প্রারম্ভিক চাপ যদি  $y$  এবং অংশ চাপ যদি  $p$  হয়, তাহলে চাপ সাম্যপ্রবন্ধ,  $K_p = p(p+y)$  (7.5.10.)

(2) অ্যামোনিয়াম কার্বনেটের বিয়োজন বিক্রিয়া :



চাপ সাম্যপ্রবন্ধ,  $K_p = p_{NH_3(g)}^2 \times p_{CO_2(g)}$  (7.5.12.)

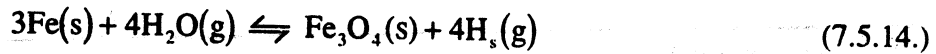
মোট চাপ যদি  $P$  হয়, তাহলে  $p_{NH_3} = \frac{2}{3}P$  এবং  $p_{H_2S} = \frac{1}{3}P$

অতএব, চাপ সাম্যপ্রবন্ধ,  $K_p = \frac{4}{27}P^3$  (7.5.13.)

যদি বিক্রিয়ায় অতিরিক্ত অ্যামোনিয়া থাকে তাহলে লা-শ্যাটেলিয়ালের নীতি অনুযায়ী বিয়োজনমাত্রা কমে যাবে।

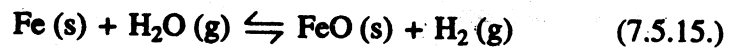
দুটি কঠিন - দুটি গ্যাস

(1) স্টীম এবং আয়রনের বিক্রিয়া এই শ্রেণীর উদাহরণ :



850°K উষ্ণতা বা তার উর্ধ্বে  $FeO(s)$  গঠিত হয়।

উপরের সাম্যাবস্থাকে লেখা যায় :



7.5.15 এবং 7.5.16 সমীকরণ দুটির সান্য চাপ ধ্রুবক,

$$K_p = P_{H_2(g)} / P_{H_2O(g)} \quad (7.5.17.)$$

উপরে আলোচিত সবকটি সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রেই ভরক্রিয়ার সূত্র প্রযোজ্য ।

---

### 7.6. : অনুশীলনী

---

- (1) স্থির উষ্ণতায় চাপ বৃদ্ধি করলে নাইট্রোজেন ডাইঅক্সাইডের কম বিয়োজন হবে — স্বপক্ষে যুক্তি দিন।
- (2) কোন গ্যাসীয় বিক্রিয়া স্থির আয়তনে নিষ্ক্রিয় গ্যাসের প্রভাব ব্যাখ্যা করুন।
- (3) কঠিন  $NH_4HS$  এর ন্যূনতম ওজন কত হবে যদি 5.00 lit. এর একটি পাত্রে  $20^\circ C$  উষ্ণতায় কঠিন পদার্থটি বিয়োজিত হলে চাপ সাম্যধ্রুবকের মান  $K_p = 5.48 \times 10^{-2}$  হয়।

---

### 7.7 : সারাংশ :

---

- রাসায়নিক সাম্যাবস্থার উপর বাহ্যিক শর্তের প্রভাব ;
- লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতি ;
- শিল্প পদ্ধতিতে লা-শ্যাটেলিয়ারের নীতির প্রয়োগ ;
- সমসত্ত্ব ও অসমসত্ত্ব সাম্য অবস্থায় বাহ্যিক শর্তের প্রভাব ;
- উদাহরণমালা ;

---

### 7.8 : প্রাস্তিক প্রশ্নাবলি

---

1. : লা - শ্যাটেলিয়ারের নীতি বিবৃত করুন।

কী করে এই নীতি প্রয়োগ করে (i) হীরে এবং (ii) অ্যামোনিয়া শিল্প পদ্ধতিতে প্রস্তুত করা যায় আলোচনা করুন।

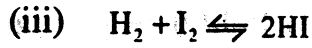
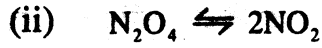
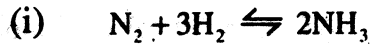
2. : লা - শ্যাটেলিয়ারের নীতি প্রয়োগ করে সাধারণ আয়নের প্রভাবে লবণের দ্রাব্যতা কীভাবে পরিবর্তিত হয়?

3. : একটি লবণ আয়তন বৃদ্ধি সহকারে জলে প্রায় অসম্পূর্ণ দ্রবণ প্রস্তুত করলে চাপের প্রভাবে দ্রাব্যতা কীভাবে পরিবর্তিত হবে?

4. : একটি তাপমোচী বিক্রিয়ার উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থার কি পরিবর্তন হবে?

5. : একটি তাপগ্রাহী বিক্রিয়ার উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থার কি পরিবর্তন হবে?

6. : নিম্নলিখিত বিক্রিয়ায় স্থির উষ্ণতায় চাপ বৃদ্ধি করলে সাম্যাবস্থার পরিবর্তন কি হবে?



7. : কোন রাসায়নিক বিক্রিয়ায় নিম্নলিখিত শর্তে নিষ্ক্রিয় গ্যাস যোগ করলে রাসায়নিক সাম্যাবস্থার কি পরিবর্তন হবে?

(i) স্থির আয়তনে।

(ii) স্থির চাপে।

8. : 800K উষ্ণতায়  $C (gr.) + H_2O (g) \rightleftharpoons CO (g) + H_2(g)$  -এর চাপ সাম্যস্থানকের মান  $2.78 \times 10^{-2}$  হ'লে :

(i) 100 atm. চাপ জলীয় বাষ্প এবং  $CO (g)$  ও  $H_2(g)$  চাপ 50 atm. হ'লে  $\Delta G$  এর মান কত?

(ii) বিক্রিয়াটি কি স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটবে?

9. : 1000°C উষ্ণতায় একটি বদ্ধ পাত্রে  $CaCO_3$  -এর নমুনা উত্তপ্ত করা হ'লে 294.2 cm স্থির সাম্য চাপ উৎপন্ন হয়। এই চাপ কি  $CaCO_3$  -এর প্রারম্ভিক পরিমাণের উপর নির্ভর করে?

ধরা যাক, পাত্রটিতে কিছু পরিমাণ (i)  $CO_2$  এবং (ii)  $CaO$  প্রথমে থাকলে কি একই পরিমাণ  $CaCO_3$  বিয়োজিত হয় এবং সমান সাম্য চাপে উপনীত হয়?

10. : সাধারণ উষ্ণতায়  $CaCO_3$  -এর বিয়োজন চাপ নগণ্য।  $CO_2$  এর যথেষ্ট পরিমাণ চাপে শুষ্ক  $CaO$  কেন সংরক্ষণ করা হয়?

11. :  $100^{\circ}\text{C}$  উষ্ণতায়  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  বিক্রিয়ার সাম্য চাপ ধ্রুবক,  $K_p$ -র মান  $8 \times 10^{-9}$  হ'লে

(i)  $100^{\circ}\text{C}$  এবং  $2 \text{ atm.}$  মোট চাপে  $\text{COCl}_2(\text{g})$ -এর বিয়োজন মাত্রা কত হবে?

(ii) বিক্রিয়ার  $\Delta H_{373\text{K}}$ -এর মান কত হবে?

$$\Delta S_{373\text{K}} = 30 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

12. : নিম্নলিখিত বিক্রিয়াগুলির সাম্যাবস্থা কিভাবে পরিবর্তিত হবে যুক্তিসহকারে দেখান :

(i)  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  : আয়তন সঙ্কোচনে ;

(ii)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$   $\Delta H = 21\text{K cal}$  :  
উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে।

13. :  $300 \text{ K}$  উষ্ণতায়  $1 \text{ atm.}$  চাপে  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  বিক্রিয়ার সাম্যচাপ ধ্রুবক,  $K_p$ , এবং সাম্য গাঢ়ত্ব ধ্রুবক  $K_a$ ,  $D_A$ , গণনা করুন।  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  -এর প্রমাণ গঠনজনিত গিবস মুক্ত শক্তির মান  $24.4\text{Kcal mol}^{-1}$  এবং  $\text{NO}_2(\text{g})$  -এর প্রমাণ গঠনজনিত মুক্তশক্তির মান  $12.3\text{Kcal mol}^{-1}$ ।

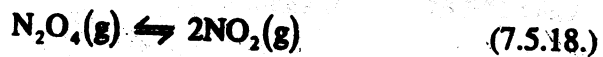
14. : A -র গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি, উষ্ণতা হ্রাস এবং অনুঘটকের উপস্থিতি  $\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$  ( $\Delta H$  ঋণাত্মক) পৃথকভাবে সাম্যাবস্থার উপর কি রকম প্রভাব ফেলবে যুক্তি সহকারে ব্যাখ্যা করুন।

15. :  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  এই তাপগ্রাহী সমসত্ত্ব সাম্যাবস্থাকে বাম দিক থেকে ডান দিকে নিতে হলে যে সমস্ত শর্তাবলীর পরিবর্তন করতে হবে তা - শ্যাটেলিয়ারে নীতির সাহায্যে ব্যাখ্যা করুন।

## 7.9. উত্তর মালা

### অনুশীলনী 7.6

1. :- নাইট্রোজেন টেট্রোকসাইডের বিয়োজন বিক্রিয়া :



$\alpha$  বিয়োজন মাত্রা হলে সাম্যাবস্থায়  $(1 - \alpha)$  মোল  $N_2O_4(g)$  এবং  $2\alpha$  মোল  $NO_2(g)$  থাকে। মোট মোল সংখ্যা  $[(1 - \alpha) + 2\alpha]$  বা  $1 + \alpha$ । তাহলে  $N_2O_4(g)$  -এর অংশ চাপ  $[(1 - \alpha) / (1 + \alpha)] \times P$  ; আবার,  $NO_2(g)$  -এর অংশ চাপ  $[2\alpha / (1 + \alpha)] \times P$ ।

$$\text{বিক্রিয়াটির চাপ সাম্যগ্ৰন্থক, } K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \quad (7.5.19.)$$

$$K_p = \frac{[2\alpha / (1 + \alpha)]^2 \cdot P^2}{[(1 - \alpha) / (1 + \alpha)] P}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P. \quad (7.5.20.)$$

$$\text{অথবা, } K_p / 4P = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}.$$

বিয়োজন মাত্রা কম হলে,  $\alpha \ll 1$ ,

$$\alpha^2 = K_p / 4P.$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{K_p / 4P}. \quad (7.5.21.)$$

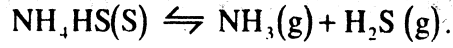
7.5.21 সমীকরণ থেকে বলা যায় যে, চাপ বৃদ্ধি পেলে বিয়োজন মাত্রা হ্রাস পাবে, যেহেতু বিক্রিয়াটির ক্ষেত্রে  $K_p$  একটি ধ্রুবক।

গ্যাসীয় বিক্রিয়ায়,  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

$$\text{চাপ সাম্যগ্ৰন্থক, } K_p = \left( \frac{n_C^\gamma \times n_D^\delta}{n_A^\alpha \times n_B^\beta} \right) \times \left( \frac{P}{\sum n} \right)^{\Delta v}$$

স্থির আয়তনে চাপ বৃদ্ধি পেলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ হ্রাস পাবে ; আবার, চাপ কমালে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পাবে।

কঠিন  $\text{NH}_4\text{HS}$  -এর বিয়োজন



x gm কঠিন  $\text{NH}_4\text{HS}$  - এর বিয়োজনে

$$\text{NH}_3(\text{g}) = x / 3 \text{gms.} = x / 51 \text{mole}$$

$$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 2/3x \text{gms.} = x / 51 \text{mole}$$

বিক্রিয়ার চাপ সাম্যপ্রবন্ধ,  $K_p = p^2$ .

$$p^2 = 5.48 \times 10^{-2}$$

$$p = 2.341 \times 10^{-1}$$

$$p = 0.2341 \text{atm}$$

আবার, বিয়োজনের ফলে মোট চাপ,

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{0.082 \times 293}{5}$$
$$= 4.8 \text{atm.}$$

আবার, অণুভগ্নাংশ,  $x = p/P = 0.2341/4.8$

$$x = 0.048.$$

∴ কঠিন  $\text{NH}_4\text{HS}$  এর ন্যূনতম পরিমাণ =  $0.048 \times 51 \text{g}$ .

$$= 2.448 \text{g}.$$

**প্রান্তিক প্রশ্নাবলি**

8.1 :  $\text{C}(\text{graphite}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{diamond})$   $\Delta H = +450 \text{cals}$ . উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে  $\text{C}(\text{diamond})$  এর পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে।

8.2 : দ্রবণ প্রক্রিয়া তাপগ্রাহী হ'লে উষ্ণতা বৃদ্ধি করলে দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাবে; দ্রবণ-প্রক্রিয়া

- তাপমোচী হ'লে উষ্ণতা হ্রাস করলে দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাবে।
- 8.3 : আয়তন বৃদ্ধি সহকারে লবণ সম্পৃক্ত দ্রবণ প্রস্তুত করলে চাপ বৃদ্ধি করলে দ্রাব্যতা হ্রাস পাবে।
- 8.4 : বিক্রিয়াজাত পদার্থ হ্রাস পাবে।
- 8.5 : বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পাবে।
- 8.6 : (i)  $\text{NH}_3$  উৎপাদন বৃদ্ধি পাবে।  
(ii)  $\text{NO}_2$  - র উৎপাদন হ্রাস পাবে।  
(iii) সাম্যাবস্থার কোন পরিবর্তন হবে না।
- 8.7 : (i) স্থির আয়তনে সাম্যাবস্থা প্রভাবিত হবে না।  
(ii) স্থির চাপে সাম্যাবস্থা এমন ভাবে পরিবর্তিত হবে যে উৎপন্ন পদার্থের পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে।
- 8.8 : (i)  $\Delta G = +10.884\text{Kcals}$  .  
(ii) স্বতঃস্ফূর্তভাবে ঘটবে না।
- 8.9 : বিয়োজন চাপ  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  - এর প্রারম্ভিক পরিমাণের উপর নির্ভর করে না।  
সমান সাম্য চাপে উপনীত হবে।
- 8.10:  $\text{CaCO}_3$  - র বিয়োজন চাপ  $\text{CaO}$  - র পরিমাণের উপর নির্ভর করে না,  $\text{CaO}$  - র জলীয়বাষ্পের সঙ্গে বিক্রিয়া সম্ভব নয়।
- 8.11 : (i)  $\alpha = 2 \times 10^{-4}$ .  
(ii)  $\Delta H_{373}^\circ = 25.1\text{Kcal}$
- 8.12 : (i) আয়তন সঙ্কোচনে বা চাপ বৃদ্ধি করলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ হ্রাস পাবে ;  
(ii) উষ্ণতা বৃদ্ধি কবলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পাবে।

- 8.13 :  $K_p = 1.395$  ,  $K_c = 1.87 \times 10^{-3}$
- 8.14 : A - র গাঢ়ত্ব বৃদ্ধি হলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ C-র পরিমাণ বৃদ্ধি পাবে ;  
 $\Delta H$  ঋণাত্মক, অতএব উষ্ণতা হ্রাস পেলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ বৃদ্ধি পাবে ;  
অণুঘটকের উপস্থিতি, দ্রুত সাম্যাবস্থায় পৌঁছতে সাহায্য করবে।
- 8.15 : উষ্ণতা বৃদ্ধি এবং চাপ হ্রাস করে।



---

## একক 8 □ আয়নীয় সাম্য (Ionic equilibrium)

---

গঠন

8. প্রস্তাবনা

উদ্দেশ্য

8.1 তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ, তড়িৎ বিয়োজন, আয়নীয় সাম্য।

8.2 বিয়োজন সাম্য ধ্রুবক, বিয়োজন মাত্রা, আয়নন মাত্রা, অস্টওয়াল্ডের লঘুতা সূত্র।

8.3 জলের আয়নীয় গুণফল ( $K_w$ ), pH।

8.4 স্বল্পদ্রব্য তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা, দ্রাব্যতা গুণফল, গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক।

8.5 আয়নীয় মাত্রা ( $\mu$ )

8.6 ডিবাই - হকেল তত্ত্ব।

8.7 দ্রাব্যতা সাম্যাবস্থা, দ্রাব্যতা গুণফল।

8.8 দ্রাব্যতা ও সক্রিয়তা গুণক, অ-সাধারণ আয়ন প্রভাব।

8.9 দ্রাব্যতা থেকে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক নির্ণয়।

8.10 সম - আয়ন প্রভাব।

8.11 জটিল আয়ন।

8.12 নির্বাচিত পুস্তক সংকলন।

8.13 প্রাসঙ্গিক প্রশ্নাবলি

8.14 উত্তরমালা

## 8. : প্রস্তাবনা :-

কোনো তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তড়িৎবিয়োজন ও তার বিয়োজন মাত্রা কিভাবে আয়নীয় সাম্য দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় সেটাই এই পরিচ্ছেদের আলোচ্য বিষয়। কোন অ্যাসিডের কোন গাঢ়ত্বে একটি নির্দিষ্ট মাত্রার  $H^+$  আয়ন দ্রবণে সামিল হবে ; কোনো লবণের দ্রাব্যতা কিভাবে অন্য আয়নের উপস্থিতির ওপর নির্ভর করে — এই সবই নির্ধারিত হয় বিয়োজন সাম্য ধ্রুবকের ওপর। এই সংক্রান্ত বিষয়ে ডিভাই হুকেল তত্ত্ব (Debye - Huckel Theory) বিশেষভাবে পরিলক্ষণীয়। জটিল আয়ন সৃষ্টির কথাও আলোচনা করা হয়েছে।

### উদ্দেশ্য :

- এই এককটি পাঠের উদ্দেশ্য হল নিচের বিষয়গুলি সম্পর্কে ধারণা দেওয়া :
- তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের তড়িৎবিয়োজন ও বিয়োজন মাত্রা কিভাবে আয়নীয় সাম্য দ্বারা নিয়ন্ত্রিত হয় ;
- কোনো অম্ল বা ক্ষারের কোন নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের  $H^+$  এর মাত্রা বা pH নির্ণয় ;
- দ্রাব্যতা গুণফল এবং তার উপর সাধারণ আয়নের প্রভাব এবং অন্যান্য আয়নের উপস্থিতির প্রভাব ;
- ডিভাই - হুকেল তত্ত্ব এবং সক্রিয়তা গুণাঙ্কের সৃষ্টি আয়নীয় মাত্রার সম্পর্ক।
- গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক নির্ণয় (দ্রাব্যতা থেকে)।

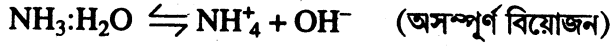
## 8.1 তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ, তড়িৎ বিয়োজন, আয়নীয় সাম্য (Electrolyte, Electrolytic Dissociation, Ionic Equilibrium)

গলিত অবস্থায় অথবা দ্রবণে (জলীয় বা অ-জলীয়) তড়িৎ পরিবহণে সক্ষম পদার্থকে তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ বলা হয়।

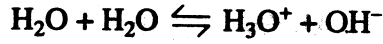
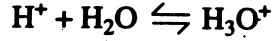
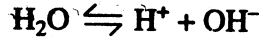
উদাহরণ স্বরূপ :  $HCl$ ,  $CH_3COOH$  (অ্যাসিড),  $NaOH$ ,  $NH_3$  (জলীয় দ্রবণ) বা  $NH_4OH$  (ক্ষার)  $NaCl$ ,  $CH_3COONH$  (লবণ)।

এই সমস্ত পদার্থ গুলির তড়িৎবিয়োজন ঘটে, এবং দুই প্রকারের আয়ন সৃষ্টি হয়ে আয়নীয় সাম্যাবস্থা উপস্থিত হয়। যেমন —  $(AB \rightleftharpoons A^+ + B^- \quad A_pB_q \rightleftharpoons pA^{+m} + qB^{-n})$  এখানে তড়িৎ প্রশম নীতি (Electroneutrality principle) অনুযায়ী  $pm = qn$ । বিয়োজন দুই প্রকার সম্পূর্ণ এবং অসম্পূর্ণ।

যেমন KOH, NH<sub>4</sub>OH (সম্পূর্ণ বিয়োজন)



KOH একটি তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ ও NH<sub>3</sub> বা জলীয় একটি মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ। মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের মধ্যে জল (H<sub>2</sub>O) একটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ উদাহরণ, জলের বৈশিষ্ট্য হ'ল এটি একটি প্রোটন বিনিময়কারী দ্রাবক (amphiprotic solvent)।



জলে দ্রবীভূত বিভিন্ন দ্রাব এই H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> এবং OH<sup>-</sup> আয়নের সঙ্গে বিক্রিয়া করে অনেক পার্শ্ব প্রক্রিয়া দেয় যার ফলে বিশেষ কিছু অভিনব ধর্ম প্রকাশ পায় দ্রবণটির। লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ (Salt hydrolysis) এই প্রসঙ্গে বিশেষ দ্রষ্টব্য।

জলের এই স্বতঃ - আয়নন (auto - ionization) একটি তাপশোষী ক্রিয়া। উষ্ণতা বাড়ার সঙ্গে সঙ্গে বাড়ে, উষ্ণতা কমলে কমে।

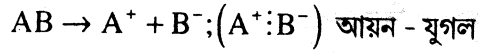
---

## 8.2 বিয়োজন সাম্য ধ্রুবক, বিয়োজন মাত্রা, আয়নন মাত্রা, অস্টওয়াল্ডের লঘুতা সূত্র।। (Dissociation Equilibrium Constant, Degree of Dissociation, Degree of Ionization, Ostwald Dilution Law)

---

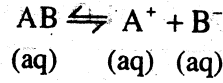
তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের মধ্যে লবণগুলি (KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> প্রভৃতি) কঠিন অবস্থায় আয়নদ্বারা গঠিত। ইহাদের দ্রবীভূত করার পূর্বেই ইহারা সম্পূর্ণ রূপে আয়নিত, অর্থাৎ আয়নন মাত্রা (degree of ionization) 100%। কিন্তু জলে দ্রবীভূত করলে কঠিন কেলাস ভেঙে গিয়ে বস্তুটি জলে মিশে যায় আয়ন আকারে। এই অবস্থায় কিন্তু সব “কনা”গুলি মুক্ত আয়ন (Free ion) হিসাবে বিরাজ করে না। গাঢ়ত্ব অনুযায়ী এদের বিভিন্ন বিয়োজন মাত্রা (Degree of dissociation)) হয়। অবশ্য দ্রবণের অসীম লঘুতায় আয়নগুলি পরস্পরের থেকে

অনেক দূরে থাকার ফলে আন্তঃ-আয়নীয় (inter-ionic) আকর্ষণ কমে যায় এবং বিয়োজন মাত্রা 100% পৌঁছায়। সাধারণ গাঢ়ত্রে আয়ন-জোড় (ion-pair) বা অনেক সময় আয়ন-ত্রিতয় (ion-triplet) তৈরী হয় -যেমন

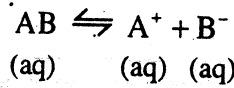


$(A^+ \cdots B^- \cdots A^+), (B^- \cdots A^+ \cdots B^-)$  আয়ন ত্রিতয়। লঘুতে বাড়ালে এই সংযুক্ত কণা গুলি সাধারণ মুক্ত আয়ন দেয়।

মৃদু তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের অণুগুলি ( $CH_3COOH, NH_4OH$ ) যেগুলি অবশ্য দ্বি-মেরুধর্মী (dipolar), জলীয় দ্রবণে তাপমাত্রা ও গাঢ়ত্ব অনুসারে বিভিন্ন মাত্রায় আয়নিত হয়। তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের আয়নীয় সাম্য এইরূপ।



এখানে aq ( $\equiv$  aqueous) লিখে বোঝানো হয়েছে অণু ও আয়নগুলি জলীয় দ্রবণে (aqueous solution) বর্তমান, অর্থাৎ সেই সমস্ত অণু ও আয়নগুলি দ্রাবক সংযোজিত (solvated)।  $A^+$  ও  $B^-$  আয়নগুলি দ্রাবক সংযোজিত অবস্থায় যথেষ্ট সুস্থিত (stable) এবং এদের আর্দ্রবিশ্লেষণ হয় না। যদি AB-র প্রাথমিক গাঢ়ত্ব  $C$  মোল/লি, এবং বিয়োজন মাত্রা (আয়নন মাত্রা-ও বটে)  $\alpha$  হয় ( $\alpha < 1$ ) তবে



সাম্যাবস্থায়

$$C(1-\alpha) \quad C\alpha \quad C\alpha$$

গাঢ়ত্ব,  $[ ]_e$

এখানে  $[ ]_e$  -র e বোঝাচ্ছে equilibrium বা সাম্যাবস্থা।

সাম্যাবস্থার সংজ্ঞা অনুসারে,

$$K = \frac{[a_{A^+(aq)}]_{eqm} [a_{B^-(aq)}]_{eqm}}{[a_{AB(aq)}]_{eqm}}$$

যদি AB একটি অ্যাসিড হয়  $K = K_a$ ,

যদি AB একটি ক্ষার হয়  $K = K_b$ ,

এই চিহ্ন সাধারণতঃ ব্যবহার করা হয়।

যেহেতু  $a = C \times f$ , অর্থাৎ

সক্রিয়তা (a) = গাঢ়ত্ব (C) × সক্রিয়তা গুণক (f)

সুতরাং

$$K = \left( \frac{C_A \times C_{B^-}}{C_{AB}} \right)_{\text{eq}} \left( \frac{f_A \times f_{B^-}}{f_{AB}} \right)_{\text{eq}} \quad (2)$$

যদি দ্রবণটি অত্যন্ত লঘু হয় তাহলে  $a = c$  অর্থাৎ,  $f \rightarrow 1$ .

$$K = \frac{C_A \times C_{B^-}}{C_{AB}} = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} \quad (3)$$
$$K = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

স্থির তাপমাত্রায় K একটি ধ্রুবক, সুতরাং  $\alpha$ -র মান (Eq:3), দ্বিঘাত সমীকরণ, হতে পাওয়া যাবে।

(i) যদি  $\alpha \ll 1$  হয় তবে  $K = C\alpha^2$  এবং  $\alpha = \sqrt{K/C}$  (4)

(Eq.4) থেকে দেখা যাচ্ছে যে C কমালে (লঘুতা বাড়ালে) বিয়োজন মাত্রা  $\alpha$  বৃদ্ধি পায় এবং অসীম লঘুতায়  $\alpha$ -র মান 1 (100% বিয়োজিত) হয়। ইহাই অস্টওয়াল্ডের লঘুতা সূত্র (Ostwald Dilution Law)।

(ii) যদি  $\alpha$ -র মান খুব ছোট না হয় তবে দ্বিঘাত সমীকরণ (Eq:3) সমাধান করে পাই

$$\alpha = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C};$$

এখানে  $\alpha$ -র মান  $\frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C}$  নেওয়া হবে না কারণ  $\alpha$ -র মান সবসময় ধনাত্মক,

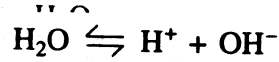
$$\text{সুতরাং, } \alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2C} \quad (5)$$

$$[A^+]_e = [B^-]_e = \alpha C = -\frac{1}{2}K + \sqrt{\frac{1}{4}K^2 + KC} \quad (6)$$

### অনুশীলনী :- 1

1. একটি দুর্বল একক্ষারীয় অ্যাসিড - এর 0.01(M) দ্রবণ নেওয়া হলো। (a) এই দ্রবণের বিয়োজন মাত্রা কত হবে? [ $K_a = 1.34 \times 10^{-5}$ ] (b) সাম্যাবস্থায়  $[H^+]$  মান কত? (c) একই গাঢ়ত্ব - র HCl দ্রবণে  $[H^+]$  মান কত?

### 8.3 জলের আয়নীয় গুণফল, ( $K_w$ ); pH [Ionic Product of Water, ( $K_w$ ); pH]



$$K = \frac{a_{H^+} \times a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

বিশুদ্ধ জলের সক্রিয়তার মান 1 (activity of water = 1) কারণ সেটি হলো জলের প্রমাণ অবস্থা (Standard state)।

$$\text{সুতরাং, } a_{H^+} \times a_{OH^-} = K \times a_{H_2O} = K \times 1 = K$$

এই মান (K) কে  $K_w$  বলে চিহ্নিত করা হয়

$$a_{H^+} \times a_{OH^-} = K_w. \quad (7)$$

বিশুদ্ধ জলে এবং অত্যন্ত লঘু দ্রবণে (Eq.7) প্রযোজ্য, এবং এই ক্ষেত্রে আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক (f)-র মান 1(প্রায়)। সুতরাং  $a = C \times f + C$  (মান সমান)

$$K_w = C_{H^+} \times C_{OH^-} \quad (8)$$

বিশুদ্ধ জলে 25°C তাপমাত্রায়,  $K_w$ -র মান  $1.0 \times 10^{-14}$  সুতরাং এই ক্ষেত্রে  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ ; 25°C তাপমাত্রায়  $1.0 \times 10^{-7}$  গ্রা - আয়ন / লি  $H^+$  এবং  $OH^-$  আয়ন আছে, ফলে জল প্রশম। তাপমাত্রার পরিবর্তনে  $K_w$ -র বদল হয়। জলের বিয়োজন একটি তাপশোষী প্রক্রিয়া, সুতরাং লে-শ্যাতেলিয় নীতি (Le Chatelier Principle) অনুযায়ী তাপমাত্রা বাড়ালে প্রক্রিয়াটি বেশী পরিমাণে সম্পন্ন হয়,  $K_w$  মান বৃদ্ধি পায় [20°C,  $K_w = 0.681 \times 10^{-14}$ ; 50°C,  $K_w = 5.474 \times 10^{-14}$ ]। মনে রাখতে হবে উচ্চ তাপমাত্রায় জলে  $[H^+]$  ও  $[OH^-]$  দুই - এর মান বেশী কিন্তু পরস্পরের মান সমান তার ফলে সব তাপমাত্রাতেই জল প্রশম।

$10^{-7}$  গ্রা আয়ন/লি একটি অতি ছোট সংখ্যা, এই রাশিকে একটি ধনাত্মক সাধারণ রাশির মত লেখার লক্ষ্যে ড্যানিশ জৈব রসায়নবিদ সোরেন সেন (SORENSEN) দ্রবণে  $[H^+]$ , অর্থাৎ  $H^+$  আয়ন গাঢ়ত্ব, প্রকাশের এই রীতি,  $pH = -\log_{10}[H^+]$ , প্রবর্তন করেন।  $pH$ -র প্রতীকটির পূর্ণরূপ হলো puissance d' hydrogen (hydrogen exponent) বা হাইড্রোজেন প্রাবল্য। এই রীতি বিস্তৃত করে আমরা লিখতে পারি : যদি  $X$  একটি আয়ন বা অনুর গাঢ়ত্ব অথবা একটি রাশি চিহ্নিত করে তবে  $pX = -\log_{10}(X)$ ।

[প্রকৃত পক্ষে গাঢ়ত্বের বদলে সক্রিয়তা ব্যবহার করতে হবে  $pH = -\log_{a_{H^+}}$ ] এই চিহ্নিতকরণ (notation) অনুযায়ী :

$$\begin{aligned} (i) pH &= -\log_{10}[H^+] & (ii) pOH &= -\log_{10}[OH^-], \\ (iii) pAg &= -\log_{10}[Ag^+], & (iv) pCH_3COOH &= -\log_{10}[CH_3COOH], \\ & & (10) & \\ (v) pK_a &= -\log_{10}K_a, & (vi) pK_b &= -\log_{10}K_b, \\ (vii) pK_w &= -\log_{10}K_w, & (viii) K_w &= C_{H^+} \times C_{OH^-}, \end{aligned}$$

সুতরাং  $pK_w = pH + pOH$ । মনে রাখতে হবে 25°C  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$  সুতরাং  $pK_w = 14$

এবং বিশুদ্ধ জল ও লঘু দ্রবণে ( $f = 1$ )  $pH + pOH = pK_w = 14$ । একমাত্র বিশুদ্ধ জলেই

$$pH = pOH = \frac{1}{2} pK_w = 7$$

। অন্য যে কোনো তাপমাত্রায় এই ধরনের সমীকরণ প্রযোজ্য।

---

### অনুশীলনী - 2

---

1.  $20^\circ\text{C}$  ও  $50^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় জলের pH বের করুন। কোন জলে বেশি আম্লিক। কারণ ব্যাখ্যা করুন। ( $20^\circ\text{C}$  ও  $50^\circ\text{C}$ -এ  $K_w$ -র মান যথাক্রমে  $0.681 \times 10^{-14}$  ও  $5.474 \times 10^{-14}$ )

2.  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় (i)  $10^{-3}(N)\text{NaOH}$ , (ii)  $0.05M \text{H}_2\text{SO}_4$  এবং (iii)  $10^{-8}(N)\text{HCl}$  এর pH কত?

3.  $3.00$  মোলাল  $\text{HCl}$  এর pH কত? (এই গাঢ়ত্বে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক =  $1.31$ )

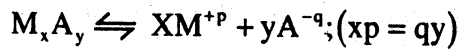
pH-র মান 0-র থেকে কম (ঋণাত্মক) বা 14-র থেকে বেশী হতেই পারে। তবে এখানে সক্রিয়তার মান অবশ্যই ব্যবহার করতে হবে। pH-স্কেল একটি ব্যবহারিক স্কেল যেখানে ক্ষুদ্র, অতি ক্ষুদ্র গাঢ়ত্বের বদলে পূর্ণ ঋণাত্মক রাশি ব্যবহার করাই ছিল মূল উদ্দেশ্য। কিন্তু গাঢ় বা অতি গাঢ় দ্রবণের ক্ষেত্রে সরাসরি মোলারিটি, মোলালিটি বা নর্মালিটি ব্যবহার করাটা বাঞ্ছনীয়।

---

### 8.4 স্বল্পদ্রব্য তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা, দ্রাব্যতা গুণফল, গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক (Sparingly soluble electrolytes : Solubility, Solubility product, Mean ionic activity coefficients)

---

একটি তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ  $M_xA_y$ , যখন দ্রবণে দ্রবীভূত হয়ে আয়নিত হয় তখন এই সাম্যাবস্থা উপস্থিত হয়।



যদি  $a$  = তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের সক্রিয়তা

$a_+ / a_-$  = ঋণাত্মক বা ঋণাত্মক আয়নের সক্রিয়তা

$a_{\pm}$  = গড় আয়নীয় সক্রিয়তা, হয় তবে

$$a = (a_+)^x (a_-)^y = (a_{\pm})^{x+y}, \text{ এবং}$$

(11)



1-1 তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের জন্য  $x = y = 1$

$$a = (a_{\pm})^2 \quad (12)$$

তড়িৎ রাসায়নিক বিভব পরীক্ষা থেকে  $a$  অথবা  $a_{\pm}$  দুইই পাওয়া সম্ভব। বাষ্পীয় চাপ ও হিমাঙ্ক অবনমন পদ্ধতিতে  $a$  -র মান মোলালিটিতে (মোল) প্রকাশিত গাঢ়ত্বের সমান, কারণ অতি লঘু দ্রবণে  $a$  -এবং  $m$  সমান। এই পরীক্ষা থেকে  $a$  -র মান পাওয়া যায়। (Eq.11) ব্যবহার করে  $a_{\pm}$  পাওয়া সম্ভব।

আবার  $a_{+} = m_{+} \cdot \gamma_{+}$ ;  $a_{-} = m_{-} \cdot \gamma_{-}$  ( $m_{i}$  = আয়নের মোলালিটি,  $\gamma_{i}$  = মোলাল আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক)

$$a = (m_{+} \gamma_{+})^x \cdot (m_{-} \gamma_{-})^y = (a_{\pm})^{x+y} \quad (13)$$

যদি  $m =$  তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থের মোলালিটি, তাহলে  $m_{+} = xm$  ;  $m_{-} = ym$ । এই মান (Eq.13) বসালে পাই

$$a = (xm\gamma_{+})^x \cdot (ym\gamma_{-})^y = x^x y^y (m\gamma_{\pm})^{x+y} \quad (14)$$

এখানে সংজ্ঞা হিসাবে বলা যায়

$$(\gamma_{\pm})^{x+y} = \gamma_{+}^x \cdot \gamma_{-}^y \quad (15)$$

যদি  $a$  পরীক্ষালব্ধ সক্রিয়তা হয় তবে (Eq.14) থেকে  $\gamma_{\pm}$  -র মান সহজেই নিরূপণ করা সম্ভব।

1-1 তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ (NaCl) -র ক্ষেত্রে  $x = 1 = y$

$$a = (a_{\pm})^2 = m^2 \gamma_{\pm}^2;$$

2-1, বা 1-2  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$  ক্ষেত্রে

$$a = (a_{\pm})^3 = 1^1 \times 2^2 \times (m\gamma_{\pm})^3 = 4m^3 \gamma_{\pm}^3$$

2-2  $ZnSO_4$  ক্ষেত্রে,  $a = (a_{\pm})^4 = 2^2 \times 2^2 \times (m\gamma_{\pm})^4 = 16m^4 \gamma_{\pm}^4$

যখন সক্রিয়তা  $a = c \times f$  হিসেবে লেখা হয় (  $C =$  মোলার গাঢ়ত্ব,  $f =$  মোলার সক্রিয়তা গুণক ) তখন অনুরূপ সমীকরণ পাওয়া যায়। দেখা যায় 0.1 মোলার ( বা মোলাল ) গাঢ়ত্বের জন্য  $f$  এবং  $\gamma$  -র মানের পার্থক্য 0.5% -র বেশী নয়, এবং আরো লঘু দ্রবণে পার্থক্য আরো অনেক কম।

**Table 1**

(m) Molality	HCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub>
0.001	0.966	0.966	0.888	0.734
0.01	0.906	0.903	0.732	0.387
0.10	0.798	0.778	0.524	0.148
1.00	0.811	0.656	0.725	0.044
2.00	1.011	0.670	1.554	0.035
3.00	1.310	0.719	3.380	0.041

Table 1. লক্ষ্য করলে কয়েকটি বৈশিষ্ট্য নজরে আসে (i) গাঢ়ত্ব  $m$  বাড়ালে  $\gamma$  কমে, কমেতে কমেতে তার সর্বনিম্ন মান অতিক্রম করে আবার বাড়তে থাকে। (ii) তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের লঘু দ্রবণে সক্রিয়তার মান ( যাকে আমরা কার্যকরী গাঢ়ত্ব বা আর্দশ গাঢ়ত্ব ভাবে পারি ) গাঢ়ত্বের চেয়ে কম হয়। কিন্তু ঘন ও অতি ঘন দ্রবণে কার্যকরী গাঢ়ত্ব পরীক্ষালব্ধ গাঢ়ত্বের চেয়ে বেশী হয়। (iii) একই ধরণের যোজ্যতা বিশিষ্ট পদার্থের [ HCl, NaCl ] লঘু দ্রবণে একই গাঢ়ত্বে প্রায় একই মানের আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক পাওয়া যায়। (iv) যদি তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের যোজ্যতার গুণফল বেশী হয় তবে একই গাঢ়ত্বে  $\gamma$  -র মান কম হবে। যেমন  $m = 0.10$ ,  $\gamma$  -র মান HCl -র জন্য 0.798, CaCl<sub>2</sub> 0.524, ZnSO<sub>4</sub> 0.148.

## 8.5 আয়নীয় মাত্রা ( Ionic Strength ) : $\mu$

আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক কিভাবে গাঢ়ত্বের সঙ্গে ( বিশেষ করে, দ্রবণে যোগ করা অন্যান্য তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের উপস্থিতিতে ) পরিবর্তিত হয় সেটি পরিষ্কার ভাবে উপলব্ধির জন্য আয়নীয় মাত্রার,  $\mu$ , (Ionic Strength) — ধারণাটি 1921 সালে GN Lewis ও M Randall প্রচলন করেন।

**সংজ্ঞা :** দ্রবণে উপস্থিত সমগ্র আয়ন সমূহের মোলালিটি এবং তড়িৎ আধানের বর্গের গুণফলের সমষ্টির অর্ধেক হ'ল আয়নীয় মাত্রা।

$$\text{অতএব, } \mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (i6)$$

$$= \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2 + \dots)$$

যেখানে  $m$  = আয়নের মোলালিটি

$Z$  = আয়নের তড়িৎআধান (শুধু মান)

যোগফলটি সমস্ত আয়নগুলির উপর নেওয়া হবে।

লক্ষণীয় (i) এই যে মিশ্র দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা = উপাদান গুলির আয়নীয় মাত্রার যোগফল। (ii) যদি দ্রবণে কোন অতড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ (ইউরিয়া, গ্লুকোজ, সুক্রোজ, ইত্যাদি) মেশানো থাকে, তাহলে আয়নীয় মাত্রা নির্ণয় করার সময় এই সমস্ত পদার্থের কোনো ভূমিকা থাকবে না (iii) একটি প্রদত্ত তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক ( $f$  বা  $\gamma$ ) -র মান সমস্ত সম-আয়নীয় মাত্রার দ্রবণেই সমান, দ্রবণের উপাদান গুলি যাই হোক না কেন। (iv) একটি নির্দিষ্ট তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের আয়নীয় মাত্রার মান নির্ধারিত হয় মিশ্রদ্রবণের মোট আয়নীয় মাত্রার উপর — কোনো বিশেষ উপাদানের আয়নীয় মাত্রার ওপর নির্ভর করে না।

### অনুশীলনী - 3

1. একটি দ্রবণে 0.1 যোগফল KCl ও 0.2 যোগফল  $K_2SO_4$  আছে। দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা কত?

---

### 8.6 ডিবাই - হকেল তত্ত্ব : (Debye - Huckel Theory)

---

কোন তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণে আয়নগুলির আদর্শ ব্যবহার থেকে বিচ্যুতির পরিমাপ তার গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্কের মানের ওপর নির্ভর করে। এই মান 1 - র থেকে যত তফাৎ হবে (বেশী বা কম) দ্রবণের ব্যবহার ততই অনাদর্শ হবে। গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্কের ( $f$ ) সঙ্গে আয়নীয় মাত্রার ( $\mu$ ) সম্পর্কই ডিবাই - হকেল তত্ত্বের মাধ্যমে স্থাপিত হয়। এই তত্ত্ব-র গাণিতিক রূপ

$$\log f_i = -1.823 \times 10^6 \frac{Z_i^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{\mu} \quad (17)$$

এখানে  $f_i$  = আয়ন (i) - এর আয়নীয় সক্রিয়তা গুণাঙ্ক,

$Z_i$  = আয়ন (i) - এর যোজ্যতা

$\mu$  = দ্রবণের মোট আয়নীয় মাত্রা

D = দ্রাবকের ডাই - ইলেকট্রিক স্থিরাক্ষ

(dielectric constant of the solvent)

T = উষ্ণতা (কেলভিন)

D এবং T - র মান স্থির থাকলে

$$\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{\mu} \quad (18)$$

A = ডিভাই ছকেল ধ্রুবক (নির্দিষ্ট দ্রাবক ও স্থির উষ্ণতার জন্য)

সুতরাং

$$\log f_{\pm} = -AZ_{\oplus}Z_{\ominus}\sqrt{\mu} \quad (19)$$

$Z_{\oplus}$  বা  $Z_{\ominus}$  আয়নের যোজ্যতা (সংখ্যা মাত্র)

যদি দ্রাবক জল হয়, এবং T = 298.15 K

তবে D = 78.54, তখন (Eq.19) কে লেখা যায়

$$\log f_{\pm} = -0.509Z_{\oplus}Z_{\ominus}\sqrt{\mu} \quad (20)$$

[ (Eq.18) থেকে (Eq. 19) আসার পদ্ধতি এইরূপ :

$$(f_{\pm})^{x+y} = (f_{+})^x \cdot (f_{-})^y$$

$$\therefore (x+y)\log f_{\pm} = x \log f_{+} + y \log f_{-} \quad (21)$$

আবার  $M_x A_y \rightleftharpoons xM^{+z_{\oplus}} + yA^{-z_{\ominus}}$  থেকে পাই

$$xz_{\oplus} = yz_{\ominus}$$

$$\text{অর্থাৎ } \frac{x}{y} = \frac{z_{\oplus}}{z_{\ominus}} ; \frac{y}{x} = \frac{z_{\ominus}}{z_{\oplus}} ; \frac{x}{x+y} = \frac{z_{\oplus}}{z_{\oplus}+z_{\ominus}} ; \frac{y}{x+y} = \frac{z_{\ominus}}{z_{\oplus}+z_{\ominus}}$$

(Eq.21) থেকে পাই

$$\log f_{\pm} = \frac{x \log f_{\oplus} + y \log f_{\ominus}}{x+y}$$

$$= \frac{z_{\oplus} \cdot \log f_{+} + z_{\ominus} \log f_{-}}{z_{\oplus} + z_{\ominus}}$$

$$= \frac{-A\sqrt{\mu}}{z_{\oplus}z_{\ominus}} (z_{\oplus}z_{\oplus}^2 + z_{\ominus}z_{\ominus}^2)$$

$$= \frac{-A\sqrt{\mu} \cdot z_{\oplus}z_{\ominus} \cdot (z_{\oplus} + z_{\ominus})}{z_{\oplus} + z_{\ominus}}$$

$$\therefore \log f_{\pm} = -Az_{\oplus}z_{\ominus}\sqrt{\mu}$$

এই সমীকরণটিকে [Eq. 19] ডিভাই হুকেল সীমাস্ত সূত্র (Debye - Huckel Limiting Law) বলে অভিহিত করা হয়। অতি লঘু দ্রবণের পক্ষে এই সূত্রটি প্রযোজ্য ( $\mu = 0.01$ ) , আপেক্ষাকৃত গাঢ় দ্রবণের জন্য নিম্নোক্ত সমীকরণটি খাটে

$$\log f_{\pm} = -Az_{\oplus}z_{\ominus}\sqrt{\mu} + C\mu$$

(22)

A এবং C দুটিই ধ্রুবক তবে C নির্ভর করে তড়িৎবিশ্লেষ্য পর্দাথের নিজস্ব ধর্মের ওপর। সমীকরণটি প্রায় 1(M) গাঢ়ত্ব অবধি ভালো ফল দেয়।

[Eq. 22] - এ দুটি রাশি আছে যেগুলি  $\mu$  - র নির্ভরশীল, কিন্তু চিহ্ন বিপরীত। লঘু দ্রবণে f - র মান 1 - র থেকে কম, গাঢ়ত্ব বাড়ালে প্রথম রাশির প্রভাবে f - কমতে থাকে। গাঢ়ত্ব আরো বাড়লে f - র মান তার সর্বনিম্ন মান পেরিয়ে আবার বাড়তে থাকে দ্বিতীয় রাশির প্রভাবে এবং কোনো বিশেষ অবস্থায় ( C ও A -এর মানের উপর নির্ভরশীল এমন  $\mu$  - র মানের ওপরে) f - এর মান 1 - র চাইতে বেশী হতে পারে। f -র মান 1 -র চেয়ে বেশী (Table 1 দ্রষ্টব্য) এমন অবস্থায় দ্রবণের অভ্যন্তরীণ চিত্র অনেকটা এই রূপ : আয়ন ও দ্বিমেরুধর্মী দ্রাবক

অণুগুলির মধ্যে আকর্ষণ বলের প্রভাবে এমন ভাবে দ্রাবক অণুগুলির পৃথকীভবন (segregation) ঘটে যে মুক্ত (free, unattached) দ্রাবক অণুর সাপেক্ষে কার্যকরী (effective) গাঢ়ত্ব পরীক্ষালব্ধ (actual, experimental) গাঢ়ত্বের চেয়ে বেশী হয়। দ্রাবকের ভিতর মুক্ত অণুর সংখ্যার সংকোচন দেখা যায় জৈব রসায়নের লবণ ক্ষেপণ (salting out) উদাহরণে। এখানে অতিরিক্ত তড়িৎ-বিশ্লেষ্য পদার্থ (লবণ) দ্রবণে যোগ করে অ-তড়িৎবিশ্লেষ্য বা মৃদু তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রাব্যতা কমিয়ে দেওয়া হয় এবং তখন এই পদার্থটি সহজেই অধঃক্ষিপ্ত হয়।

## 8.7 দ্রাব্যতা সাম্যাবস্থা : দ্রাব্যতা গুণফল (Solubility Equilibria : Solubility Product)

একটি লবণের সম্পৃক্ত দ্রবণে অতিরিক্ত কঠিন দ্রাব ও দ্রাবক - সংযোজিত আয়নগুলির মধ্যে সাম্যাবস্থা বিরাজ করে।



এখানে  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  মুক্ত কিন্তু দ্রাবক সংযোজিত আয়ন

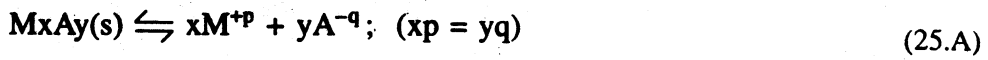
$$\text{সাম্যধ্রুবক, } K = \frac{a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \quad (23. B)$$

যেহেতু বিশুদ্ধ  $\text{AgCl}$  কঠিন অবস্থায় আছে সুতরাং, তাপগতিবিদ্যার রীতি অনুসারে, তার সক্রিয়তার মান 1 ধরা হবে

$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-} \quad (24)$$

$K_s$  (= K, এখানে) কে বলা হয় দ্রাব্যতা গুণফল ধ্রুবক (Solubility Product Constant)

লবণটির সাধারণ সংকেত  $\text{M}_x\text{A}_y$  হলে



$$K_s = (a_{\text{M}^{+p}})^x \times (a_{\text{A}^{-q}})^y \quad (25.B)$$

দ্রাব্যতা গুণফল সূত্র (Solubility Product Principle) : স্থির উষ্ণতায় একটি লবণের সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণে আয়ন উপাদান গুলির সক্রিয়তার গুণফল যেখানে আয়ন উপাদানসমূহের সহগগুলি সক্রিয়তার ঘাত উন্নীত হয়, এই ধ্রুবককে দ্রাব্যতা গুণফল ধ্রুবক বলা হয়।

অতি লঘু দ্রবণে ( $f \rightarrow 1$ ) সক্রিয়তার বদলে গাঢ়ত্ব ব্যবহার করা যেতে পারে।

$$K_s = (C_{M+p} \times f_{M+p})^x (C_{A-q} \times f_{A-q})^y$$

$$= (C_{M+p}^x \times C_{A-q}^y) (f_{M+p}^x \times f_{A-q}^y)$$

$$(C_{M+p}^x \times C_{A-q}^y) (f_{\pm})^{x+y}$$

$$K'_s = K'_s (f_{\pm})^{x+y} \quad (26)$$

$$K'_s = C_{M+p}^x \times C_{A-q}^y ; (f_{\pm})^{x+y} = (f_{M+p}^x \times f_{A-q}^y).$$

$K'_s$  এর মান  $K_s$  এর সঙ্গে সমান, যখন দ্রবণ অত্যন্ত লঘু ( $f \rightarrow 1, \mu \rightarrow 0$ )।  $K_s$  স্থির উষ্ণতায় ধ্রুবক কিন্তু  $K'_s$  নয়।  $K'_s$ -র মান  $\mu$  -র সাথে ( $f$  -এর সাথে) বদলায়।

সমীকরণ নং 26 থেকে আমরা তাপগতীয় দ্রাব্যতা গুণফল নির্ণয় করতে পারি। অতি লঘু দ্রবণে তাপগতীয় দ্রাব্যতা গুণফল ( $K_s$ ) ও গাঢ়ত্ব দ্রাব্যতা গুণফল  $K'_s$  সমান।

$$26 \text{ নং সমীকরণ থেকে আমরা পাই : } K_s = K'_s (f_{\pm})^{x+y}$$

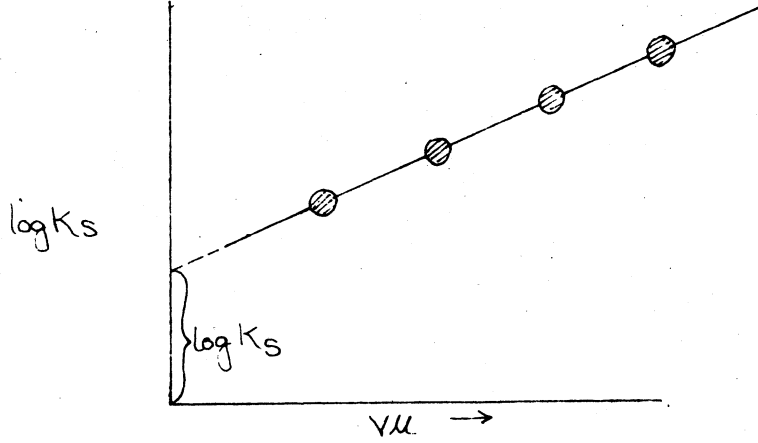
দুই দিকে লগারিদম করে  $(-1)$  দিয়ে গুণ করে পাই

$$-\log K_s = -\log K'_s - (x+y) \log f_{\pm}.$$

1-1 ভডিংবিগ্লেষ্য পদার্থের জন্য সমীকরণটি

$$\log K'_s = \log K_s + 2A z_{\oplus} z_{\ominus} v \mu.$$

$\log K'_s$  বনাম  $\sqrt{\mu}$  লেখচিত্রটি অঙ্কন করলে এবং  $\mu = 0$  পর্যন্ত লেখচিত্রটি বিবর্ধিত করলে  $\log K_s$  বা তার থেকে  $K_s$  -এর মান পাওয়া যায়। লেখচিত্রটি নিচে দেওয়া হল।



দ্রাব্যতা গুণফল-এর সঙ্গে দ্রাব্যতার সরাসরি সম্পর্ক আছে। ধরি,  $S_0 = M_x A_y$  -র দ্রাব্যতা (মোল / লি) আয়নীভবন সম্পূর্ণ ধরে নিয়ে পাই

$$C_{M^{+n}} = X S_0 \quad ; \quad C_{A^{-2}} = Y S_0 \quad (\text{গ্রাঃআয়ন / লি})$$

$$K_s = (S_0 f_{\pm})^{x+y} \cdot x^x \cdot y^y \quad (27)$$

$$K_s = S_0^{x+y} \cdot x^x \cdot y^y (f_{\pm})^{x+y} \quad (28)$$

$$= K'_s \cdot (f_{\pm})^{x+y}$$

$$\text{যেখানে } K'_s = (S_0)^{x+y} x^x \cdot y^y \quad (29)$$

কোনো 1-1 তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ যেমন  $\text{AgCl}$  -র ক্ষেত্রে

$$K'_s = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Cl}^-} = S_0^2.$$

#### অনুশীলনী - 4

1.  $\text{AgCl}$  -র দ্রাব্যতা  $1.31 \times 10^{-5}$  মোল / লি ( $250^\circ\text{C}$ )।  $K'_s, \mu, f_{\pm}, K_s$  -র মান নির্ণয় কর।



2. 0.1 (M)  $K_2CrO_4$  - এ দ্রবীভূত  $Ag_2CrO_4$  - র সম্পৃক্ত দ্রবণে  $Ag^+$  আয়নের সক্রিয়তা  $6.4 \times 10^{-6}$ ,  $25^\circ C$  তাপমাত্রায়। বিশুদ্ধ জলে  $Ag_2CrO_4$  - র দ্রাব্যতা নির্ণয় কর। [ দেওয়া আছে : 1-2 তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের 0.1(M) দ্রবণে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক 0.50]

### 8.8 দ্রাব্যতা ও সক্রিয়তা গুণক, অ-সাধারণ আয়ন প্রভাব (Solubility and activity coefficients, non-common ion effect)

একটি 1-1 তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ,  $AgCl$ , নেওয়া যাক

$$\text{উদাহরণ স্বরূপ : } K_s = S_0^2 f_0^2 \text{ (সম্পৃক্ত জলীয় দ্রবণে)} \quad (28.A)$$

এখানে  $S_0 =$  বিশুদ্ধ জলে  $AgCl$  - র দ্রাব্যতা

$f_0 =$  লঘু সম্পৃক্ত দ্রবণে গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক

এই দ্রবণে কিছু পরিমাণ অন্য লবণ যোগ করা হলো - এমন লবণ যার মধ্যে  $AgCl$  - র সাপেক্ষে সাধারণ আয়ন নেই (যেমন  $NaNO_3$ ,  $K_2SO_4$  ইত্যাদি)। এই অবস্থায়  $AgCl$  - র দ্রাব্যতা  $S_0$  থেকে বদলে  $S$  মোল/লি -এ পর্যবসিত হলো (ধরি); এবং এই অবস্থায়  $f_{\pm} =$  নতুন গড় আয়নীয় সক্রিয়তা গুণক

$$K_s = S^2 f_{\pm}^2 \quad (28.B)$$

Eqs 28.A ও 28.B থেকে পাই

$$S_0 f_0 = S f_{\pm} \quad (29)$$

$$\therefore \log \frac{S}{S_0} = \log \frac{f_0}{f_{\pm}} = \log f_0 - \log f_{\pm}$$

$$= AZ_+ Z_- (\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu_0}) \quad (30)$$

(ডিবাই হক্কেল সূত্র ব্যবহার করে)

এখানে  $\mu_0 =$  বিশুদ্ধ জলে  $AgCl$  সম্পৃক্ত দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা।

$\mu =$  অন্য, অ-সাধারণ আয়ন সম্পন্ন লবণ যোগ করে পাওয়া  $\text{AgCl}$  - র সম্পৃক্ত দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা।

$\log \frac{S}{S_0}$  বনাম  $(\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu_0})$  রেখাচিত্র টানলে পরীক্ষালব্ধ রেখাচিত্রের সঙ্গে মিলে যায়। মূলবিন্দু দিয়ে আঁকা সরলরেখা যার নতি নির্ভর করবে  $Z_+ Z_-$  গুণফল - এর মানের ওপর। দেখা যাবে এই অবস্থায় সম্পৃক্ত দ্রবণে অন্য লবণ যোগ করলে [ এমন লবণ যাতে সাধারণ আয়ন নেই ] সবসময় স্বল্প দ্রাব্য লবণটির দ্রাব্যতা বৃদ্ধি পাচ্ছে। তবে, যদি বেশী লবণ বাইরে থেকে যোগ করা হয় যাতে  $\mu$  - র মান অনেক বেড়ে যাবে তখন

$$\log f_{\pm} = -AZ_+ Z_- \sqrt{\mu} + C\mu.$$

এই সমীকরণ অনুযায়ী  $f_{\pm}$  বদল হবে। এমত অবস্থায়  $\mu$  বেশী বাড়লে  $f_{\pm}$  বাড়বে তখন স্বল্পদ্রাব্য লবণটির দ্রাব্যতা কমতে থাকবে।

## 8.9 S থেকে $f_{\pm}$ নির্ণয় (Determination of $f_{\pm}$ from S)

$$K_s = S^2 f_{\pm}^2, \text{ সুতরাং } f_{\pm} = \frac{\sqrt{K_s}}{S}$$

(31)

S মাপা সম্ভব অতএব  $K_s$  মাপলেই  $f_{\pm}$  নিরূপিত হবে। পরীক্ষাগত পদ্ধতিটি এইরূপঃ স্বল্পদ্রাব্য দ্রবণটির দ্রাব্যতা নির্ণয় করা হলো অনেকগুলি ভিন্ন ভিন্ন  $\mu$  - র দ্রবণে। S বনাম  $\sqrt{\mu}$  রেখাচিত্র আঁকা হলো এবং  $\mu = 0$  অবধি লৈখিক পরিবর্ধন (extrapolation) করা হলে সেই অবস্থায়  $S = S_0 = \sqrt{K_s}$ । সুতরাং এইবার যে কোনো  $\mu$  - সম্বলিত দ্রবণে S নির্ণয় করতে পারলেই সেই দ্রবণে ( $\mu$  - র সেই মান) ( $f_{\pm}$ ) নির্ণয় করা সম্ভব।

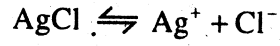
## অনুশীলনী - 5

1. Thallous Chloride দ্রবণের  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রায় যদি লৈখিক পরিবর্ধন করা হয় তবে S ( $\mu = 0$ ) র মান 0.0142 মোল / লি।  $0.1\text{(M)}\text{KNO}_3$  দ্রবণে S - র মান 0.0196 মোল / লি।  $f_{\pm}$  মান কত?

## 8.10 সমআয়ন প্রভাব (Common Ion Effect)

একটি স্বল্পদ্রাব্য লবণের দ্রবণে যদি ঐ লবণের সম-আয়ন বিশিষ্ট অন্য লবণ উপস্থিত থাকে তবে দ্রাব্যতা গুণফল কমে যায়।

(যথা  $\text{AgCl} + \text{KCl}$ ;  $\text{AgCl} + \text{AgNO}_3$  ইত্যাদি মিশ্র দ্রবণ)



$$K_s = a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{Cl}^-}$$

$$K'_s = C_{\text{Ag}^+} \times C_{\text{Cl}^-}$$

$$K_s = K'_s (f_{\pm})^2$$

দ্রবণে  $\text{KCl}$  - র উপস্থিতিতে  $\text{Cl}^-$  - র গাঢ়ত্ব মোট  $\text{Cl}^-$  - র গাঢ়ত্বে সমান অর্থাৎ,  $[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}$   $\text{AgCl}$  সম্পূর্ণ বিয়োজিত সূত্রাং,  $C_{\text{Ag}^+} = K'_s / C_{\text{Cl}^-}$ । যেহেতু  $\text{KCl}$  - র উপস্থিতিতে  $[\text{Cl}^-]$  বেশী অতএব দ্রবণে  $[\text{Ag}^+]$  মান অত্যন্ত কম।  $[\text{Ag}^+]$  - র মানকে  $\text{AgCl}$  - র দ্রাব্যতার মাপ হিসাবে দেখতে হবে। যদি দ্রবণে  $\text{KCl}$  - র পরিবর্তে  $\text{AgNO}_3$  থাকে তাহলে  $[\text{Ag}^+]$  বেশী ও  $[\text{Cl}^-]$  কম হবে এবং  $[\text{Cl}^-]$  কে  $\text{AgCl}$  - র দ্রাব্যতার মাপ হিসেবে মানতে হবে।

সাধারণভাবে বলা যায় — সাম্যাবস্থার পরিবর্তন ঘটে এমন যদি কোন সংলগ্নক আয়ন (complexing ion) বর্তমান না থাকে তবে কোনো সম-আয়ন আছে এমন দ্রবণে একটি লবণের দ্রাব্যতা তার বিশুদ্ধ জলে দ্রাব্যতার চেয়ে কম হবে। ইহাকে সম-আয়ন প্রভাব বলা হয়। বৈজ্ঞানিক রসায়নে (Analytical Chemistry) এর অনেক দৃষ্টান্ত ও ব্যবহার আছে।

ধরা যাক  $\text{AgCl}$  - র জলীয় দ্রবণে কিছু  $\text{KCl}$  যোগ করা হলো। তার ফলে দ্রাব্যতা  $S_0$  থেকে বদলে  $S$  মোল/লি হলো। ধরা যাক  $\text{KCl}$  - র গাঢ়ত্ব  $x$  মোল/লি।

$$C_{\text{Ag}^+} = S, C_{\text{Cl}^-} = (S+x) \text{ মোল/লি}$$

$$K'_s = C_{\text{Ag}^+} \times C_{\text{Cl}^-} = S(S+x)$$

(32)

$$\text{আবার বিশুদ্ধ জলে } K'_s = S_0^2 \quad (33)$$

দুই অবস্থায়  $K'_s$  -র মান সমান ধরে নিলে

$$S(S+x) = S_0^2.$$

$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + S_0^2}. \quad (34)$$

$x$ ,  $S_0$  জানা থাকলে  $S$  জানা যাবে।

(i) যদি  $S$  - ছোট হয়  $S+x \approx x$

$$\text{তাহলে } S = S_0^2 / x \quad (35)$$

(ii) যদি  $x$  - ছোট হয়  $S_0$  তুলনায় ফলে  $x^2 \ll S_0^2$

$$\text{তবে } s = \frac{1}{2}x + S_0 \quad (36)$$

পরীক্ষালব্ধ মান কিন্তু এই ভাবে কষা মানের চেয়ে বেশী ( $S = 0.0224$  মোল/লি)। তার কারণ আমরা এখানে সক্রিয়তা গুণাক্ষের মান জোর করে 1 ধরে নিয়েছি। যদি আমরা আরো সঠিক সমীকরণের সাহায্যে দ্রাব্যতা নির্ণয় করি তবে আমরা পাই

$$S(S+x)f_{\pm}^2 = S_0^2 f_0^2$$

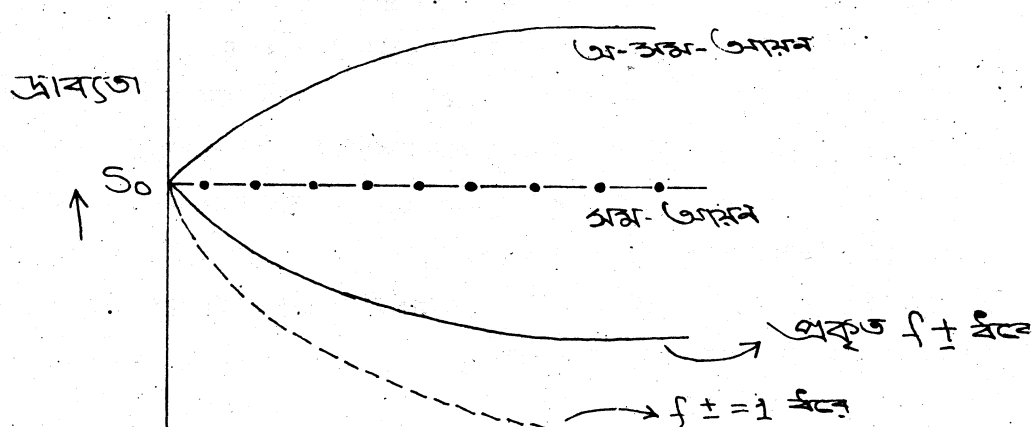
$$S = -\frac{1}{2}x + \sqrt{\frac{1}{4}x^2 + \left(\frac{S_0 f_0}{f_{\pm}}\right)^2}. \quad (37)$$

সাধারণ গাঢ়ত্বে  $S$  -র মান  $S_0$  অপেক্ষা কম হবে কিন্তু উচ্চ আয়নীয় মাত্রা ( $\mu$ ) -র দ্রবণে, যেখানে বহু-যোজ্যতার আয়ন (polyvalent ions) উপস্থিত সেখানে  $f_{\pm}$  -র মান 1 -র চেয়ে বেশী এবং দ্রাব্যতা কমার চাইতে বাড়বে যত  $\mu$  -র মান বাড়বে।

যদি (Eq 37) থেকে  $S$  - র মান নির্ণয় করতে হয় তবে method of successive approximations বা অনুক্রমণীয় সন্নিকর্ষণ প্রণালী ব্যবহার করতে হবে।

ডিবাই হুকেল সূত্র থেকে  $f_0$ ,  $f_{\pm}$  পেয়ে যাবো।  $\mu$  - র মান যথাক্রমে  $S_0, S+X$  ( $1-1$  তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের দ্রবণ যেখানে অনুরূপ পদার্থের মিশ্রণ আছে ) প্রাথমিক  $S$  - র মান Eq .34 থেকে নির্ণয় করা হবে। সেখান থেকে  $f_{\pm}$  র মান প্রাথমিক মান নির্ণয় করতে হবে। এই রকম বারবার অনুক্রমণীয় সন্নিকর্ষণ প্রণালী ব্যবহার করে শেষকালে অপরিবর্তনীয়  $S$  - র মান বার হবে।

নিচের ছবিতে দ্রাব্যতার উপর সম ও অসম আয়নের প্রভাব দেখানো হল।



যোগ করা তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের গাঢ়ত্ব

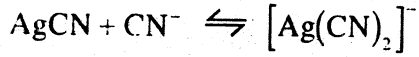
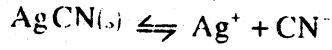
## অনুশীলনী - 6

1.  $AgNO_2$  - এর জলে দ্রাব্যতা 0.0269 মোল/লি। 0.0118 মোল/লি  $AgNO_3$  দ্রবণে দ্রাব্যতা কত হবে? (ধরে নিল লবণগুলি 100% বিয়োজিত,  $f_{\pm} = 1$ ,  $25^{\circ}C$ )।

2. 1 নং সম্পাদ্যের সাংখ্যিক উপাত্ত (numerical data) নিয়ে গড় আয়নিক সক্রিয়তা গুণাংক ব্যবহার করে,  $S$  বের করুন।

## 8.11 জটিল আয়ন : Complex Ions

অনেক সময় দেখা যায় সম-আয়নের উপস্থিতির পরিমাণ অনেক বেশী হলে স্বল্পদ্রাব্য লবণের দ্রাব্যতা কমার বদলে বেড়ে যায়। উদাহরণ হিসেবে বলা যায়  $AgCN$  এবং  $KCN$  (বা  $NaCN$ ) মিশ্রণ। এই পর্যবেক্ষণ কিন্তু দ্রাব্যতা গুণফল সূত্রে মিথ্যা প্রমাণ করে না। রাসায়নিক বিক্রিয়া নিম্নরূপ হয়



অতিরিক্ত  $\text{CN}^-$  -র ফলে  $\text{AgCN}$  থেকে জটিল আয়ন (complex ion) তৈরী হয়, অতএব  $\text{CN}^-$  আয়ন যোগ করতে থাকলে  $\text{AgCN}$  দ্রবীভূত হতেই থাকবে যাতে করে দ্রবণে একটি বিশেষ মাত্রার মুক্ত  $\text{Ag}^+$  থাকে। মুক্ত  $\text{Ag}^+$  -এর গাঢ়ত্ব নির্ণিত হবে  $\text{AgCN}$  -র দ্রাব্যতা গুণফলের হিসাবমতো যাতে  $a_{\text{Ag}^+} \times a_{\text{CN}^-}$  মান একটি ধ্রুবক হয়। যখন এই অবস্থা আসবে (গাঢ়ত্ব উপলব্ধি হবে  $\text{Ag}^+$ ) তখন অনেকটা সিলভার দ্রবণে চলে আসবে কঠিন  $\text{AgCN}$  থেকে কিন্তু  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  হিসাবেই প্রায় সবটা থাকবে।  $\text{AgCN}$  -র দ্রাব্যতা কিন্তু বেড়ে গেলো এই জটিল আয়ন সৃষ্টির ফলে। একটি লক্ষণীয় বিষয় হলো :  $\text{Ag}_2\text{S}$  -র দ্রাব্যতা গুণফল এত কম ( $\sim 10^{-50}$ ) যে অতিরিক্ত  $\text{KCN}$  -এ দ্রবীভূত  $\text{AgCN}$  থেকে  $\text{Ag}_2\text{S}$  অধিঃক্ষিপ্ত হয়। যে অতি সামান্য পরিমাণ মুক্ত  $\text{Ag}^+$  থাকে [প্রায় পুরোটাই  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ] তাতেই  $\text{Ag}_2\text{S}$  -এর দ্রাব্যতা গুণফল অতিক্রান্ত হয় এবং অধঃক্ষেপ পড়ে। বৈশ্লেষিক রসায়নে জটিল আয়নের ব্যবহার বহুবিধ।

সারাংশ : —

- তড়িৎ বিশ্লেষণ পদার্থের বিয়োজন মাত্রা দ্রবণের গাঢ়ত্বের নির্ভরশীল।
- জলের আয়নীয় গুণফল ও দ্রবণের  $\text{H}^+$  আয়ন গাঢ়ত্ব, বা pH, পরস্পরের সাথে যুক্ত।
- স্বল্পদ্রাব্য পদার্থের দ্রাব্যতা ও দ্রাব্যতা গুণফল আয়নীয় মাত্রা দ্বারা প্রভাবিত হয়।
- অবশেষে দ্রাব্যতার ওপর অ-সাধারণ আয়ণ ও সম-আয়নের প্রভাব বিস্তারিত ভাবে আলোচনা করা হয়েছে এবং বৈশ্লেষিক রসায়নে তার গুরুত্ব নির্দেশ করা হয়েছে।।

## 8.12 নির্বাচিত পুস্তক সংকলন (SELECT READINGS.)

1. Textbook of Physical Chemistry : Samuel Glasstone (Macmillan, 1946)
2. Elements of Physical Chemistry : 2 edn : S. Glasstone and D. Lewis (Macmillan, 1960)
3. Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis : 4 edn : J. Basset, R. C. Denney, G. H. Jeffery, I. Mendham (ELBS, Longman, 1978)

4. Schaum's Outline of Theory and Problems of Physical Chemistry : 2 edn : C. R. Metz (McGraw - Hill Book Company, 1989)
5. প্রাথমিক সাধারণ ও ভৌত রসায়ন : নীরদগোপাল মুখোপাধ্যায় ও অজয় কুমার মুখোপাধ্যায় ( জে. এন. ঘোষ এন্ড সন্স , ১৯৯৯ )
- \* কলিকাতা ও অন্য বিশ্ববিদ্যালয়ের রসায়ন (ভৌত - রসায়ন ) - এর প্রশ্নপত্র দ্রষ্টব্য।

8.13

প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

1.  $100^{\circ}\text{C}$  জলের pH (i) 7 (ii) 7 থেকে বেশী (iii) 7 থেকে কম - কি হবে? কারণ সহ উত্তর লিখুন।
2.  $10^{-8}$  (M) NaOH pH কত? এই দ্রবণ কি আম্লিক, কারণ সহ উত্তর লিখুন।
3.  $\text{HgI}_2$  - র দ্রাব্যতা জলে  $\text{S}_0$ ,  $\text{KNO}_3$  দ্রবণে  $\text{S}_1$ , লঘু  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  দ্রবণে  $\text{S}_2$ , গাঢ় KI দ্রবণে  $\text{S}_3$ । দ্রাব্যতার মান ক্রমবর্ধমান রূপে সজ্জিত করুন। কারণ কি লিখুন।
4. দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা বলতে বোঝায়? এর গুরুত্ব কী? (i) 0.1 (M)  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (ii) 0.03 (N)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  দ্রবণের  $\mu$  - নির্ণয় করুন।
5. 25 ml 0.04 (M)  $\text{AlCl}_3$ , 25ml 0.04  $\text{K}_2\text{SO}_4$  এবং 50ml 0.02 (M) ইউরিয়া মেশানো হলে  $25^{\circ}\text{C}$  - তে। মিশ্র - দ্রবণটির  $\mu$  নির্ণয় করুন।
6. একটি দ্রবণে 0.1 (M)  $\text{HNO}_3$  ও  $x$ (N)  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  মিশ্রিত আছে। দ্রবণটির  $\mu = 0.7$ ।  $x$  - র মান কত?
7. 25ml 0.1 (N)  $\text{AgNO}_3$  এবং 25ml 0.1 (N)  $\text{NaCl}$  মেশানো হলো। মিশ্রনটির  $\mu$  - কত? কি সন্নিকর্ষণ (approximation) করতে হবে?
8. একটি দুর্বল একক্ষারীয় অ্যাসিডের 0.01 মোলার দ্রবণ নেওয়া হলো। দ্রবণটির  $\alpha$  ও pH কত? ( $K_a = 1.34 \times 10^{-5}$ )  
যদি 0.02 মোলার ওই অ্যাসিডের সোডিয়াম লবণ যোগ করা হয় তবে ওই মান কত হবে?
9. (i) সিলভার ক্রোমেট-র দ্রাব্যতা  $2.5 \times 10^{-2}$  g/L. দ্রাব্যতা গুণফল কত হবে. (MW = 332)  
(ii) ম্যাগনেশিয়াম হাইড্রোক্সাইড-র দ্রাব্যতা গুণফল  $3.4 \times 10^{-11}$ . দ্রাব্যতা নির্ণয় করুন (MW=58)
10. ক্যালসিয়াম ফ্লুরাইড-র জলে দ্রাব্যতা  $2.04 \times 10^{-4}$  মোল/লি ( $18^{\circ}\text{C}$ )। সোডিয়াম ফ্লুরাইড দ্রবণে (0.01 মোলার) উহার দ্রাব্যতা কত? সক্রিয়তা গুণাঙ্কের মান সঠিক ব্যবহার করলে ওই মান কত হবে?

---

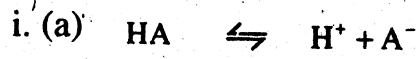
## 8.14 উত্তর মালা

---

---

### অনুশীলনী - 1

---



$C(1-\alpha)$        $C\alpha$     $C\alpha$     সাম্যাবস্থায় আয়ন গাঢ়ত্ব

$$K = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

(i)  $\alpha \ll 1$  ধরলে (সমীকরণ 4) থেকে পাই :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{1.34 \times 10^{-5} / 0.01} = 3.66 \times 10^{-2}$$

অর্থাৎ বিয়োজন - মাত্রা 3.66%

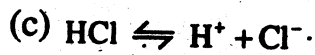
(ii) দ্বিঘাত সমীকরণ(5) থেকে পাই

$$\alpha = \frac{-1.34 \times 10^{-5} + \sqrt{(1.34 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 1.34 \times 10^{-5} \times 0.01}}{2 \times 0.01}$$

$$= 3.59 \times 10^{-2}$$

∴ বিয়োজন মাত্রা 3.59%

(b)  $[H^+] = C\alpha = 0.01 \times 3.66 \times 10^{-2}$  গ্রা. আয়ন / লি.



$[H^+]_e = [HCl]_{\text{প্রাথমিক}} = 0.01$  গ্রা. আয়ন / লি.



1. (20°C)  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  ; বিশুদ্ধ জলে

$$[H^+] = [OH^-] \therefore [H^+][OH^-] = K_w \quad (f = 1, \text{ ধরে})$$

$$[H^+] = (K_w)^{\frac{1}{2}} = (0.681 \times 10^{-14})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 0.8252 \times 10^{-7} \text{ (গ্রা. আয়ন / লি)}$$

$$pH = 7.0834$$

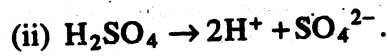
$$(50^\circ C) \quad [H^+] = (K_w)^{\frac{1}{2}} = (5.474 \times 10^{-14})^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2.3396 \times 10^{-7} \text{ (গ্রা. আয়ন / লি)}$$

$$pH = 6.6308$$

দুটি তাপমাত্রায় জল প্রশম কারণ বিশুদ্ধ জলে  $[H^+] = [OH^-]$ ;  $pH = pOH$ । তফাৎ একটাই  $pH + pOH = pK_w$  দুই তাপমাত্রায় এই যোগফল পৃথক।

2. (i)  $pH + pOH = pK_w = 14(25^\circ C)$   $pOH = -\log_{10}[OH^-]$ ; এখানে NaOH একটি তীব্র তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ 100% বিয়োজিত। সুতরাং  $[OH^-] = 10^{-3}$ ;  $pOH = 3 \therefore pH = 14 - 3 = 11$ .



$$\therefore [H^+] = 2[H_2SO_4] = 2 \times 0.05 = 0.10(M)$$

$$= 0.10 \text{ (গ্রা. আয়ন / লি)}$$

$$pH = -\log_{10}(0.1) = 1$$

(iii) HCl একটি তীব্র তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থ কিন্তু জল তড়িৎ বিশ্লেষ্য পদার্থ  $[H^+]_{HCl} = 10^{-8}$  গ্রাঃ আয়ন / লি  $[H^+]_{H_2O} = 10^{-7}$  গ্রাঃ আয়ন / লি [সম আয়নীয় প্রভাব এই অবস্থায় খাটছে না ধরে নিয়ে]

$$[H^+]_{\text{total}} = [H^+]_{\text{HCl}} + [H^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-8} + 10^{-7} = 1.1 \times 10^{-7} \quad (\text{গ্রাঃ আয়ন/লি})$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10} [H^+]_{\text{total}} \\ &= -\log_{10} (1.1 \times 10^{-7}) = 6.958. \end{aligned}$$

এখানে  $\text{pH} < 7$  অর্থাৎ দ্রবণটি অম্লীয়, যদিও অম্লতা অতি স্বল্প। এখানে  $\text{pH} = -\log_{10} [H^+]_{\text{HCl}}$  ধরলে ভুল হবে। আগের দৃষ্টান্তে, (ii) - তে,  $[H^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  নিলেই হবে কারণ  $[H^+]_{\text{H}_2\text{SO}_4} \gg [H^+]_{\text{H}_2\text{O}}$

3. সক্রিয়তা (a) = মোলালিটি (m) × গড় আয়নিক সক্রিয়তা গুণক (γ)

$$a = m \times \gamma = 3.00 \times 1.31 = 3.93.$$

$$\therefore \text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} = -\log_{10} 3.93$$

$$\text{pH} = -0.5944$$

এখানে pH - র মান ঋনাত্মক। সাধারণভাবে  $25^\circ\text{C}$  তাপমাত্রা pH - স্কেল 0 - 14 ধরা হয়। এই স্কেলে 1(M)HCl pH = 0 এবং 1(M)NaOH = 14। কিন্তু আরো গাঢ় অম্লীয় বা ক্ষারীয় দ্রবণ হলে pH মান 'শূন্য' - র থেকে কম (ঋনাত্মক) বা 14 - 0 থেকে বেশি হতেই পারে। তবে এখানে সক্রিয়তার মান অবশ্যই ব্যবহার করতে হবে। pH - স্কেল একটি ব্যবহারিক স্কেল, যেখানে খুব কম গাঢ়ত্বের বদলে একটা ধনাত্মক রাশি ব্যবহার করাই ছিল মূল উদ্দেশ্য। কিন্তু গাঢ় বা অদিগাঢ় দ্রবণের ক্ষেত্রে সরাসরি মোলালিটি, মোলালিটি বা নর্মালিটি ব্যবহার করাটা বাঞ্ছনীয়।

### অনুশীলনী -3

$$1. (i) \text{KCl: } \mu_1 = \frac{1}{2} (m_{\text{K}^+} \cdot Z_{\text{K}^+}^2 + m_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}^-}^2).$$

$$m_{\text{K}^+} = 0.1 = m_{\text{Cl}^-}; Z_{\text{K}^+} = 1 = Z_{\text{Cl}^-}.$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2} (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2).$$

$$= 0.1.$$

$$= 0.1.$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \quad \mu_2 = \frac{1}{2} (m_{\text{K}^+} \cdot Z_{\text{K}^+}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2)$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \quad \mu_2 = \frac{1}{2} (m_{\text{K}^+} \cdot Z_{\text{K}^+}^2 + m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2)$$

$$m = 0.2$$

$$m_{\text{K}^+} = 0.2 \times 2 = 0.4$$

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.2$$

$$Z_{\text{K}^+} = 1$$

$$Z_{\text{SO}_4^{2-}} = 2$$

$$\mu_2 = \frac{1}{2} (0.4 \times 1^2 + 0.2 \times 2^2)$$

$$= \frac{1}{2} (0.4 + 0.8) = 0.6$$

$$\mu_{\text{total}} = \mu_1 + \mu_2 = 0.1 + 0.6 = 0.7$$

(ii) 3 আয়ন আছে  $\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$

$$m_{\text{K}^+} = 0.1 + 2 \times 0.2 = 0.5$$

$$m_{\text{Cl}^-} = 0.1; m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.2$$

$$\mu = \frac{1}{2} [0.5 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2 + 0.2 \times 2^2] = 0.7$$

#### অনুশীলনী - 4

1.  $\text{AgCl}$  - র সম্পূর্ণ জলীয় দ্রবণ লঘু এবং সম্পূর্ণ আয়নিত ধরে নিলে  $C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Cl}^-} = S_0$  (দ্রব্যতা)

$$(i) K_s = C_{\text{Ag}^+} \times C_{\text{Cl}^-} = S_0^2 = (1.31 \times 10^{-5})^2$$

$$= 1.72 \times 10^{-10} \text{ (গ্রাম আয়ন / লি)}^2$$

$$(ii) \mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{\text{Ag}^+} Z_{\text{Ag}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$= S_0 = 1.31 \times 10^{-5} \text{ মোল / লি}$$

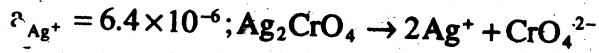
$$(iii) \log f_{\pm} = -0.509 Z_+ Z_- \sqrt{\mu}$$

$$= -0.509 \times 1 \times 1 \times \sqrt{1.31 \times 10^{-5}}$$

$$f_{\pm} = 0.996$$

$$(iv) K_s = K'_s (f_{\pm})^2 = 1.72 \times 10^{-10} \times (0.996)^2$$

$$= 1.706 \times 10^{-10}$$



$$a_{CrO_4^{2-}} = C_{CrO_4^{2-}} \times f_{\pm}$$

$$= 0.10 \times 0.50 = 0.050$$

$$K_s = a_{Ag^+}^2 \times a_{CrO_4^{2-}} = (6.4 \times 10^{-6})^2 \times 0.050$$

$$= 2.05 \times 10^{-12}$$

বিশুদ্ধ জলে  $Ag_2CrO_4$  দ্রবীভূত করলে দ্রবণটি অত্যন্ত লঘু এবং আদর্শ ধর্ম প্রকাশ করবে  $K_s = K'_s$

$$K'_s = C_{Ag^+}^2 \times C_{CrO_4^{2-}}; S_0 \text{ যদি দ্রাব্যতা হয় বিশুদ্ধ জলে}$$

$$= (2S_0)^2 \times S_0$$

$$= 4S_0^3$$

$$4S_0^3 = 2.05 \times 10^{-12}$$

$$S_0 = 8.0 \times 10^{-5} \text{ (মোল / লি)}$$

---

### অনুশীলনী - 5

---

1.  $S_0 = 0.0142 = \sqrt{K_s}$ .

$$f_{\pm} = \frac{\sqrt{K_s}}{S} = \frac{0.0142}{0.019} = 0.724.$$

---

### অনুশীলনী - 6

---

1.  $S_0 = 0.0269, x = 0.0118$ .

(Eq.34) সমাধান করে পাই (i)  $S = -0.0059 + \sqrt{\frac{1}{4}(0.118)^2 + (0.0269)^2}$   
 $= 0.0216$  মোল /লি.

(ii)  $x$  কে নগন্য ধরলে (Eq.36) থেকে

$$S = 0.0210 \text{ মোল /লি.}$$

2. বিশুদ্ধ জলে :  $\mu = S_0 = 0.0269; \log f_0 = -0.509\sqrt{0.0269}$

$$\therefore f_0 = 0.825.$$

$S$  (আগের সম্পাদ্যের ফল)  $= 0.0216$

$$\mu = S + x = 0.0216 + 0.0118 = 0.0334.$$

প্রাথমিক মান :  $\log f_{\pm} = -0.059\sqrt{0.00334}, \therefore f_{\pm} = 0.807$ .

এবার  $x = 0.0118, S_0 = 0.0269$ .

$$\text{প্রাথমিক মান } S = -0.0059 + \sqrt{\frac{1}{4}(0.0118)^2 + \left(0.0269 \times \frac{0.825}{0.804}\right)^2}$$

$$S \text{ প্রাথমিক} = 0.022$$

$$\text{পরের } f_{\pm} = 0.806$$

অবশেষে (Eq.37) থেকে পাই  $S=0.0223$  মোল /লি. আরো বার বার একই পদ্ধতি প্রয়োগ করলে  $S$  এর মান অপরিবর্তিত থাকে। (পরীক্ষালব্ধ মান  $=0.224$  মোল /লি)

---

### প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

---

#### (1) $\text{pH} < 7$

উষ্ণতা বৃদ্ধির সঙ্গে জলের আয়নীয় গুণফল বৃদ্ধি পায়। জলের আয়নে বিভাজন একটি তাপগ্রাহী প্রক্রিয়া। ভ্যান্ট হফের সমীকরণ অনুযায়ী  $d \ln K / dT = \Delta H / RT^2$  ধনাত্মক হলে উষ্ণতা বৃদ্ধি পেলে  $K_w$  -র মান বৃদ্ধি পাবে।

$$100^\circ \text{C উষ্ণতায় } K_w \approx 10^{-12}, \text{pH} \approx 6 \text{ অর্থাৎ } \text{pH} < 7$$

$$\text{জল কিন্তু অম্লীয় হবে না কারণ } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$



$$[\text{OH}^-]_{\text{মোট}} = [\text{OH}^-]_{\text{ক্ষার}} + [\text{OH}^-]_{\text{জল}}$$

$$= 10^{-8} + 10^{-7}$$

$$= 1.1 \times 10^{-7}$$

$$\text{p(OH)} = -\log [\text{OH}^-] = 7 - 0.04 = 6.96$$

$$\text{pH} = 14 - 6.96 = 7.04$$

$\text{pH} > 7$  দ্রবণটি ক্ষারীয়

$$(3) S_2 < S_0 < S_1 < S_3$$

HgI<sub>2</sub> - এর সাধারণ আয়ন KI - এ থাকা সত্ত্বেও দ্রাব্যতা S<sub>3</sub> সর্বোচ্চ হওয়ার কারণ ± জটিল যৌগ গঠনের জন্য KNO<sub>3</sub> দ্রবণে HgI<sub>2</sub> -এর দ্রাব্যতা আয়নীয় মাত্রার প্রভাবের জন্য জলের দ্রাব্যতার (S<sub>0</sub>) চেয়ে বেশি। [S<sub>2</sub> দ্রাব্যতা সর্বনিম্ন কারণ দ্রবণে সাধারণ আয়নের Hg<sup>2+</sup> প্রভাব,

$$(4) \mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad C_i = Z_i \text{ আধান যুক্ত } i \text{-তম মুক্ত আয়নের গ্রাম - আয়ন / লি.}$$

$$(i) \mu = 0.3 \text{ গ্রাম - আয়ন / লি.}$$

$$(ii) \mu = 0.06 \text{ গ্রাম - আয়ন / লি.}$$

$$(5) \mu = 0.09 \text{ গ্রাম - আয়ন / লি.}$$

$$(6) x = 0.4$$

$$(7) \text{ শুধুমাত্র NaNO}_3 \text{ দ্রবণের } \mu \text{-র মান} = 0.05 \text{ গ্রাম - আয়ন / লি.}$$

ধরে নেওয়া হয়েছে যে, AgCl-100% অ - আয়নীয় অবস্থায় আছে।

$$(8) \alpha = 3.66\%$$

$$\text{pH} = 3.436.$$

$$(9) (i) K_{sp} = 1.7079 \times 10^{-12}$$

$$(ii) S = 2.02 \times 10^{-4} \text{ mole / lit.}$$

$$= 1.17 \times 10^{-2} \text{ g / L.}$$

$$(10) \text{ সূত্র : } K_{sp} = 4S^3 = 3.396 \times 10^{-11}$$

সাধারণ আয়ন F<sup>-</sup> - এর উপস্থিতিতে

$$K_{sp} = S'(2S' + C)^2.$$

$$4S'^3 + 4S'^2C + S'C^2 = 3.396 \times 10^{-11}$$

$$4S'^3 + 0.04S'^2 + 10^{-4}S' = 3.396 \times 10^{-11}.$$

উপরি - উক্ত সমীকরণে  $S'$  - এর মান নির্ণয় করা কঠিন।

আসন্নতা অনুযায়ী,  $S' \ll C$

$$K_{sp} = S'C^2$$

$$3.396 \times 10^{-11} = S' \times 10^{-4}.$$

$$S' = 3.396 \times 10^{-7}.$$

দ্রাব্যতা কমেছে 1000 গুণ।

সক্রিয়তা দ্রাব্যতা গুণফল,  $K'_{sp} =$  গাঢ়ত্বে দ্রাব্যতা গুণফল,  $K'_{sp} \times (f \pm)^3$

$$\log K'_{sp} = \log K_{sp} + 3 \log f \pm$$

$$= \log K_{sp} - 3AZ_+Z_- \sqrt{\mu}.$$

$K'_{sp}$  আয়নীয় মাত্রার উপর নির্ভর করে।



---

## একক 9 □ উত্তমনিরোধক ও প্রশমন (Buffers and Neutralization)

---

### গঠন

- 9.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 9.2 অ্যাসিড ও ক্ষারক :  
লাউরী - ব্রনস্টেড প্রোটন বিনিময় নীতি  
তীব্র ও মৃদু অ্যাসিড ও ক্ষারক
- 9.3 অ্যাসিড ও ক্ষারকের আয়ননে দ্রাবকের প্রভাব
- 9.4 প্রশমন তাপ
- 9.5 অসমাপ্ত প্রশমন
- 9.6 লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ
- 9.7 বাফার
- 9.8 প্রশমন নির্দেশক
- 9.9 নির্দেশক নির্বাচন
- 9.10 বর্ণমাপী বিশ্লেষণ  
দ্বারা pH নির্ধারণ
- 9.11 সারাংশ
- 9.12 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি
- 9.13 উত্তরমালা

---

### 9 : 1 প্রস্তাবনা

---

রাসায়নিক যৌগসমূহের মধ্যে একটি গুরুত্বপূর্ণ স্থান অধিকার করে আছে অ্যাসিড ও ক্ষারক। অ্যাসিড ও ক্ষারক কাকে চিহ্নিত করা হবে তা নির্ভর করে তাদের যুক্তিসংগত সংজ্ঞার ওপর। আমরা ব্যবহার করবো এমন একটি সংজ্ঞা যা লাউরী - ব্রনস্টেড প্রোটন বিনিময় নীতি (Lowry – Bronsted Proton Transfer

Theory) নামে পরিচিত। দ্রবণে, বিশেষ করে জলীয় দ্রবণে, এটি একটি অত্যন্ত প্রয়োজনীয় সংজ্ঞা। তীব্র ও মৃদু অ্যাসিডের (বা ক্ষারক) এই শ্রেণীবিভাগ কিভাবে সম্ভব তা আমরা বুঝতে পারবো যেমন পারবো আয়ননের ওপর দ্রবণের প্রভাব বুঝতে। তাপগতিবিদ্যার অন্যতম গুরুত্বপূর্ণ পরিমাপ — প্রশমন তাপ — কী এবং সেটি কিভাবে মৃদু বা তীব্র অ্যাসিডের ওপর নির্ভর করে তার বিশ্লেষণ করা হবে। সমস্ত প্রশমন ক্রিয়াই সমাপ্তি লাভ করে না — এই অসমাপ্ত প্রশমনের ফল লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ; জলীয় দ্রবণে মৃদু অ্যাসিড বা ক্ষারের টাইট্রেশনে প্রশমন বিন্দু প্রায়শঃই pH 7 - এ হয় না। আবার, কিছু কিছু দ্রবণের মিশ্রণে এমন এক পরিস্থিতি উদ্ভব হয় যাতে তার মধ্যে উভরোধক (বাফার) ক্রিয়া পরিলক্ষিত হয়। এর ফলে কম পরিমাণে তীব্র অ্যাসিড বা ক্ষার, যে কোনো একটি, যোগ করলেও দ্রবণের pH - এ খুবই সামান্য (অগ্রাহ্য করা যেতে পারে এমন) পার্থক্য ঘটে। সবশেষে আলোচনা করা হয়েছে প্রশমন নির্দেশক সম্বন্ধে। নির্দেশক কী, তার অ্যাসিড ও ক্ষারীয় দ্রবণে ভিন্ন রং থাকার তাৎপর্য কী কিভাবে pH - র সাথে সাথে তার রং বদলায় এই সমস্ত পর্যালোচনার পর দেখানো হয়েছে কোন টাইট্রেশনে কোন নির্দেশক আদর্শ। নির্দেশক ব্যবহার করে বাফার দ্রবণের সাহায্য নিয়ে যে কোনো দ্রবণের pH পরিমাপ যে সম্ভব বর্ণমাপী বিশ্লেষণের মাধ্যমে সেটি দেখানো হয়েছে।

**উদ্দেশ্য** এই এককটি পাঠ করলে আমরা জানতে পারবো : ○ কোনো মৃদু অ্যাসিড (বা ক্ষারের) নির্দিষ্ট গাঢ়ত্বের দ্রবণে pH কত হবে। ○ লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণের ফলে বিভিন্ন লবণের দ্রবণে H<sup>+</sup> আয়ন গাঢ়ত্ব কত হবে। ○ প্রশমন তাপ বলতে কী বোঝায়। ○ বাফার (উভরোধক) দ্রবণ কাকে বলে, বাফার ক্রিয়া কী। বাফার দ্রবণ কয় প্রকার ও কী কী। তার pH কীভাবে নিরূপণ করা যায়। ○ প্রশমন নির্দেশক কী ও তারা কীভাবে কাজ করে ○ একটি প্রশমন টাইট্রেশনে কীভাবে pH বনাম ক্ষারের (বা অ্যাসিডের) তুল্যাংকের সঠিক লেখচিত্র আঁকা যায় ও সঠিক নির্দেশক বাছাই করা যায়।

## 9.2 অ্যাসিড ও ক্ষারক : লাউরী - ব্রনস্টেড প্রোটন বিনিময় নীতি, তীব্র ও মৃদু অ্যাসিড ও ক্ষারক

**সংজ্ঞা :** যে রাসায়নিক পদার্থ প্রোটন ত্যাগ করতে পারে সে অ্যাসিড। যে রাসায়নিক পদার্থ প্রোটন গ্রহণ করতে পারে সে ক্ষারক।

অ্যাসিড ও ক্ষারকের প্রোটন বিনিময় সম্পর্কটি একটি রাসায়নিক সাম্যাবস্থার সাহায্যে বোঝানো যেতে পারে —



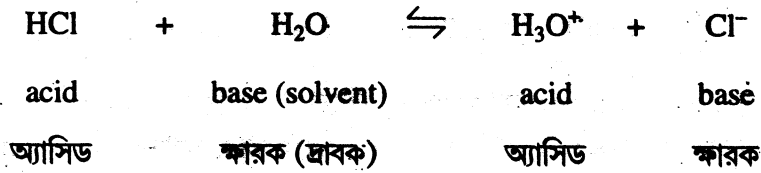
অ্যাসিড                      প্রোটন                      ক্ষারক

যে অ্যাসিড ও ক্ষারক একটি প্রোটন দ্বারা সম্পর্কিত তাকে অনুবন্ধী - যুগ্ম (conjugate pair) হিসাবে চিহ্নিত করা হয়। এই সংজ্ঞা অনুসারে NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HCl এবং HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> সকলেই অ্যাসিড এবং NH<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>

$\text{CO}_3^{2-}$  তাদের অনুবন্ধী ক্ষারক। সুতরাং দেখা যাচ্ছে যে ধনাত্মক বা ঋণাত্মক আয়ন অথবা অনুক্ষার বা অ্যাসিড হতে পারে এবং তাদের অনুবন্ধী যুগ্মের অন্ততঃ একটি আয়নীয় হতেই হবে।

যদি একটি অ্যাসিডকে তার ধর্ম প্রকাশ করতে হয় তাহলে অন্য একটি পদার্থের উপস্থিতি প্রয়োজন যে প্রোটন গ্রহণ করতে পারে। অর্থাৎ একটি ক্ষারকের উপস্থিতি প্রয়োজন। হাইড্রোজেন ক্লোরাইড - র বেঞ্জিন দ্রবণে এমন কোন অণু নেই যে প্রোটন গ্রহণ করতে পারে হাইড্রোজেন ক্লোরাইড থেকে। সুতরাং এখানে HCl তার অ্যাসিড ক্ষমতা দেখাতে অপারগ। কিন্তু দ্রবণে যদি কোনো ক্ষারক যেমন অ্যামোনিয়া অথবা কোনো অ্যামিন যোগ করা যায় তাহলে প্রোটন HCl থেকে স্থানান্তরিত হবে ক্ষারকের কাছে। বিশেষ কিছু দ্রাবক যেমন জল বা অ্যালকোহল নিজেরাই ক্ষারক হিসাবে কাজ করে কারণ তাদের অণুগুলি প্রোটন গ্রহণ করতে পারে। বস্তুতঃ, জল অথবা সমধর্মী দ্রাবকে অ্যাসিডের আয়নন বলতে একটি প্রোটনের অ্যাসিড থেকে দ্রাবক অণুতে স্থানান্তর বোঝায়।

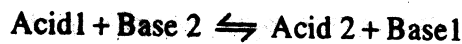
জলে হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের আয়নন বলতে আমরা নিম্নলিখিত আয়নন সাম্যকে বুঝি :



অন্য অ্যাসিডগুলিও অনুরূপ ভাবে আয়নিত হয়। এই সমীকরণটির লক্ষণীয় বিষয় হ'লো দুটি :

(1) জলীয় দ্রবণে  $\text{H}^+$  আয়নের কোনো স্বতন্ত্র অস্তিত্ব নেই,  $\text{H}^+$  বর্তমান থাকে জলের একটি অণুর সঙ্গে যুক্ত হয়ে। এই জটিল আয়নের লঘিষ্ঠ সংকেত (minimum formula)  $\text{H}_3\text{O}^+$  যার নাম হাইড্রোনিয়াম আয়ন (hydronium ion)। অবশ্য এই আয়নের সঙ্গে কম দৃঢ়ভাবে আরো জলের অণু সংযুক্ত থাকতে পারে। যেহেতু  $\text{H}_3\text{O}^+$  তৈরী হয় অ্যাসিডের আয়ননের সময় সেই জন্য জলীয় দ্রবণে অ্যাসিড ধর্মের জন্য  $\text{H}_3\text{O}^+$  কেই দায়ী করা হয়।

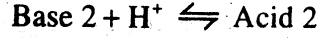
(2) একটি অ্যাসিড ও (HCl) ও একটি ক্ষারক ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - এর বিক্রিয়ায় তৈরী হয় অন্য একটি ক্ষারক ( $\text{Cl}^-$ ) যেটি অ্যাসিডের (HCl) অনুবন্ধী এবং অন্য একটি অ্যাসিড ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) যেটি ক্ষারক ( $\text{H}_2\text{O}$ ) - র অনুবন্ধী। আসলে সমস্ত রকম অ্যাসিড - ক্ষারক বিক্রিয়াকে দুইটি অ্যাসিড - ক্ষারক system, বা তন্ত্রের, সাম্যাবস্থা হিসাবে ধরা যায়। যথা



এখানে Acid1 ও Base1 একটি তন্ত্রের (system) অনুবন্ধী অ্যাসিড - ক্ষারক যুগ্ম

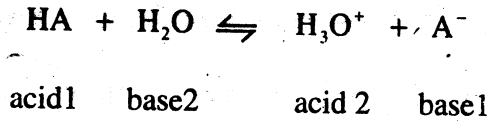


এবং Acid 2 ও Base 2 হচ্ছে অপর তন্ত্রের অর্থাৎ দ্রাবকের অনুবন্ধী যুগ্ম



সাম্যাবস্থায় অগ্রমুখী বিক্রিয়ায় প্রোটনটি Acid 1 থেকে Base 2 -তে স্থানান্তরিত হচ্ছে এবং বিপরীতমুখী বিক্রিয়ার প্রোটন যাচ্ছে Acid 2 থেকে Base 1 -এ।

সাধারণভাবে একটি অ্যাসিড HA - র জলে আয়নন সাম্যাবস্থাকে নিম্নলিখিত সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায় :



সাম্যাবস্থার স্থিতি (position) সমীকরণের ডানদিকে না বামদিকে সেটা নির্ভর করে অ্যাসিড ও ক্ষারকের “শক্তি”-র ওপর। যদি অ্যাসিড HA একটি শক্তিশালী, অর্থাৎ তীব্র, অ্যাসিড হয় — যেমন HCl — তাহলে সেটি সহজেই প্রোটন দান করবে এবং যদি জল (H<sub>2</sub>O) দুর্বল, তথা মৃদু, ক্ষারক হয় তাহলেও সাম্যাবস্থার স্থিতি সমীকরণের ডান দিকেই হবে এবং আয়নন মাত্রা অত্যন্ত বেশী হবে। এই ক্ষেত্রে বিপরীতমুখী বিক্রিয়াটি, অর্থাৎ অ্যাসিড H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> থেকে ক্ষারক A<sup>-</sup> -এ প্রোটন স্থানান্তর খুবই স্বল্প মাত্রায় ঘটবে। বলা যেতে পারে, যদি HA একটি তীব্র অ্যাসিড হয় তাহলে তার অনুবন্ধী ক্ষারক A<sup>-</sup> দুর্বল বা মৃদু হবে। যেমন HCl একটি তীব্র অ্যাসিড কিন্তু Cl<sup>-</sup> একটি মৃদু ক্ষারক। অন্যদিকে, যদি HA একটি মৃদু অ্যাসিড হয় (যেমন ফেনল, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH) সাম্যাবস্থার স্থিতি সমীকরণের বামদিকে হবে এবং ঋণাত্মক আয়ন A<sup>-</sup> (মৃদু অ্যাসিডের আয়ন, যেমন ফেনোক্সাইড আয়ন, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>) হবে একটি তীব্র ক্ষারক। মৃদু অ্যাসিডের ক্ষেত্রে আয়নন মাত্রা কম হবে এবং ওই অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণ একটি দুর্বল তড়িৎবিশ্লেষ্য পদার্থের ধর্ম প্রকাশ করবে।

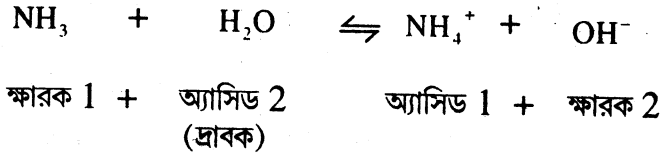
একটি অ্যাসিড ও তার অনুবন্ধী ক্ষারকের শক্তির মধ্যে যে ব্যাস্তানুপাতিক সম্পর্ক বিদ্যমান সেটি সমস্ত রকম অ্যাসিডের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য — তারা অণু বা আয়ন যে অবস্থাতেই থাকুক না কেন। এর বিপরীত ধর্ম-ও সত্যি — অর্থাৎ দুর্বল ক্ষারক হলে তার অনুবন্ধী অ্যাসিড সবসময় তীব্র হবে।

জল একটি মৃদু ক্ষারক কিন্তু তার অনুবন্ধী অ্যাসিড H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> একটি শক্তিশালী, বা তীব্র, অ্যাসিড। কিন্তু যদি একটি অ্যাসিড মাঝারি মাপের তীব্র অ্যাসিড হয় তবে অনুবন্ধী ক্ষারকটিও মাঝারি মাপের তীব্র ক্ষারক হবে।

যেমন একটি অ্যাসিডের আয়ননের জন্য ক্ষারক ধর্ম বিশিষ্ট দ্রাবকের প্রয়োজন তেমনই একটি ক্ষারকের

আয়ননের জন্য অ্যাসিড ধর্মী দ্রাবকের প্রয়োজন। উল্লেখযোগ্য ঘটনা হলো যে জল ও অন্যান্য সমধর্মী দ্রাবকগুলির মধ্যে অ্যাসিড ও ক্ষারক এই উভয়ের ধর্মই বর্তমান। এর ফলে অ্যাসিড ও ক্ষারক এই দুই ধরনের পদার্থ জলে আয়নিত হতে পারে —সুতরাং জল একটি উভপ্রোটিক দ্রাবক (amphoteric solvent)। লবণের আদ্রবিচ্ছেষণে দ্রাবক (জল) -এর এই দ্বৈত ধর্ম বিশেষভাবে লক্ষণীয়।

ক্ষারক অ্যামোনিয়ার ক্ষেত্রে আয়নন সাম্যাবস্থা এইরূপ

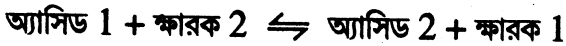


এখানে ক্ষারক  $\text{NH}_3$  -র অনুবন্ধী অ্যাসিড হচ্ছে  $\text{NH}_4^+$  আয়ন এবং অ্যাসিড  $\text{H}_2\text{O}$  -র অনুবন্ধী ক্ষারক হচ্ছে  $\text{OH}^-$  আয়ন। যেহেতু  $\text{NH}_3$  একটি দুর্বল ক্ষারক,  $\text{NH}_4^+$  একটি মাঝারী মাপের শক্তিশালী অ্যাসিড।  $\text{H}_2\text{O}$  একটি অত্যন্ত দুর্বল অ্যাসিড ফলে  $\text{OH}^-$  একটি যথেষ্ট শক্তিশালী ক্ষারক। আবার যেহেতু  $\text{NH}_3$  এবং  $\text{H}_2\text{O}$  উভয়েই দুর্বল, আয়নন প্রক্রিয়াটি সমীকরণের বামদিকে স্থিতিলাভ করে ফলে অ্যামোনিয়ার জলীয় দ্রবণ একটি দুর্বল তড়িৎবিচ্ছিন্ন পদার্থ।

শক্তিশালী অ্যাসিড যেমন  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  এবং  $\text{HClO}_4$  বিশুদ্ধ অবস্থায় কোনো আয়নন হয় না, শুধুমাত্র সমযোজক অণু বর্তমান থাকে কিন্তু শক্তিশালী (তীব্র) ক্ষারক যেমন ক্ষার বা ক্ষারীয় -মৃত্তিকা হাইড্রোক্সাইড সমূহের চরিত্র আয়নীয় হয়, এমনকি কঠিন অবস্থাতেও। এই যৌগগুলির ক্ষারীয় ধর্মের জন্য দায়ী  $\text{OH}^-$  আয়ন, এদের জন্য দ্রাবকের সঙ্গে বিক্রিয়া একান্ত জরুরী নয় — যেমন  $\text{NaOH}$  বা  $\text{Ca(OH)}_2$ ।

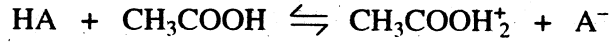
### 9.3 অ্যাসিড ও ক্ষারকের আয়ননে দ্রাবকের প্রভাব

একটি সাধারণ অ্যাসিড ক্ষারক সাম্যাবস্থার ক্ষেত্রে :



অ্যাসিড 1 -র আয়ননমাত্রা নির্ভর করে দ্রাবক -এর ক্ষারক -শক্তির (basic strength) ওপর। যদি অ্যাসিড 1 অ্যাসিড -2 এর থেকে বেশী তীব্র হয়, অর্থাৎ প্রোটন দান করার ক্ষমতা বেশী হয় তবে সাম্যাবস্থাটি ডানদিকে অবস্থান করবে। দ্রাবক যদি দুর্বল ক্ষারক হয় তবে অ্যাসিড 2 শক্তিশালী হবে এবং সাম্যাবস্থা বামদিকে অবস্থান করবে। কোনো একটি বিশেষ অ্যাসিড (এখানে অ্যাসিড 1) কতটা তীব্র হবে ও সে কতদূর আয়নিত হবে নির্ভর করে পুরোপুরি দ্রাবকের প্রোটন গ্রহণ ক্ষমতা (বা ক্ষারক ক্ষমতা) -র ওপর।

আলোচনার বিস্তার আমরা তিনটি দ্রাবক নিয়ে করতে পারি ; অনর্ধ্র অ্যাসিটিক অ্যাসিড, জল ও তরল অ্যামোনিয়া — ক্রমান্বয়ে এদের প্রোটিন গ্রহণ ক্ষমতা বৃদ্ধি পায়। যদিও অ্যাসিটিক অ্যাসিড। সাধারণত : অ্যাসিড হিসাবে আচরণ করে তবুও সে একটি প্রোটিন-গ্রহণে সক্ষম (যদিও স্বল্প মাত্রায়) এবং এটি একটি দুর্বল ক্ষারকের ধর্ম প্রকাশ করতে সক্ষম। একটি অ্যাসিড HA, অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণে এইরূপে আয়নিত হয়



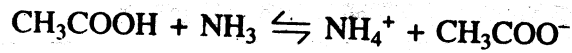
অ্যাসিড - 1      ক্ষারক - 2      অ্যাসিড - 2      ক্ষারক - 1  
(দ্রাবক)

কিন্তু সাম্যাবস্থাটির ডানদিকে উপস্থিতির সম্ভাবনা খুবই কম যার ফলে HCl - র মত তীব্র অ্যাসিডও সামান্য আয়নিত হয়। বৈদ্যুতিক পরিবাহিতা পরিমাপন থেকে কয়েকটি (জলে) -তীব্র অ্যাসিডের আপেক্ষিক আয়নন মাত্রা নিরূপণ করা গেছে অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণে। অ্যাসিডগুলির আয়ননের ক্রম এইরূপ

$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$  ; Fig 9.1 দ্রষ্টব্য অর্থাৎ এই ক্রমেই তারা প্রোটিন ত্যাগ করে। অথচ জল যখন দ্রাবক তখন এই সব অ্যাসিডই সমান তীব্র হিসাবে প্রতিপন্ন হয়।

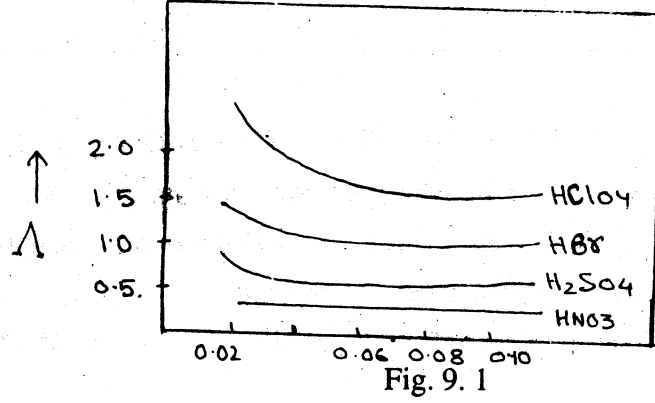
জল, অ্যাসিটিক অ্যাসিড সাপেক্ষে , অনেক শক্তিশালী ক্ষারক এবং তার ফলে অ্যাসিডগুলির আয়নায়ন সাম্যাবস্থা সমীকরণের অনেক ডান দিকে অবস্থান করে। এই কারণে অ্যাসিড গুলির আপেক্ষিক শক্তির তারতম্য বিচার করা সম্ভব নয়। তীব্র অ্যাসিডগুলির ক্ষেত্রে জলের একটি leveling effect বা সমানীকরণ প্রভাব আছে। তবে মৃদু অ্যাসিড যথা ফরমিক , ল্যাকটিক, অ্যাসিটিক, প্রপিয়নিক, ফসফরিক - এর ক্ষেত্রে আয়নন সাম্যাবস্থা বেশীদূর এগোয় না এবং তার ফলে এই সব অ্যাসিডের আপেক্ষিক শক্তি নিরূপণ করা সম্ভব হয়।

যখন তরল অ্যামোনিয়া দ্রাবক হিসাবে ব্যবহার করা হয় তখন ক্ষারকের প্রোটিন গ্রহণ ক্ষমতা এত বেশী যে অ্যাসিটিক অ্যাসিডের মতন দুর্বল অ্যাসিডের ক্ষেত্রেও আয়নন সাম্যাবস্থা



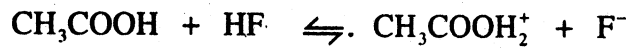
অ্যাসিড - 1      ক্ষারক - 2      অ্যাসিড - 2      ক্ষারক - 1  
(দ্রাবক)

এতটাই ডানদিকে অবস্থান করে যে অ্যাসিটিক অ্যাসিড একটি তীব্র অ্যাসিড হিসাবে পরিগণিত হয়। অ্যাসিটিক অ্যাসিডের অপেক্ষা শক্তিশালী সব অ্যাসিডই সমান তীব্র অ্যাসিড হিসাবে ধর্ম প্রকাশ করে। তরল অ্যামোনিয়া দ্রাবকে অ্যাসিটিক অ্যাসিড ও হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড তুল্যমূল্য শক্তিশালী।



অর্নান্দ্র অ্যাসিটিক অ্যাসিডে বিভিন্ন অ্যাসিডের পরিবাহিতা পরিবাহিতার সঙ্গে গাঢ়ত্বের বর্গের লেখচিত্র থেকে অ্যাসিডের শক্তিমাত্রা আন্দাজ করা যায়। অ্যাসিডে শক্তিমাত্রা অনুযায়ী সাজালে —  $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HBr} > \text{HClO}_4$ , হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিড অন্য ক্ষারকের আয়নন ও শক্তির ওপর দ্রাবকের প্রভাব অ্যাসিডের ক্ষেত্রের অনুরূপ। জল একটি দুর্বল অ্যাসিড গুণসম্পন্ন দ্রাবক তার ফলে দুর্বল ক্ষারের তীব্রতার শ্রেণীবিচার সম্ভব। কিন্তু যদি দ্রাবকের অ্যাসিড ধর্ম শক্তিশালী হয় তবে বিভিন্ন ক্ষারকের আপেক্ষিক শক্তির শ্রেণীবিভাগ অসম্ভব হয়ে পড়ে। বিশুদ্ধ অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রাবকে অ্যানিলিন (জলে যেটি অত্যন্ত দুর্বল ক্ষারক) - র চেয়ে শক্তিশালী সব ক্ষারকই তীব্র ক্ষারক হিসাবে পরিচিত হয়। যে সমস্ত দুর্বল ক্ষারের জলীয় দ্রবণে মাত্রা নির্ধারণ সম্ভব নয় তাদের অ্যাসিটিক অ্যাসিড দ্রবণে তীব্র অ্যাসিডের সাপেক্ষে টাইট্রেশন (অনুমান) করা হয়।

দ্রাবক প্রভাবের এক চরম দৃষ্টান্ত পরিলক্ষিত হয় যখন একটি দ্রাবক নেওয়া হয় যার অ্যাসিড ধর্ম বিদ্যমান কিন্তু ক্ষারক ধর্ম অবলুপ্ত - যেমন HF, হাইড্রোজেন ফ্লুরাইড। সবচেয়ে শক্তিশালী অ্যাসিডও এই দ্রাবকে অ্যাসিড হিসাবে আয়নিত হতে পারে না কিন্তু ক্ষারক হিসাবে পারে। অ্যাসিটিক অ্যাসিড যখন তরল HF - এ দ্রবীভূত হয় তখন আয়নন নিম্নরূপে হয় :

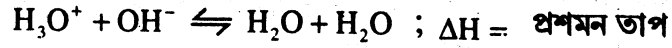


ক্ষারক - 1      অ্যাসিড - 2      অ্যাসিড - 1      ক্ষারক - 2  
(দ্রাবক)

হাইড্রোজেন ক্লোরাইডের (HCl) কোনো রকম ক্ষারক ধর্ম নেই তার ফলে তরল HF - এ সেটি অ-তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ হিসাবে থাকে। কিন্তু অম্লি অ্যাসিডগুলি যেমন, অ্যাসিটিক, নাইট্রিক, সালফিউরিক ও অন্যান্য সমতুল অ্যাসিড যাদের অন্ততঃ একটি অম্লিজন পরমাণু বিদ্যমান তারা সকলেই অম্লবিশ্বর প্রোটিন গ্রহণে সক্ষম ও তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থের ধর্ম প্রকাশ করে। এমনকি অ্যাসিটোন ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) যদিও জলীয় দ্রবণে একটি অ-তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ কিন্তু তরল HF দ্রবণে আয়নিত হয়ে তড়িৎবিয়োজ্য হয়।

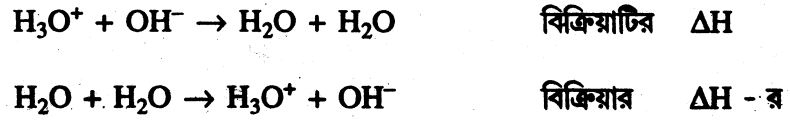
## 9.4 প্রশমন তাপ

একটি তীব্র অ্যাসিডের লঘু জলীয় দ্রবণে আয়নন বিক্রিয়া :  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$  প্রায় 100% সাধিত হয় ; লঘু নাইট্রিক বা হাইড্রোক্লোরিক অ্যাসিডের জলীয় দ্রবণে শুধুমাত্র  $H_3O^+$  আয়ন উপস্থিত ধরা যেতে পারে (অ্যাসিডে অণু অনুপস্থিত)। তেমনই একটি শক্তিশালী ক্ষারক যেমন, NaOH লঘু জলীয় দ্রবণে 100% বিয়োজিত অবস্থায় থাকে। ক্ষারকীয় ধর্মের জন্য সম্পূর্ণ দায়ী মুক্ত  $OH^-$  আয়ন। এমত অবস্থায় লঘু দ্রবণে একটি তীব্র অ্যাসিডের তীব্র ক্ষারকের দ্বারা প্রশমন বোঝাতে আমরা নিম্নলিখিত প্রোটন বিনিময় বিক্রিয়াকে উপস্থিত করতে পারি



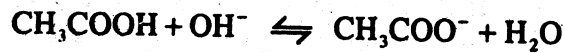
কোন বিশেষ অ্যাসিড বা কোন বিশেষ ক্ষারক নেওয়া হলো, অর্থাৎ অন্য কোন ধনাত্মক বা ঋণাত্মক আয়ন আছে তার ওপর এই বিক্রিয়া নির্ভর করে না। এর ফলে লঘু দ্রবণে এই বিক্রিয়াটির এনথ্যালপির পরিবর্তন ( $\Delta H$ ) একটি ধ্রুবক, যার মান  $20^\circ C$  উষ্ণতায়  $-13.69 \text{ Kcal/mole}$ । এটি একটি পরীক্ষিত সত্য।

তাপগতিবিজ্ঞানের সূত্র অনুযায়ী একটি বিক্রিয়ার  $\Delta H$  তার বিপরীত বিক্রিয়ার  $\Delta H$ -র সমান কিন্তু বিপরীত চিহ্নের। সুতরা



মানের সমান কিন্তু বিপরীত চিহ্নের। উপরোক্ত বিক্রিয়াটি জলের স্বতঃ - আয়নন বিক্রিয়া এবং  $\Delta H = +13.69 \text{ Kcal}, 20^\circ C$ ।

যদি একটি মৃদু অ্যাসিড যেমন অ্যাসিটিক অ্যাসিড নেওয়া হয় যার অ্যাসিড ধর্ম নির্ভর করে কিছুটা মুক্ত  $H_3O^+$  আয়নের ওপর, কিন্তু প্রধানতঃ নির্ভর করে অবিয়োজিত অণুর ওপর সেইখানে প্রশমন ক্রিয়া বোঝাতে নিম্নলিখিত বিক্রিয়াটিকেই বোঝায়



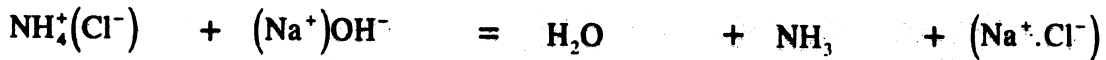
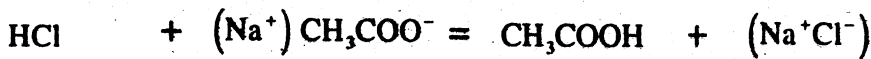
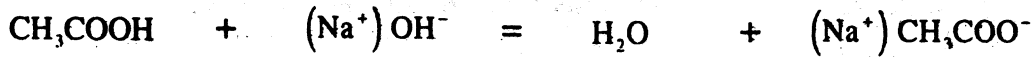
অ্যাসিড - 1      ক্ষারক - 2      ক্ষারক - 1      অ্যাসিড - 2



এনথ্যালপির পরিবর্তন স্বভাবতঃই একটি তীব্র অ্যাসিডের প্রশমনের মত হবে না এবং  $\Delta H$ -র মান নির্ভর করবে অ্যাসিডের নিজস্ব বৈশিষ্ট্যের ওপর। অনুরূপভাবে একটি মৃদু ক্ষারক ও তীব্র অ্যাসিডের প্রশমন তাপ ( $\Delta H$ ) ক্ষারকটির নিজস্ব বৈশিষ্ট্যের ওপর নির্ভরশীল হবে। তবে, তাপগতি বিজ্ঞানের সূত্র অনুযায়ী, যদি এইসব বিক্রিয়ার বিভিন্ন গাঢ়ত্বে প্রশমন তাপ মাপা যায় এবং সেইগুলি লেখচিত্রের সাহায্যে অসীম লঘুতার লৈখিক পরিবর্তন (extrapolation) করা হয় তবে আবার  $\Delta H$ -র মান 13.69 Kcal, 20°C পাওয়া যাবে। এর কারণ অসীম লঘুতায় মৃদু অ্যাসিড সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হয়  $H_3O^+$ -এ এবং মৃদু ক্ষারক সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত হয়  $OH^-$  আয়নে।

## 9.5 অসমাপ্ত প্রশমন

যখন এক তুল্যাংক অ্যাসিড এক তুল্যাংক ক্ষারকের সঙ্গে বিক্রিয়া করে তখন বিক্রিয়াটি প্রশমন বিক্রিয়া ব্রনস্টেড-লাউরী সংজ্ঞা অনুযায়ী, অ্যাসিড ও ক্ষারক নিলে বিক্রিয়াজাত পদার্থ সবসময় লবণ ও জল নাও হতে পারে — কিন্তু তাদের অবশ্যই অনুবন্ধী অ্যাসিড ও ক্ষারক হতে হবে। নিম্নলিখিত প্রশমন বিক্রিয়ার সমীকরণ থেকে ব্যাপারটি বোঝা সহজ হবে :



এই ক্রম-এর শেষ দুটি বিক্রিয়া 'প্রতিস্থাপন' বিক্রিয়া। প্রথমটিতে একটি তীব্র অ্যাসিড (HCl) একটি মৃদু অ্যাসিড ( $CH_3COOH$ ) কে তার লবণ থেকে প্রতিস্থাপিত করছে। দ্বিতীয়টিতে একটি তীব্র ক্ষারক ( $OH^-$ ) মৃদু ক্ষারক ( $NH_3$ ) কে প্রতিস্থাপন করছে তার হাইড্রোক্লোরাইড লবণ থেকে। এই বিক্রিয়াগুলিকে অ্যাসিড-ক্ষারক বিক্রিয়া হিসাবে দেখলেই তাদের সম্বন্ধে সঠিক জ্ঞান লাভ হয়।

যদি তুল্যাংক পরিমাণ তীব্র অ্যাসিড ও ক্ষারক মেশানো হয় তবে বিক্রিয়াটি প্রায় সম্পূর্ণ হয় এবং দ্রবণে

পড়ে থাকে মাত্র অতি সামান্য পরিমাণ মুক্ত অ্যাসিড ও ক্ষারক, জলে যার মান যথাক্রমে  $10^{-7}$  গ্রাম - আয়ন / লিটার  $H_3O^+$  ও  $OH^-$  আয়ন। কিন্তু যদি অ্যাসিড বা ক্ষারক বা উভয়েই মৃদু হয় তবে প্রশমন ক্রিয়াটি অসম্পূর্ণ থাকবে জলে অথবা অনুরূপ কোনো দ্রাবকে।

ধরি অ্যাসিড HA বিক্রিয়া করে ক্ষারক B -র সাথে, তাহলে প্রশমন বিক্রিয়াটি লেখা যায়  $HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ । যেহেতু  $BH^+$  একটি অ্যাসিড এবং  $A^-$  একটি ক্ষারক সেইহেতু দ্রাবক (যেমন, জল) - এর সঙ্গে উভয়েরই প্রোটন — বিনিময় — বিক্রিয়া সম্ভব। দ্রাবক এখানে প্রোটন দিতেও পারে বা নিতেও পারে।



অ্যাসিড      ক্ষারক                      অ্যাসিড      ক্ষারক



ক্ষারক      অ্যাসিড                      ক্ষারক      অ্যাসিড

প্রথম বিক্রিয়াটিতে মুক্ত ক্ষারক (B) পুনরুৎপাদিত হয় এবং দ্বিতীয় বিক্রিয়াটিতে মুক্ত অ্যাসিড (HA) পুনরুৎপাদিত হয় — সুতরাং প্রশমন ক্রিয়ার বিরোধিতা হয়। দ্রাবক জলের ক্রিয়া সেই হেতু প্রশমন ক্রিয়ার এই আংশিক প্রত্যাবর্তনকে বলা হয় আর্দ্রবিশ্লেষণ (Hydrolysis)। যে কোন দ্রাবক যদি অ্যাসিড ও ক্ষারক হিসাবে কাজ করে তখন উপরোক্ত ঘটনাকে বলা হয় Lyolysis বা Solvolysis, দ্রাবক বিশ্লেষণ।

আর্দ্রবিশ্লেষণ অধিক পরিমাণে হওয়ার শর্তাবলী দুইটি (i) ক্ষারক B দুর্বল হতে হবে (ii) অ্যাসিড HA দুর্বল হতে হবে; তবেই সমীকরণ (9.1) এবং (9.2) - র ক্ষেত্রে সাম্যাবস্থা অনেকটা ডানদিকে অবস্থান করবে। আমরা এই সিদ্ধান্তে উপনীত হতে পারি যে প্রশমন অসমাপ্ত হবে এবং আর্দ্রবিশ্লেষণ যথেষ্ট পরিমাণে হবে যখন অ্যাসিড বা ক্ষারক বা উভয়েই দুর্বল। অবশ্যই এই আর্দ্রবিশ্লেষণ দ্রাবকের অ্যাসিড/ক্ষারক ধর্মের ওপর নির্ভরশীল।

অ্যাসিড ও ক্ষারকের অনুবন্ধী যুগ্মের আয়নন প্রবকের মধ্যে একটি সম্পর্ক সহজেই স্থাপন করা যায়।



যদি  $K_a$  এবং  $K_b$  কে গুণ করা যায় তবে আমরা পাই

$$K_a \cdot K_b = a_{H^+} \times a_{OH^-} = K_w \text{ (জলের আয়নীয় গুণফল)}$$

সাধারণভাবে  $K_a \cdot K_b = K_i$  যেখানে  $K_i$  হচ্ছে দ্রাবকের আয়নীয় গুণফল।

কোন কোন লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণের ফলে কোন ধরণের দ্রবণ ( $H^+$  আয়ন গাঢ়ত্বের সাপেক্ষে) উৎপন্ন হবে তা জানার জন্য দরকার বিভিন্ন অ্যাসিড ও ক্ষারকের তীব্রতার মাত্রা। নিম্নে একটি সারণীতে বিভিন্ন অ্যাসিড ও ক্ষারকের আয়নন প্রবন্ধ,  $25^\circ C$  উষ্ণতায় সাজিয়ে দেওয়া হলো :

অ্যাসিড	$K_a$	অ্যাসিড	$K_a$
ফরমিক	$1.774 \times 10^{-4}$	ল্যাকটিক	$1.37 \times 10^{-4}$
অ্যাসিটিক	$1.752 \times 10^{-5}$	গ্লাইকোলিক	$1.48 \times 10^{-4}$
বেঞ্জোয়িক	$6.31 \times 10^{-5}$	ফেনল	$1.20 \times 10^{-10}$
ক্লোরো অ্যাসিটিক	$1.33 \times 10^{-3}$	বোরিক	$5.75 \times 10^{-10}$
ফিনাইল অ্যাসিটিক	$4.90 \times 10^{-5}$	হাইড্রোজেন সায়ানাইড	$7.24 \times 10^{-10}$

#### বহুকরীয় অ্যাসিড

অ্যাসিড	$K_1$	$K_2$	$K_3$
অক্সালিক	$5.02 \times 10^{-2}$	$5.18 \times 10^{-5}$	
থ্যালিক	$1.29 \times 10^{-3}$	$3.80 \times 10^{-6}$	
কার্বনিক	$4.47 \times 10^{-7}$	$5.62 \times 10^{-11}$	
হাইড্রোজেন			
সালফাইড	$6.3 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-12}$	
সাইট্রিক	$8.7 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-6}$
ফসফরিক	$7.52 \times 10^{-3}$	$6.22 \times 10^{-8}$	$4.8 \times 10^{-13}$

ক্ষারক

ক্ষারক	Kb	ক্ষারক	Kb
অ্যামোনিয়া	$1.74 \times 10^{-5}$	অ্যানিলীন	$4.1 \times 10^{-10}$
মিথাইল অ্যামিন	$5.0 \times 10^{-4}$	ডাইফিনাইল	$6.9 \times 10^{-14}$
ডাইমিথাইল অ্যামিন	$7.4 \times 10^{-4}$	পিরিডিন	$1.6 \times 10^{-9}$
ট্রাইমিথাইল অ্যামিন	$7.4 \times 10^{-5}$	কুইনোলিন	$3.5 \times 10^{-10}$

লক্ষণীয় বিষয় হল :

(1) ফসফরিক অ্যাসিড (বহুক্ষারীয় অ্যাসিড) - এর অণুক্রমী পর্যায় আয়নন ধ্রুবক ক্রমশঃই হ্রাস পেতে থাকে

$K_1 : K_2 : K_3 \approx 1 : 10^{-5} : 10^{-10}$  ( $25^\circ\text{C}$ )। এর কারণ হিসাবে বলা যেতে পারে প্রথমে প্রোটিন ( $\text{H}^+$ ) লুপ্ত হচ্ছে একটি আধানযুক্ত অণু থেকে ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  থেকে) কিন্তু পরে সেটি লুপ্ত হচ্ছে যথাক্রমে এক ঋণাত্মক আধানযুক্ত অণু ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) থেকে এবং দুই ঋণাত্মক আধানযুক্ত অণু ( $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$ ) থেকে। স্বাভাবিক ভাবেই স্থিরতড়িতীয় আকর্ষণবল হেতু প্রোটনের অপসারণ ক্রমাগত কঠিন হয়ে পড়ে এবং আয়নন ধ্রুবক মাত্রা সমান্তরাল ভাবে কমে। এই সিদ্ধান্ত সব বহু-ক্ষারীয় অ্যাসিডের ক্ষেত্রেই প্রযোজ্য।

(2) ফসফরিক অ্যাসিডের আয়ননের প্রথম পর্যায়  $\text{H}_3\text{PO}_4$  অ্যাসিডের অনুবন্ধী ক্ষারক  $\text{H}_3\text{PO}_4^-$ , কিন্তু দ্বিতীয় পর্যায়  $\text{H}_3\text{PO}_4^-$  একটি অ্যাসিডের ধর্ম প্রকাশ করে। একই রকমভাবে  $\text{HPO}_4^{2-}$  দ্বিতীয় পর্যায় অনুবন্ধী ক্ষারক কিন্তু তৃতীয় পর্যায় সেটি একটি অ্যাসিড। সাধারণভাবে একটি বহুক্ষারীয় অ্যাসিডের অন্তর্বর্তী (intermediate) আয়নসমূহের সবসময় অ্যাসিড ও ক্ষারকের চরিত্র বর্তমান থাকবে। এই আয়নগুলির নাম দেওয়া হয়েছে উভপ্রোটিক আয়ন (amphiprotic বা amphoteic, গ্রীক amphi = উভয়)।

(3) উষ্ণতার পরিবর্তনের ফলে আয়নন ধ্রুবকের সামান্য পরিবর্তন ঘটে। আয়নন ধ্রুবক তাপমাত্রার সঙ্গে বৃদ্ধি পায়।

যে অ্যাসিড-র আয়নন মাত্রা  $10^{-2}$  থেকে  $10^{-3}$  - র মধ্যে হয় তাকে বলা হয় moderately strong (আংশিক তীব্র),  $10^{-4}$  থেকে  $10^{-7}$  হলে বলা হয় weak (দুর্বল),  $10^{-8}$  থেকে  $10^{-11}$  হলে বলা হয় very

weak (অতি দুর্বল),  $10^{-12}$  বা তার কম হলে হয় extremely weak (অত্যন্ত দুর্বল)।

## 9.6 লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ

- তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণ (যেমন  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )।
- মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারকের লবণ (যেমন  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )।
- মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণ (যেমন  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ )।
- দ্বিক্ষারীয় অ্যাসিডের অর্ধবর্তী আয়ন সম্বলিত লবণ (যেমন  $\text{CaHCO}_3$ )।

(a) তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ। লবণের সংকেত  $\text{BA}(\text{B}^+\text{A}^-)$ , তীব্র অ্যাসিডের সংকেত  $\text{HA}$  এবং মৃদু ক্ষারকের সংকেত  $\text{BOH}$ । ধরি লবণ  $\text{BA}$  - জলে আংশিক আর্দ্র বিশ্লেষিত হচ্ছে এবং তার আর্দ্রবিশ্লেষণ মাত্রা  $x$  ও গাঢ়ত্ব  $C$  মোল/লিটার। এখানে আমাদের তিনটি সাম্যাবস্থার কথা মনে রাখতে হবে। (ধরে নেওয়া হচ্ছে লবণ ও তীব্র অ্যাসিড সম্পূর্ণরূপে আয়নিত)



$$C(1-x) \quad \quad \quad \text{CX} \quad \text{CX}$$



(সরলীকরণ করে ধরা হচ্ছে প্রোটনটি জলেও  $\text{H}_3\text{O}^+$  - র পরিবর্তে  $\text{H}^+$  হিসাবেই বর্তমান)

$K_h$  (hydrolytic, constant, আর্দ্রবিশ্লেষণ ধ্রুবক)

$$= \frac{a_{\text{BOH}} \times a_{\text{H}^+}}{a_{\text{B}^+} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{BOH}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{B}^+}}, \quad [a = \text{সক্রিয়তা বিশুদ্ধ জলের সক্রিয়তা, } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1]$$

$$= \frac{C_{\text{BOH}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{B}^+}} \times \frac{f_{\text{BOH}} \cdot f_{\text{H}^+}}{f_{\text{B}^+}} \quad [f = \text{সক্রিয়তা গুণক, } C = \text{মোলার গাঢ়ত্ব}]$$

যখন দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা (ionic strength) যথেষ্ট কম, তখন

$$f_{H^+} / f_{B^+} \approx 1 \text{ এবং } f_{BOH} = 1$$

$$\therefore K_h = C_{BOH} \cdot C_{H^+} / C_{B^+} \quad (9.6)$$

$$\text{এখন } C_{BOH} = cx ; C_{H^+} = cx \text{ এবং } C_{B^+} = c(1-x)$$

$$K_h = \frac{cx \cdot cx}{c(1-x)} = \frac{cx^2}{1-x}$$

দেখা যাচ্ছে যে  $K_h$  -র মান জানা থাকলে  $x$  -র মান জানা সম্ভব। যখন  $x$ -র মান খুবই ছোট  $1-x \approx 1$  তখন

$$K_h = cx^2, \quad x = \sqrt{K_h / C}$$

আবার যেহেতু  $K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$  এবং  $K_b = C_{B^+} \cdot C_{OH^-} / C_{BOH}$ , সুতরাং  $K_h$  কে লেখা যায়

$$K_h = \frac{C_{BOH} \cdot C_{H^+}}{C_{B^+}} \cdot \frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-}} = \frac{K_w}{K_b} \quad (9.7)$$

$$\text{অতএব } x = \sqrt{K_w / K_b \cdot C}, \text{ এবং } C_{H^+} = C_x = \sqrt{K_w \cdot C / K_b} \quad (9.8)$$

দুই পাশে লগারিদম নিয়ে এবং (-1) দিয়ে গুণ করে পাই

$$-\log C_{H^+} = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log C + \frac{1}{2} \log K_b.$$

কিন্তু প্রথা অনুযায়ী  $pK_w = -\log K_w$ ;  $pK_b = -\log K_b$

$$\text{সুতরাং } \boxed{pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C.} \quad (9.9)$$

উদাহরণ : 0.02(M)  $NH_4Cl$  দ্রবণের,  $25^\circ C$  উষ্ণতায় pH এবং আদ্রবিয়োজন মাত্রা (x) কত?

$$[K_b = 1.85 \times 10^{-5} ; pK_b = 4.74]$$

$$\text{উত্তর: } pK_w(25^\circ\text{C}) = 14 ; C = 0.02$$

$$pH = \frac{1}{2} \times 14.0 - \frac{1}{2}(4.74) - \frac{1}{2}(\log 2 \times 10^{-2}) = 5.48 \text{ (pH} < 7, \text{ অ্যাসিডিয়)}$$

$$x = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot c}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.85 \times 10^{-5} \times 0.02}} = 5 \times 10^{-3}$$

(b) মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের লবণ :—

$B^+ \cdot A^-$  লবণটি BOH (তীব্র ক্ষার) ও HA (মৃদু অ্যাসিড) - এর সংযুক্তিতে তৈরী হয়েছে। জলীয় দ্রবণে লবণ ও তীব্র ক্ষার এই দুটিই সম্পূর্ণরূপে বিয়োজিত। তিনটি সাম্যাবস্থার কথা মনে রাখতে হবে।



$$c(1-x) \quad cx \quad cx$$



আগের মতন আমরা পাই

$$K_b = \frac{a_{OH^-} \times a_{HA}}{a_{A^-} \times a_{H_2O}} = \frac{a_{OH^-} \times a_{HA}}{a_{A^-}} \quad (a_{H_2O} = 1)$$

$$K_b = \frac{C_{OH^-} \times C_{HA}}{C_{A^-}} \cdot \frac{f_{OH^-} \times f_{HA}}{f_{A^-}}$$

আয়নীয় মাত্রার মান কম হলে  $f_{OH^-}/f_{A^-} \approx 1$ ,  $f_{HA} = 1$

$$\therefore K_b = \frac{C_{OH^-} \times C_{HA}}{C_{A^-}} \quad (9.13)$$

এই দ্রবণে  $C_{OH^-} = cx$ ,  $C_{HA} = cx$ ,  $C_{A^-} = C(1-x)$

$$\text{সুতরাং } K_h = \frac{cx \cdot cx}{c(1-x)} = \frac{cx^2}{1-x}$$

যখন  $x$  খুব ছোট  $1-x \approx 1$ , তখন

$$K_h = cx^2, x = \sqrt{K_h/c}$$

আবার যেহেতু  $K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$  এবং  $K_a = \frac{C_{H^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$ , সেইহেতু

$$K_h = \frac{C_{OH^-} \cdot C_{HA}}{C_{A^-}} \cdot \frac{C_{H^+}}{C_{H^+}} = \frac{K_w}{K_a} \quad (9.14)$$

$$\therefore x = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} \quad (9.15)$$

$$C_{OH^-} = Cx = \sqrt{\frac{K_w \cdot C}{K_a}}; C_{H^+} = \frac{K_w}{C_{OH^-}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}} \quad (9.16)$$

উভয় দিকে লগারিদম নিয়ে এবং  $(-1)$  দিয়ে গুণ করে পাই

$$-\log C_{H^+} = -\frac{1}{2} \log K_w - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C.$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_w - \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C.} \quad (9.17)$$

**উদাহরণ :** 0.01 (M) সোডিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণের আদ্রবিয়োজন ধ্রুবক ( $K_h$ ), আদ্রবিয়োজন মাত্রা ( $X$ ) এবং pH নির্ণয় কর।

$$(K \text{ acid} = 1.8 \times 10^{-5}, pK_a = 4.74).$$



উত্তর : 
$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times 14.0 + \frac{1}{2} \times 4.74 + \frac{1}{2} \log 10^{-2}$$

$$= 7 + 2.37 - 1 = 8.37 \quad (\text{pH} > 7, \text{ক্ষারীয়})$$

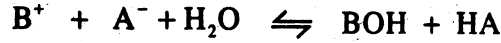
$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^{-10}$$

$$X = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot C}} = \sqrt{\frac{K_h}{C}}$$

$$= \sqrt{\frac{5.5 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}}} = 2.35 \times 10^{-4}$$

(গ) মৃদু অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণ

$B^+A^-$  লবণটি  $BOH$  (মৃদু ক্ষারক) ও  $HA$  (মৃদু অ্যাসিড) -এর সংযুক্তিতে তৈরী। আর্দ্রবিশ্লেষিত হলে উৎপন্ন ক্ষারক ও অ্যাসিড দুর্বল হওয়ায় আদৌ বিয়োজিত হয় না, কিন্তু লবণটি সম্পূর্ণ বিয়োজিত রূপে বর্তমান থাকে। এখানে চারটি সাম্যাবস্থার কথা মনে রাখতে হবে।



$$c(1-x) \quad c(1-x) \quad \quad \quad cx \quad \quad cx \quad \quad (9.18)$$



$$K_h = \frac{a_{BOH} \times a_{HA}}{a_{B^+} \times a_{A^-} \times a_{H_2O}}, \text{ এখানে } a_{H_2O} = 1$$

দ্রবণটি যেহেতু লঘু সেইহেতু আমরা ধরে নিতে পারি অণুগুলির ও আয়নগুলির সক্রিয়তা গুণক প্রায় একের সমান। সুতরাং লেখা যেতে পারে

$$K_h = \frac{C_{\text{BOH}} \times C_{\text{HA}}}{C_{\text{B}^+} \times C_{\text{A}^-}} = \frac{cx \cdot cx}{c(1-x)c(1-x)}$$

$$= \frac{x^2}{(1-x)^2} = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 \quad (9.22)$$

আবার

$$K_h = \frac{C_{\text{BOH}} \cdot C_{\text{HA}}}{C_{\text{B}^+} \cdot C_{\text{A}^-}} \cdot \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}} \cdot \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{OH}^-}}$$

$$= \left(\frac{C_{\text{BOH}}}{C_{\text{B}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}\right) \cdot \left(\frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}\right) \cdot (C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-})$$

$$= \frac{K_w}{K_b \cdot K_a} \quad (9.23)$$

সমীকরণ (9.22) এবং (9.23) থেকে আমরা পাই

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$$

যদি  $x$  খুব ছোট হয় তবে  $x = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}$  (9.24)

$C_{\text{H}^+}$  -র মান নির্ণয় করতে গেলে উৎপন্ন মৃদু অ্যাসিড HA -র বিয়োজনের কথা মনে রাখতে হবে।

$$K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}, \quad C_{\text{H}^+} = \frac{K_a \cdot C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}$$

$$C_{\text{H}^+} = K_a \cdot \frac{cx}{c(1-x)} = K_a \cdot \frac{x}{1-x}$$

সমীকরণ (9.24) ব্যবহার করে পাই

$$C_{H^+} = K_a \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} \quad (9.25)$$

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b} \quad (9.26)$$

এখানে pH কিন্তু লবণটির গাঢ়ত্বের ওপর মোটেই নির্ভরশীল নয়। যখন অ্যাসিড ও ক্ষারকের বিয়োজন ধ্রুবক সমান তখন

$$K_a = K_b, pK_a = pK_b \text{ এবং } pH = \frac{1}{2} pK_w = 7.0, \text{ এবং দ্রবণটি প্রশম।}$$

যখন  $K_a > K_b$ ;  $pK_a < pK_b$ ;  $pH < 7.0$  দ্রবণটি আম্লিক;

যখন  $K_a < K_b$ ;  $pK_a > pK_b$ ;  $pH > 7.0$  দ্রবণটি ক্ষারকীয়।

উদাহরণ :

$$K_{CH_3COOH} = 1.8 \times 10^{-5} ; K_{HCOOH} = 1.77 \times 10^{-4}$$

$$K_{HCN} = 7.2 \times 10^{-10} ; K_{aq-NH_3} = 1.8 \times 10^{-5}$$

অ্যামোনিয়াম ফরমেট দ্রবণ ;  $pH = 7 + 1.88 - 2.37 = 6.51$ , আম্লিক

অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণ ;  $pH = 7 + 2.37 - 2.37 = 7.00$ , প্রশম

অ্যামোনিয়াম সায়ানাইড দ্রবণ ;  $pH = 7 + 4.57 - 2.37 = 9.20$  ক্ষারকীয়।

(ঘ) দ্বিক্ষারীয় অ্যাসিডের অন্তর্বর্তী আয়ন সম্বলিত লবণ (যেমন  $NaHCO_3$ )  $H_2CO_3$  একটি দ্বিক্ষারীয় অ্যাসিড,  $H_2CO_3$  তার অ্যাসিড - লবণ ও  $Na_2CO_3$  তার প্রশম - লবণ। অ্যাসিড - লবণ  $NaHCO_3$  জলীয় দ্রবণে এইরূপ বিয়োজিত হয়

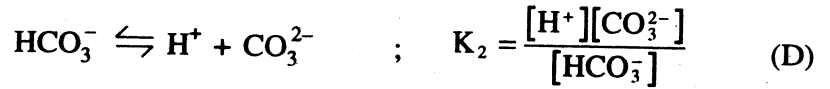
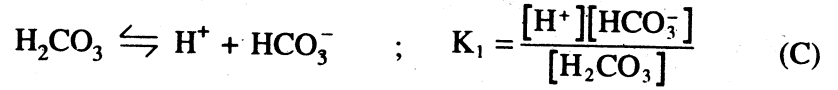


এখানে  $H^+$  এবং  $CO_3^{2-}$  আয়নের গাঢ়ত্ব সমান নয় কারণ কিছু পরিমাণ  $H^+$  আয়ন  $HCO_3^-$  আয়নের সাথে মিলিত হয়ে  $H_2CO_3$  তৈরী করে।  $H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3$ । এই প্রক্রিয়ায় যতগুলি  $H_2CO_3$  অণু

তৈরী হয়েছে ততগুলি  $H^+$  আয়ন অপসারিত হয়েছে। সুতরাং সাম্যাবস্থায় আমরা লিখতে পারি

$$[H^+] + [H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] \quad (B)$$

এছাড়া কার্বলিক অ্যাসিডের দুই ধাপে বিয়োজনের ক্ষেত্রে লিখতে পারি



$H_2CO_3$  এবং  $CO_3^{2-}$  আয়নের গাঢ়ত্ব সমীকরণ (C) এবং (D) থেকে পাই

$$[H^+] + \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_1} = K_2 \frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$\text{অথবা, } K_1[H^+]^2 + [HCO_3^-][H^+]^2 = K_1K_2[HCO_3^-]$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2[HCO_3^-]}{K_1 + [HCO_3^-]}} \quad (E)$$

যেহেতু  $N_aHCO_3$  একটি তীব্র তড়িৎবিয়োজ্য পদার্থ এবং এক অণু থেকে একটি  $HCO_3^-$  আয়ন বিয়োজিত হয় সুতরাং দ্বিতীয় আর্দ্রবিয়োজন পর্যায় উপেক্ষা করলে পাই  $[HCO_3^-] \approx C_{\text{salt}}$ .

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C_{\text{salt}}}{K_1 + C_{\text{salt}}}} \quad (F)$$

$K_1$  - র মান  $C_{\text{salt}}$  -র চেয়ে অনেক কম,  $K_1 + C_{\text{salt}} \approx C_{\text{salt}}$

$$\text{সুতরাং } [H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_{\text{salt}}}{C_{\text{salt}}}} = \sqrt{K_1 K_2} \quad (\text{G})$$

লগারিদম নিয়ে ও (-1) দিয়ে গুণ করে পাই

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 + \frac{1}{2} \text{pK}_2 \quad (\text{H})$$

ত্রিক্ষারীয় অ্যাসিডের অ্যাসিড-লবণ হলে, যেমন  $H_3PO_4$  -র দুটি অ্যাসিড - লবণ ( $NaH_2PO_4, Na_2HPO_4$ ), তখন

$$NaH_2PO_4 \text{ -র জলীয় দ্রবণে } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_1 + \frac{1}{2} \text{pK}_2$$

$$Na_2HPO_4 \text{ -র জলীয় দ্রবণে } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_2 + \frac{1}{2} \text{pK}_3$$

## 9.7 বাফার (উভরোধক)

যদি 1 লিটার জলে 1 মিলিলিটার 0.01 (M) HCl যোগ করা যায় তবে দ্রবণের pH 7.0 থেকে কমে 5.0 হয়ে যায়। কিন্তু যদি সমপরিমাণ HCl 1 লিটার অ্যামোনিয়াম অ্যাসিটেট দ্রবণে যোগ করা হয় তবে pH 7.0 মানে স্থির থাকে। কোনো দ্রবণের এই প্রতিরোধ ক্ষমতা যাতে করে কম পরিমাণ অ্যাসিড বা ক্ষারক যোগ করলেও দ্রবণের  $H^+$  আয়ন গাঢ় স্থির থাকে —একে বলা হয় উভরোধী ক্ষমতা বা buffer action। যে সকল দ্রবণের এই ক্ষমতা আছে তাদের বলা হয় উভরোধী দ্রবণ (buffer solution) বা উভরোধক (buffer)। বাফার দ্রবণের কিছু অভিবিক্ত অ্যাসিড গ্রাহীতা বা ক্ষারকীয়তা থাকে (reserve acidity or alkalinity)।

বাফার দ্রবণের প্রধান উপাদান একটি মৃদু অ্যাসিড (অথবা মৃদু ক্ষারক) ও তার লবণ। এছাড়া, বহুক্ষারীয় অ্যাসিডের বিভিন্ন অ্যাসিড-লবণের দ্রবণও বাফার হিসাবে কাজ করে। ধরা যাক অ্যাসিটিক অ্যাসিড ও সোডিয়াম অ্যাসিটেটের মিশ্রণের একটি দ্রবণ আছে। যদি কম পরিমাণ  $H^+$  আয়ন (তীব্র অ্যাসিড থেকে) যোগ করা হয় তবে অ্যাসিটেট আয়ন ( $CH_3COO^-$ )  $H^+$  -র সঙ্গে যোগ হয়ে স্বল্পবায়োজিত অ্যাসিটিক অ্যাসিড তৈরী করে ফলে দ্রবণে মুক্ত  $H^+$  -র গাঢ়ত্ব কমে যায়।  $H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$ । আবার  $OH^-$  আয়ন যোগ করলে সেটি দ্রবণে অবস্থিত  $CH_3COOH$  -র সাথে বিক্রিয়া করে  $CH_3COO^-$  আয়ন উৎপন্ন করে, ফলে দ্রবণে মুক্ত  $OH^-$  আর থাকেনা প্রায়।  $CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$  অর্থাৎ বাইরে থেকে  $H^+$  বা

$\text{OH}^-$  আয়ন যোগ করলে কখনই দ্রবনে  $\text{H}^+$  বা  $\text{OH}^-$  আয়নের গাঢ়ত্বের পরিবর্তন হয় না। এটাই বাফার ক্রিয়া।

ধরা যাক, একটি বাফার দ্রবণ আছে যার অ্যাসিড (HA) -র গাঢ়ত্ব  $C_a$  এবং লবণের গাঢ়ত্ব  $C_s$ , এবং  $\text{H}^+$  আয়নের গাঢ়ত্ব  $C_{\text{H}^+}$ । তাহলে অবিলম্বিত অ্যাসিডের মাত্রা  $C_a - C_{\text{H}^+}$ । যেহেতু দ্রবণটি তড়িৎনিরপেক্ষ এবং লবণটি সম্পূর্ণ বিলম্বিত তখন ঋণাত্মক আয়নের মাত্রা  $C_{\text{A}^-} = C_s + C_{\text{H}^+}$ ।

$$\text{যেহেতু } K_a = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}, \text{ সুতরাং } C_{\text{H}^+} = K_a \cdot \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}$$

$$C_{\text{H}^+} = K_a \frac{C_a - C_{\text{H}^+}}{C_s + C_{\text{H}^+}} \quad (9.27)$$

এই দ্বিঘাত সমীকরণ সমাধান করলে আমরা বাফারের  $C_{\text{H}^+}$  -র মান নির্ধারণ করতে পারি। এখানে যেহেতু অ্যাসিডটি মৃদু এবং লবণ থাকার ফলে বিয়োজন, অনেকাংশে ব্যাহত হয় সুতরাং  $C_{\text{H}^+}$  -র মান  $C_a$  বা  $C_s$ -র চেয়ে অনেক কম।

$$\text{সুতরাং } C_{\text{H}^+} = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} = K_a \cdot \frac{C_{\text{acid}}}{C_{\text{Salt}}}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{salt}}}{C_{\text{acid}}} \quad (9.28)$$

এই সমীকরণের নাম Henderson - Hasselbach বা শুধুই Henderson (হেন্ডারসন) সমীকরণ। এতে দেখা যায় যে বাফারের pH নির্ধারিত হয় অ্যাসিড ও লবণের গাঢ়ত্ব অনুপাতের ওপর এবং মৃদু অ্যাসিডের আয়নীয় প্রবকের ওপর। বাফার দ্রবণে জল মিশিয়ে যদি লঘু করা হয় তবে অ্যাসিড ও লবণের গাঢ়ত্বের অনুপাতে কোনো পার্থক্য হবে না ও pH একই থাকবে। ইহা বাফারের একটি বিশেষ গুরুত্বপূর্ণ ধর্ম। যদি একটি মৃদু ক্ষারক ও তার লবণ মিশিয়ে বাফার তৈরী করা হয় তবে অনুরূপভাবে আমরা পাই  $C_{\text{OH}^-} = K_b \cdot (C_{\text{base}} / C_{\text{salt}})$

$$\text{অর্থাৎ } \text{pOH} = \text{pKb} + \log \frac{C_{\text{salt}}}{C_{\text{base}}} \quad (9.29)$$

pH নির্ধারণ করতে হলে আমরা ব্যবহার করবো  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pKw}$ ।

একটি মৃদু - অ্যাসিড - লবণ বাফারের উভরোধন ক্ষমতা (buffering capacity) সবচেয়ে বেশী হবে যখন অ্যাসিড ও লবণের মাত্রা সমান এবং তখন  $pH = pKa$ । যেমন অ্যাসিটিক অ্যাসিড ও সোডিয়াম অ্যাসিটেট বাফারের ক্ষমতা সর্বাধিক যখন লবণ ও অ্যাসিডের মাত্রা সমান; তখন  $pH$  -র মান  $pKa$  সমান অর্থাৎ 4.74 ( $Ka = 1.82 \times 10^{-5}$ )।

প্রমাণ : ধরা যাক বাফার ক্ষমতা  $\beta$  রূপে চিহ্নিত করা হলো।  $\beta$  -র সংজ্ঞা এইরূপ : যে পরিমাণ তীব্র ক্ষারক যোগ করলে দ্রবণে  $pH$  পরিবর্তন এক একক হয় তাকেই উক্ত দ্রবণের বাফার ক্ষমতা বলে। গণিতের ভাষায়  $\beta = db / d(pH)$ ; যেখানে  $db$  পরিমাণ ক্ষারক যোগ করলে  $d(pH)$  একক  $pH$  -র পরিবর্তন হয়। লক্ষণীয়  $db$  ধনাত্মক হলে  $d(pH)$  ধনাত্মক সুতরাং  $\beta$  - একটি ধনাত্মক রাশি।

ধরি একটি মৃদু অ্যাসিড তার লবণের বাফার নিম্নরূপে তৈরী হলো :  $a$  মাত্রার অ্যাসিডের সঙ্গে  $b$  মাত্রার ক্ষার (alkali) মেশানো হলে যেখানে  $a > b$ । অ্যাসিড ও ক্ষার মিলে লবণ উৎপন্ন হয়। লবণের মাত্রা  $C_s = b$  এবং মুক্ত অ্যাসিডের মাত্রা  $C_a = a - b$  হেন্ডারসন সমীকরণ থেকে পাই

$$pH = pKa + \log \frac{C_s}{C_a} = pKa + \frac{1}{2.303} \ln \frac{b}{a - b}$$

$$\frac{d(pH)}{db} = \frac{1}{2.303} \cdot \frac{a}{b(a - b)}$$

$$\therefore \frac{db}{d(pH)} = 2.303 \cdot \frac{b(a - b)}{a} = \beta$$

$$\beta = 2.303 \frac{ab - b^2}{a} \quad \therefore \frac{d\beta}{db} = \frac{2.303}{a} (a - 2b) \quad (9.30)$$

যখন  $b = a/2$ ,  $d\beta / db = 0$ । সুতরাং তখন  $\beta$  -র মান সর্বাধিক বা সর্বনিম্ন।

$$\text{আবার } \frac{d^2\beta}{db^2} = \frac{-2.303 \times 2}{a} \quad (9.31)$$

এটি একটি ঋণাত্মক মান সুতরাং গণিতের নিয়মানুসারে  $\beta$  -র মান সর্বাধিক (maximum)। বস্তু বলা যায় অর্ধপ্রশমন অবস্থায় যখন  $C_{acid} = C_{salt}$ , [ অ্যাসিড ] [ লবণ ] তখন  $\beta$  -র মান সর্বাধিক এবং তখন  $pH = pKa$ ।

$$\beta = 2.303 \frac{a \cdot a / 2 - (a / 2)^2}{a} = 2.303 \left( \frac{a}{4} \right) \quad (9.32)$$

প্রথমে যত গাঢ় মৃদু - অ্যাসিড নেওয়া হবে (a - র মান বেশী তখন  $\beta$  - র মান তত বেশী হবে। যদি [ অ্যাসিড ] : [ লবণ ] অনুপাতের পরিবর্তন করা হয় তবে বাফারের pH বদলে যাবে (সঙ্গে  $\beta$ -ও) তবে pH -র মান pKa থেকে খুব দূরে যাবে না। যদি [ অ্যাসিড ] : [ লবণ ] = 1:4 হয় তবে  $pH = pK_a + \log 4 = pK_a + 0.60$  । কিন্তু যদি [ অ্যাসিড ] : [ লবণ ] অনুপাত 4 : 1 হয় তবে  $pH = pK_a + \log (1/4) = pK_a - 0.60$  ।

দেখা যায় ব্যবহারিক ক্ষেত্রে [ অ্যাসিড ] : [ লবণ ] -এর অনুপাত 10 : 1 থেকে 1 : 10 - র মধ্যে থাকে বাঞ্ছনীয়, নয়তো বাফার ক্ষমতা খুবই কমে যায়। সুতরাং বাফারের কার্যকরী ক্ষমতায় pH -র মান  $pK_a \pm 1$  - র মধ্যেই থাকবে। এই নিয়মানুসারে  $CH_3COOH$  ও  $CH_3COONa$  বাফারের কার্যকরী pH সীমা ( $pK_a = 4.74$ ) 4.74 + 1 থেকে 4.74 - 1 পর্যন্ত অর্থাৎ 5.74 - 3.74।।

বাফার দ্রবণের pH আলোচনা করতে গিয়ে আমরা দ্রবণের গাঢ়ত্ব ব্যবহার করেছি, সক্রিয়তা (activity) নয়। কিন্তু যখন সঠিক মান (accurate value) দরকার তখন নিম্নলিখিত পদ্ধতিতে অগ্রসর হতে হবে।

$$a_{H^+} = K_a \frac{a_{HA}}{a_{A^-}}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{a_{salt}}{a_{acid}} \quad ; [f = \text{সক্রিয়তা গুণক}]$$

$$= pK_a + \log \frac{C_{salt}}{C_{acid}} + \log \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} \quad (9.33)$$

যখন দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা কম তখন মৃদু অ্যাসিডের  $f_{HA} = 1$

$$\therefore pH = pK_a + \log \frac{C_{salt}}{C_{acid}} + \log f_{A^-} \quad (9.34)$$

ডিবাই - হকেল নীতি প্রয়োগ করে পাই (জল, 25°C)

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{salt}}{C_{acid}} - 0.509 Z_A^2 \sqrt{\mu} \quad (9.35)$$

[  $Z_A$  = অ্যাসিড আয়নের যোজ্যতা = 1, এখানে,

$\mu$  = দ্রবণের আয়নীয় মাত্রা ]



### ব্যবহার :

রসায়নাগারে বাফারের ব্যবহার বহুল ও বিচিত্র। রাসায়নিক বিশ্লেষণে বিভিন্ন অধঃক্ষেপণ বিক্রিয়া করা হয় নির্দিষ্ট pH-সীমায় যার জন্য প্রয়োজন বাফারের — যেমন ফসফেট পৃথকীকরণ। বর্ণমাপী বিশ্লেষণে (colorimetric analysis) বাফারের প্রয়োজন; তেমনিই প্রয়োজন কাচ - তড়িৎদ্বার (glass electrode) ও অন্যান্য তড়িৎবিভবীয় পরিমাপনে। রসায়ন শিল্পে এমন বহু ক্রিয়া আছে যেখানে pH - নিয়ন্ত্রণ অত্যন্ত জরুরী যেমন — ধাতুর তড়িৎলেপন, চামড়ার ট্যানিং, কোহল প্রস্তুতি, কাগজ, কেক ও পাউরুটি তৈরি, ইত্যাদি। একজন সুস্থ, স্বাভাবিক মানুষের রক্তের pH প্রায় 7.4 - র কাছাকাছি। এরফলে মানুষের রক্তে যখন বিভিন্ন তরল ঔষধাদি প্রয়োগ করা দরকার হয় তখন বাফারীকরণ অত্যন্ত জরুরী। মৃত্তিকা রসায়নে বাফার দ্রবণের বহু প্রয়োজন রয়েছে।

রসায়নাগারে ব্যবহৃত কয়েকটি বাফারের নমুনা দেওয়া হল :—

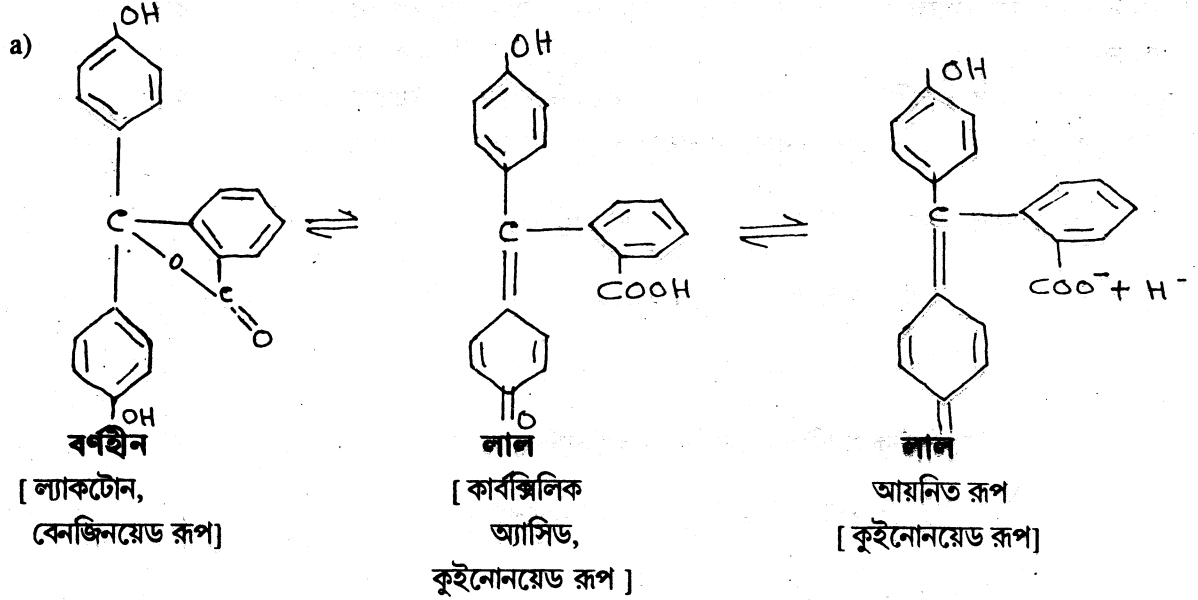
বাফার দ্রবণ	pH - সীমা
1. থ্যালিক অ্যাসিড ও পটাশিয়াম থ্যালোট	2.2 – 3.8
2. অ্যাসিটিক অ্যাসিড ও সোডিয়াম অ্যাসিটেট	3.7 – 5.6
3. পটাশিয়াম হাইড্রোজেন থ্যালোট ও ডাইপটাশিয়াম থ্যালোট	4.0 – 6.2
4. সোডিয়াম ডাইহাইড্রোজেন ফসফেট ও ডাইসোডিয়াম হাইড্রোজেন ফসফেট	5.9 – 8.0
5. বোরিক অ্যাসিড ও বোরাক্স	6.8 – 9.2
6. বোরাক্স ও কস্টিক সোডা	9.2 – 11.0

## 9.8 নির্দেশক

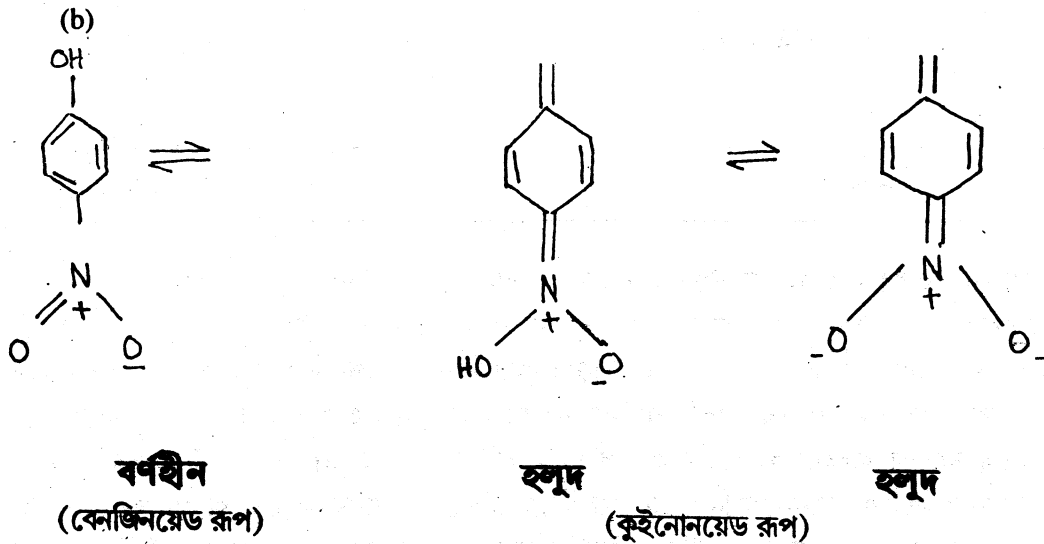
অ্যাসিড - ক্ষারক বা প্রশমন নির্দেশক হচ্ছে এমন সমস্ত পদার্থ যা বিভিন্ন রং প্রদর্শন করে দ্রবণের pH, বা হাইড্রোজেন আয়ন মাত্রা, অনুযায়ী। কোনো দ্রবণে সামান্য পরিমাণ নির্দেশক যোগ করলে তার pH - সম্বন্ধে ধারণা করা সম্ভব। অধিকন্তু, অ্যাসিড - ক্ষার টাইট্রেশনের সময় নির্দেশক উপস্থিত থাকলে প্রশমন বিন্দু নিরূপণ করা সম্ভব। বেশির ভাগ নির্দেশকেরই একটি অ্যাসিড রং আছে কম pH- এ এবং ক্ষারীয় রং আছে বেশী pH সীমায়। বিভিন্ন নির্দেশক ব্যবহার করলে এই রং - পরিবর্তন ঘটে ভিন্ন - ভিন্ন pH - এ। একটি বিশেষ অ্যাসিড - ক্ষার টাইট্রেশনে আমরা প্রয়োজনমতো নির্দেশক বেছে নিতে পারি যেটি প্রশমন বিন্দুতে (বা তার খুব কাছাকাছি) রং পরিবর্তন করে। নির্দেশকের রাসায়নিক চরিত্র এইরূপ : হয় তারা দুর্বল জৈব অ্যাসিড অথবা দুর্বল জৈব ক্ষারক; এবং তারা একে অপরের tautomer বা সচল সমাবয়ব। এদের মধ্যে একটি সচল - সমাবয়ব তড়িৎ - অবিশ্লেষ্য

এবং সেটি আয়নিত হয় না কিন্তু অপরটি তড়িৎবিপ্লবী এবং আয়ন তৈরী করে। দুটি সচল - সমাবয়বের রং সম্পূর্ণ ভিন্ন। যে সচল সমাবয়ব থেকে আয়ন তৈরী হয় সেই অণু ও আয়নের রং একই।

বহুল প্রচলিত এক অ্যাসিড - ক্ষারক নির্দেশ হচ্ছে ফিনাল থ্যালিন — তার জলীয় দ্রবণে অণু ও আয়নের উপস্থিতি নিম্নরূপ :

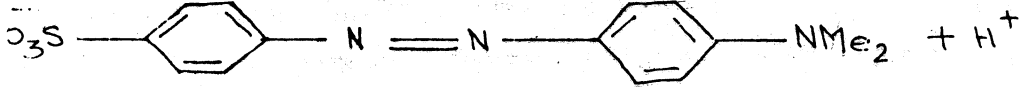


### ফিনলথ্যালিন

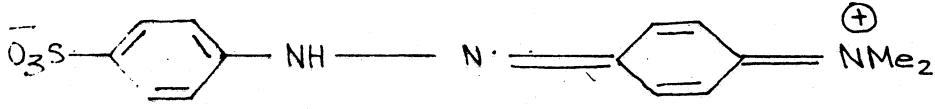


### প্যারানাইট্রোফেনল নির্দেশক

(C)



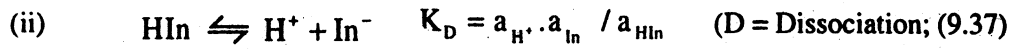
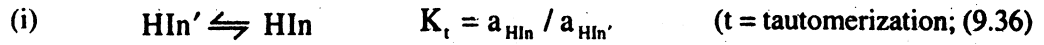
হলুদ  
(ক্ষারকীয় দ্রবণ)



লাল  
(অ্যাসিডীয় দ্রবণ)

### মিথাইল অরেঞ্জ নির্দেশক

ফিনলথ্যালিনের মতো একটি অ্যাসিড - ক্ষারক নির্দেশক উদাহরণ হিসাবে ধরা যাক। ধরি  $\text{HIn}'$  হচ্ছে আয়নিত - হয় না এমন সচল - সমাবয়ব এবং  $\text{HIn}$  হচ্ছে আয়নিত হয় এমন সচল সমাবয়ব এবং  $\text{In}^-$  হচ্ছে নির্দেশকের আয়নটি।  $\text{HIn}$  এবং  $\text{In}^-$  - র রং একই কিন্তু  $\text{HIn}'$  - র রং আলাদা। জলীয় দ্রবণে দুইটি সাম্যাবস্থা বিরাজমান



অ্যাসিড দ্রবণে বিয়োজন খুবই কম হয় এবং সমস্ত পরিমাণ নির্দেশক - ই অবিয়োজিত রূপে থাকে, অর্থাৎ  $\text{HIn}'$  এবং  $\text{HIn}$  রূপে যাদের রং একে অপরের থেকে আলাদা। নির্দেশক হিসাবে এর ব্যবহার তখনি সার্থক যখন সমীকরণ (9.36) - এর  $K_t$  - র মান ছোট; অর্থাৎ সমস্ত নির্দেশকই  $\text{HIn}'$  রূপে অবস্থান করে এবং একটি মাত্র রং - র প্রাধান্য থাকে। (9.36) এবং (9.37) সমীকরণদুটি গুণ করে পাই :

$$K_t \cdot K_D = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{In}^-}}{a_{\text{HIn}'}} = K_{in} \quad (\text{in} = \text{indicator}) \quad (9.38)$$

এখানে  $K_{in}$  হচ্ছে নির্দেশক ধ্রুবক (Indicator Constant)।

এই আলোচনায় ধরা হয়েছে যে  $HIn$  - র গাঢ়ত্ব (ও সক্রিয়তা) খুবই সামান্য এবং  $a_{HIn}$  হচ্ছে অ-আয়নিত অ্যাসিড  $HIn$  - র সক্রিয়তা। আয়নিক দ্রবণে যে রং দেখা যাবে সেটি  $HIn$  - র রং। ক্ষারকীয় দ্রবণে,  $H^+$  আয়ন  $H_2O$  তে রূপান্তরিত হবে এবং নির্দেশকটি  $In^-$  হিসাবেই বর্তমান থাকবে। সুতরাং নির্দেশকটি তার ক্ষারীয় রং প্রদর্শন করবে।

সমীকরণ (9.38) থেকে পাই

$$a_{H^+} = K_{in} \cdot \frac{a_{HIn}}{a_{In^-}} \quad (9.39)$$

অথবা 
$$a_{H^+} = K_{in} \cdot \frac{C_{HIn}}{C_{In^-}} \cdot \frac{f_{HIn}}{f_{In^-}} \quad (9.40)$$

সুতরাং 
$$pH = pK_{in} + \log \frac{C_{In^-}}{C_{HIn}} + \log f_{In^-} \quad (f_{HIn} = 1)$$

$\log f_{In^-}$  - র মান ডিবাই - হক্কেল তত্ত্ব থেকে নির্ধারণ করা সম্ভব তবে বেশীর ভাগ ক্ষেত্রেই এটি খুব নগণ্য এবং একে অগ্রাহ্য করা যেতে পারে।

অতএব 
$$pH = pK_{in} + \log \frac{C_{In^-}}{C_{HIn}} \quad (9.41)$$

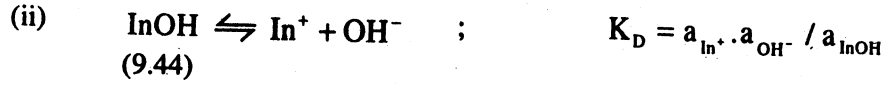
$$pH = pK_{in} + \log \frac{C \text{ আয়নিত রূপ ; ক্ষারীয় রং}}{C \text{ অনায়নিত রূপ ; অ্যাসিডীয় রং}} \quad (9.42)$$

একটি নির্দিষ্ট pH - এ নির্দেশকটির আয়নিত রূপ ও অ-আয়নিত রূপ, এই দুই রূপই, এক বিশেষ অনুপাতে বর্তমান থাকে। যখন একটি রং অন্যটি অপেক্ষা প্রাধান্য পায় তার প্রভাব বেশী হয় এবং মানুষের চোখ সেই রং কে চিহ্নিত করতে পারে। দেখা গেছে যে আয়নিক রং, যেটি প্রধানতঃ  $HIn$  - র রং, আমাদের চোখে পৃথকভাবে সনাক্তকরণ হয় যখন  $C_{HIn}/C_{In^-} \geq 10$ , অর্থাৎ  $pH = pK_{in} - 1$ , তেমন-ই ক্ষারীয় রং পৃথকভাবে চোখে পড়ে যখন  $C_{In^-}/C_{HIn} \geq 10$ ; অর্থাৎ  $pH = pK_{in} + 1$ ।  $pK_{in} - 1$  এবং  $pK_{in} + 1$  - এই দুটি pH -

র মধ্যবর্তী pH - এ আমরা ওই দুই রং - এর মিশ্রণ দেখি। এই ঘটনাটি ঘটে যখন আমরা অ্যাসিডকে নির্দেশকের উপস্থিতিতে ক্ষারের সঙ্গে টাইট্রেশন করি।  $pK_{in} \pm 1$  এই দুই pH এককের মধ্যে আমরা রং-পরিবর্তন লক্ষ্য করি, সুতরাং বলা যেতে পারে যে নির্দেশকের ব্যবহারিক প্রসার  $pK_{in} \pm 1$ ।

ফিনলথ্যালিন - র  $pK_{in}$  - র মান 9.6, সুতরাং রং পরিবর্তন ঘটে যখন pH 8.6 থেকে 10.6 অবধি বদলায়। লক্ষণীয় বিষয় এই যে pH 8.6 থেকে যতই কম হোক না কেন সব সময় আম্লিক রং দেখতে পাওয়া যাবে এবং 10.6 থেকে pH যতই বেশী হোক না কেন সবসময় ক্ষারীয় রং দেখা যাবে। অনুরূপভাবে ত্রিথাইল রেড - এর  $pK_{in}$  5.1 সুতরাং রং - পরিবর্তনের pH সীমা 4.1 থেকে 6.1।

যে সমস্ত নির্দেশক দুর্বল ক্ষারক সেখানে সচল - সমাবয়ব  $In'OH$  এবং  $InOH$  এবং সাম্যাবস্থায়



$InOH$  এবং  $In^+$  - র রং একই কিন্তু  $In'OH$  - র রং আলাদা। নির্দেশক হিসাবে সফল হতে গেলে  $K_t$  - কে ক্ষুদ্র হতে হবে এবং অ - আয়নিত রূপ হবে মুখ্যত  $In'OH$ । আগের মত আমরা পাই

$$K_{in} = \frac{a_{In^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{In'OH}} \quad (9.45)$$

$$a_{OH^-} = K_{in} \frac{a_{In'OH}}{a_{In^+}} \quad (9.46)$$

$$a_{H^+} = \frac{K_w}{a_{OH^-}} = \frac{K_w}{K_{in}} \frac{a_{In^+}}{a_{In'OH}} \quad (9.47)$$

$$\approx \bar{K} \cdot \frac{C_{In^+}}{C_{In'OH}} \quad (\text{ধরা হল সক্রিয়তা গুণাঙ্কের মান এক একক}) \quad (9.48)$$

$$\text{এখানে } \bar{K} = K_w / K_{in} \quad (9.49)$$

$$\text{সূত্রঃ } \text{pH} = \text{p}\bar{K} + \log \frac{C_{\text{In}^{\text{OH}}}}{C_{\text{In}}} \quad (9.50)$$

নিচে, রসায়নাগারে ব্যবহৃত কিছু নির্দেশক ও তাদের pH - প্রসার দেওয়া হলো একটি সারণীর আকারে।  
উল্লেখ্য pH - প্রসারের যে মান দেওয়া হলো তা পরীক্ষালব্ধ সীমা এবং সেটি  $\text{p}K_{\text{in}} \pm 1$  - র থেকে অনেক  
ক্ষেত্রেই আলাদা।

সারণী : অ্যাসিড - ক্ষারক নির্দেশক

নির্দেশক	$\text{p}K_{\text{in}}$	রং - পরিবর্তন অ্যাসিড - ক্ষার	pH - প্রসার
1. ব্রোমোফেনল ব্লু	4.0	হলুদ - নীল	2.8 - 4.6
2. মিথাইল অরেঞ্জ	3.7	লাল - হলুদ	3.1 - 4.4
3. ব্রোমো ক্রেসল গ্রীণ	4.7	হলুদ - নীল	3.8 - 5.4
4. মিথাইল রেড	5.1	লাল - হলুদ	4.2 - 6.3
5. ক্রোরো ফেনল রেড	6.0	হলুদ - লাল	4.8 - 6.4
6. প্যারানাইট্রোফেনল	7.1	বর্ণহীন - হলুদ	5.6 - 7.6
7. ব্রোমো ক্রেসল পার্কেল	6.3	হলুদ - বেগুনীলাল	5.2 - 6.8
8. ব্রোমো থাইমল ব্লু	7.0	হলুদ - নীল	6.0 - 7.6
9. ফেনল রেড	7.9	হলুদ - লাল	6.8 - 8.4
10. ক্রেসল রেড (ক্ষারক)	8.3	হলুদ - লাল	7.2 - 8.8
11. থাইমল ব্লু (ক্ষারক)	8.9	হলুদ - নীল	8.2 - 9.6
12. ফিনল থ্যালিন	9.6	বর্ণহীন - লাল	8.3 - 10.0
13. থাইমল থ্যালিন	9.2	বর্ণহীন - নীল	8.3 - 10.5

## 9.9 নির্দেশক নির্বাচন

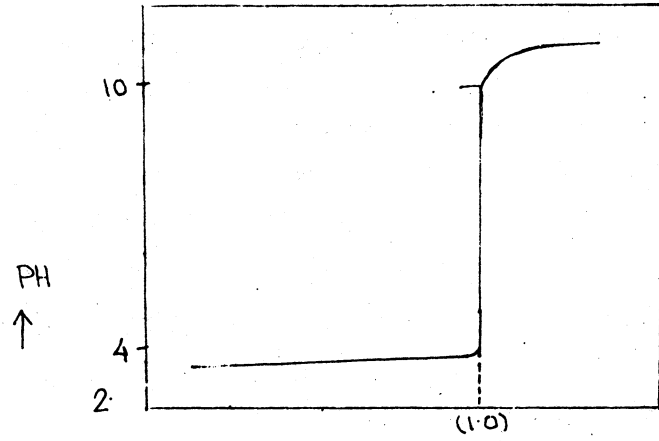
যখন তুল্যাংক পরিমাণ তীব্র অ্যাসিড (যেমন HCl) ও তীব্র ক্ষার (যেমন NaOH) মেশানো হলে মিশ্রিত দ্রবণের pH হবে 7.0। এই টাইট্রেশনে সমতা বিন্দু (equivalence point) - র কাছে মাত্র চার ফোঁটায় (0.2 ml) pH - র পরিবর্তন ঘটে 4.0 থেকে, 7 পেরিয়ে, 10.0 পর্যন্ত। সুতরাং বেশীর ভাগ নির্দেশকই ব্যবহার করা যেতে পারে। অন্যদিকে একটি মৃদু অ্যাসিডে যদি তুল্যাংক পরিমাণ তীব্র ক্ষার যোগ করা যায় তবে সমতা বিন্দুতে লবণের আর্দ্রবিলেপনের ফলে pH মাত্রা 7.0 - র অনেক ওপরে হয়। সুতরাং মৃদু অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের টাইট্রেশনে সেই সমস্ত নির্দেশক ব্যবহার করতে হবে যাদের রং - পরিবর্তন বেশী pH সীমায় হয় যেমন ফিনল ব্যালিন ও থাইমল ব্লু। অপরদিকে, তীব্র অ্যাসিড (HCl) ও মৃদু ক্ষার (NH<sub>4</sub>OH) টাইট্রেশনে উৎপন্ন লবণের আর্দ্রবিলেপনের ফলে pH দাঁড়ায় 7 - র কমে, অর্থাৎ আম্লিক সীমায়। এক্ষেত্রে ব্যবহার্য নির্দেশক হলো মিথাইল অরেঞ্জ বা মিথাইল রেড যাদের রং-এর পরিবর্তন ঘটে ওই pH সীমায়। দুর্বল ক্ষার ও দুর্বল অ্যাসিডের টাইট্রেশনে কোনো নির্দেশকই ভালো কাজ করে না।

অ্যাসিড - ক্ষার টাইট্রেশনের সময় কিভাবে pH - র পরিবর্তন ঘটে তার একটি উদাহরণ দেওয়া যাক। ধরি 100 ml 0.1 (N) HCl - র সঙ্গে 0.1 (N) NaOH - র টাইট্রেশন হচ্ছে। HCl একটি তীব্র অ্যাসিড, জলীয় দ্রবণে সম্পূর্ণ বিয়োজিত এবং HCl - র সক্রিয়তা ও গাঢ়ত্ব সমান ধরে নিয়ে আমরা বলতে পারি যে টাইট্রেশন চলাকালীন কোনো এক মুহুর্তে H<sup>+</sup> আয়নের গাঢ়ত্ব HCl - র অপ্রশমিত গাঢ়ত্বের সমান। pH - র মান নিম্নলিখিত ভাবে পরিমাপ করা যায়।

NaOH	% HCl	C <sub>H<sup>+</sup></sub>	pH
যোগ করা হচ্ছে (ml.)	অপ্রশমিত		
0	100	10 <sup>-1</sup>	1.0
50	50	0.333 × 10 <sup>-1</sup>	1.48
99.9	0.1	0.5 × 10 <sup>-4</sup>	4.30
100	0	10 <sup>-7</sup>	7.0
100.1	অতিরিক্ত ক্ষার	2 × 10 <sup>-10</sup>	9.70

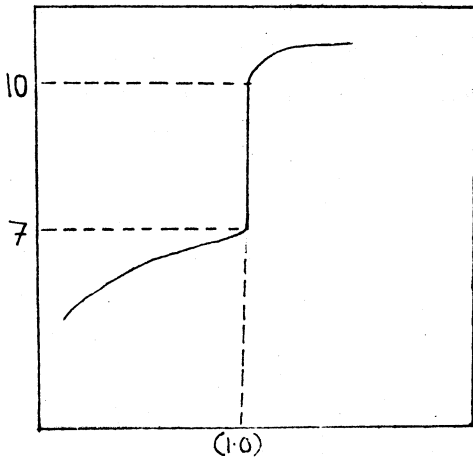
এখানে দেখা যাচ্ছে যখন 0.1 ml NaOH বাকি আছে সমতা বিন্দুতে পৌঁছোতে তখন pH 4.30, আর মাত্র

0.2 ml (4 ফোঁটা) যোগ করলেই pH - র মান লাফিয়ে পৌঁছে যায় 9.70 । এই পরিবর্তনের হার নিচের ছবিতে আরো ভালো করে ফুটে ওঠে।

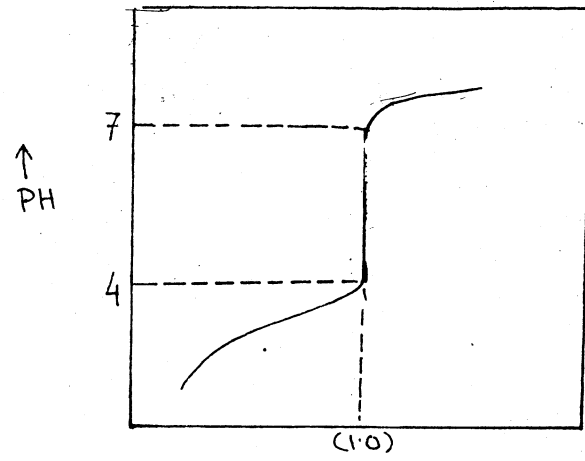


(ক) 0.1 (N) NaOH বনাম 0.1 (N) HCl

→ প্রতি তুল্যাংক HCl - র সাথে কত তুল্যাংক NaOH যোগ করা হয়েছে।



(খ) 0.1(N) NaOH বনাম  
0.1 (N) AcOH  
প্রতি তুল্যাংক AcOH - র সঙ্গে  
কত তুল্যাংক NaOH যোগ  
করা হয়েছে।



(গ) 0.1 (N) NH<sub>4</sub>OH বনাম  
0.1 (N) HCl  
প্রতি তুল্যাংক HCl - র সঙ্গে  
কত তুল্যাংক NH<sub>4</sub>OH যোগ  
করা হয়েছে।

HCl - র পরিবর্তে 0.1 (N) CH<sub>3</sub>COOH ব্যবহার করলে টাইট্রেশন লেখচিত্র (খ) পাওয়া যায়। যেহেতু উৎপন্ন লবণ CH<sub>3</sub>COONa আর্দ্রবিশ্লেষণ হয়ে বিরাজ করে তাই সমতা বিন্দুতে pH - র মান পরিবর্তন হয় 7.0



থেকে 10.0 অবধি। সমতা বিন্দুর আগে বিভিন্ন পর্যায় pH - র মান নির্ধারণ করতে Henderson সমীকরণ ব্যবহার করতে হবে। কারণ, তখন বাফার দ্রবণ তৈরী হয় ( $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{CH}_3\text{COONa}$ )। সঠিক সমতা বিন্দু নিরূপণ করতে হলে এই টাইট্রেশনে ফেনলফথ্যালিন নির্দেশক ব্যবহার করা উচিত কারণ তার বং পরিবর্তন ঘটে pH 9.0 - র কাছাকাছি।

যদি 0.1 (N) HCl কে  $\text{NH}_4\text{OH}$  দিয়ে টাইট্রেশন করা হয় তবে দেখা যাবে সমতা বিন্দুর কাছে pH - র মান হঠাৎ 4 থেকে 7 গিয়ে পৌঁছোয়। মিথাইল অরেঞ্জ এই টাইট্রেশনে এক আদর্শ নির্দেশক। সমতা বিন্দুর পর দ্রবণটি বাফার হিসাবে কাজ করে ( $\text{NH}_4\text{OH}, \text{NH}_4\text{Cl}$ )।

### 9.10 বর্ণমাপী বিশ্লেষণ দ্বারা কোনো দ্রবণের pH নির্ধারণ

ধরা যাক কোনো দ্রবণ দেওয়া আছে যার pH নির্ধারণ করতে হবে। প্রথমে দ্রবণটির pH - এর স্থূল মান নির্ণয় করতে হবে। এটি করা যায় B. D. H Universal Indicator ব্যবহার করে। এটি বিভিন্ন নির্দেশকের স্থির মাত্রার মিশ্রণ। যদি প্রদত্ত দ্রবণে কয়েক ফোঁটা B. D. H. Universal Indicator যোগ করা হয় তবে একটি বিশেষ রং আবির্ভূত হয়। এই রং তখন মেলানো হয় প্রামাণ্য (standard) রঙের তালিকার সঙ্গে (যেটি B. D. H Universal Indicator - র সঙ্গে সরবরাহ করা হয়)। রং মিলিয়ে দ্রবণটির আনুমানিক pH নির্ণয় করা হয়।

ধরা যাক দ্রবণটির pH পাওয়া গেল প্রায় 4.6 - র কাছাকাছি। তখন এক শ্রেণীর বাফার দ্রবণ তৈরী করা হল যাদের পরস্পরের pH - র পার্থক্য 0.2 একক এবং শুরু হচ্ছে 3.7, শেষ হচ্ছে 5.0 - এ। এই ব্যাপারে  $\text{CH}_3\text{COOH}$  —  $\text{CH}_3\text{COONa}$  বাফার উপযোগী। নির্দেশক হিসাবে ব্যবহার করতে হবে ব্রোমো ফ্রেন্সেল গ্রীন। দশটি পরিষ্কার ও একই মাপের টেস্ট - টিউব নেওয়া হল এবং প্রত্যেকটিতে ওই বিভিন্ন বাফার দ্রবণ 10 ml যোগ করা হল, সেই সঙ্গে 0.2 ml নির্দেশক দ্রবণ। এই বাফার দ্রবণগুলির রং ভিন্ন ভিন্ন হবে — অ্যাসিড রং ও ক্ষারীয় রং - এর বিভিন্ন মিশ্রণ।

অন্য একটি পরিষ্কার ও সমান মাপের টেস্ট টিউবে 10 ml প্রদত্ত দ্রবণ নেওয়া হল। সঙ্গে 0.2 ml নির্দেশক দ্রবণ। যে রং তৈরী হলো সেটি অন্য টেস্ট - টিউবের রং - এর সঙ্গে, চোখের সাহায্যে, মেলানো হলো। যে টেস্ট টিউবের রং পুরোপুরি মিলে গেলো — সেই বাফার দ্রবণটির pH এবং প্রদত্ত দ্রবণের pH একই। আরো সূক্ষ্মভাবে বিচার করতে গেলে এমন বাফার দ্রবণের শ্রেণী তৈরী করতে হবে যার pH - অন্তর আরো কম যেমন 0.1। যদি এমন হয় যে প্রদত্ত দ্রবণটির রং দুটি (পরপর) টেস্ট টিউবে রাখা বাফার দ্রবণের রং - এর মাঝামাঝি তখন ওই দুটি pH - র অর্ধবর্তী pH - র এক শ্রেণীর বাফার দ্রবণ তৈরী করতে হবে যার অন্তর 0.02 pH একক। (বলাই বাহুল্য যে বিভিন্ন pH - র বাফার তৈরী করতে Henderson সমীকরণ ব্যবহার হয়) এই শ্রেণীর মধ্যে যে বাফার দ্রবণের সঙ্গে প্রদত্ত দ্রবণের রং মিলবে সেটি-ই তার pH এবং প্রদত্ত দ্রবণের pH সমান।

## 9.11 সারাংশ

● লাউরী - ব্রনস্টেড -এর প্রোটন বিনিময় নীতি অনুযায়ী যে রাসায়নিক পদার্থ সমূহ প্রোটন দিতে পারে তারা অ্যাসিড ;যারা প্রোটন নিতে পারে তারা ক্ষারক। অ্যাসিড - ক্ষারক প্রোটন দ্বারা সম্পর্কিত হয় অনুবন্ধী - যুগ্ম গঠন করে।

● অ্যাসিড ও ক্ষারকের আয়ননে দ্রাবকের প্রভাব আছে। কোন বিশেষ অ্যাসিডের তীব্রতা দ্রাবকের প্রোটন গ্রহণ ক্ষমতার উপর নির্ভর করে। তীব্র অ্যাসিডগুলির ক্ষেত্রে জলের সমানীকরণ প্রভাব আছে।

● এক গ্রাম তুল্যাক্তভার অ্যাসিড এক গ্রাম তুল্যাক্তভার ক্ষারকের দ্বারা প্রশমিত হতে বা ক্ষারককে প্রশমিত করলে যে পরিমাণ তাপ নির্গত হয়, তাকে প্রমাণ তাপ বলে। এই তাপ অ্যাসিডের (এবং / বা ক্ষারকের) তীব্রতার উপর নির্ভর করে। তীব্র অ্যাসিড ও তীব্র ক্ষারের প্রশমনের ক্ষেত্রে এই তাপ অ্যাসিড / ক্ষারের উপর নির্ভরশীল নয়।

● অনুমাপনের সময় অ্যাসিড ও ক্ষারকের তীব্রতার উপর শেষ বিন্দুতে মিশ্রণের প্রকৃতি নির্ভর করে অপর। প্রাধান বিনিময় তত্বঅনুযায়ী প্রশমনের ফলে লবণ ও মান উৎপন্ন নাও হতে পারে।

● অনুমাপনের শেষ বিন্দুতে মিশ্রিত দ্রবণ প্রশম না হবার কারণ লবণের আর্দ্রবিশ্লেষণ। তীব্রক্ষার - মৃদু অ্যাসিড, মৃদুক্ষার তীব্র অ্যাসিড ও মৃদুক্ষার মৃদু অ্যাসিডের লবণ আর্দ্রবিশ্লেষণ হয়।

● মৃদু অ্যাসিড ও তার লবণ বা মৃদু লবণ বা মৃদু ক্ষার ও তার লবণের মিশ্রণের pH প্রতিরোধ ক্ষমতা

আছে। এদের উভরোধক বলে। উভরোধকের ক্ষেত্রে 
$$pH = pK_a + \log \frac{C_{base}}{C_{acid}}$$

বাফার ক্ষমতা  $pK_a \pm 1$  (মৃদু অ্যাসিড + লবণ)  $\rightarrow$  উভরোধকের ক্ষেত্রে)

● যে সব পদার্থ (সাধারণতঃ খুব মৃদু জৈব অ্যাসিড বা ক্ষারক) বর্ণ প্রদর্শনের মাধ্যমে বা বর্ণ পরিবর্তনের মাধ্যমে দ্রবণের প্রকৃতি (ক্ষারক / অ্যাসিড), pH বা অনুমাপকের ক্ষেত্রে প্রক্রিয়ার শেষ বিন্দু বা প্রক্রিয়ার অগ্রগমন নির্দেশ করে তাদের অ্যাসিড - ক্ষারক নির্দেশক বলে। এটা টটোমরীয় গঠন দেখায়। অনুমাপনের শেষ বিন্দুতে  $pH = K_{in} = 1$  হলে, সংশ্লিষ্ট নির্দেশক ঐ অনুমাপনের ক্ষেত্রে নির্দেশক রূপে ব্যবহৃত হতে পারে।

● উপযুক্ত নির্দেশক নির্বাচন করে বর্ণমালী বিশ্লেষণ দ্বারা দ্রবণের pH মাপা যায়।

## 9.12 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

1. HCl, CH<sub>3</sub>COOH এবং জলীয় অ্যামোনিয়া-র তিনটি পৃথক পৃথক 10<sup>3</sup>(N) দ্রবণ নেওয়া হল। ইহাদের pH কত? ( $K_a = 1.752 \times 10^{-5}$ ,  $K_b = 1.74 \times 10^{-5}$ )

2. 100 ml 0.1 (n) HCl -এ যথাক্রমে 25 ml, 50 ml, 75 ml 0.2 (N) NaOH মেশানো হলো। pH -র পরিবর্তন প্রতি ক্ষেত্রে কত হবে?

3. 100 ml 0.1 (N) CH<sub>3</sub>COOH -এ যথাক্রমে 25 ml, 50 ml, 50.1 ml 0.2 (N) NaOH যোগ করা হলো। pH -র পরিবর্তন কী প্রকার হবে? ( $K_a = 1.752 \times 10^{-5}$ )

4. 100 ml 0.1 (N) জলীয় অ্যামোনিয়া দ্রবণে যথাক্রমে 49.9 ml, 50 ml, 50.1 ml 0.2 (N) HCl যোগ করা হলো। প্রতি ক্ষেত্রে pH কত হবে? ( $K_a = 1.74 \times 10^{-5}$ )

5. NaHCO<sub>3</sub> দ্রবণ নেওয়া হলো। এর pH কত হবে? দেওয়া আছে কার্বলিক অ্যাসিডের জন্য  $K_1 = 4.31 \times 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$ । গাঢ়ত্ব বদল করলে দ্রবণের pH কি বদলাবে? এটি একটি বাফার দ্রবণ হিসাবে কি কাজ করবে? কারণ দর্শান।

6. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> -র একটি গাঢ় দ্রবণ নেওয়া হলো। এটি কি একটি বাফার দ্রবণ হিসাবে কাজ করবে? এর pH কত? এই দ্রবণে সমপরিমাণ জল যোগ করলে pH -এর কত পরিবর্তন হবে?

7. Hendersen সমীকরণটি প্রতিষ্ঠিত করুন। দেখান যে বাফার দ্রবণ লঘুকরণে কোনো pH পরিবর্তন দেখায় না।

8. “100 ml গাঢ় HCl -র একটি নমুনা নেওয়া হলো যার গাঢ়ত্ব 12(N)। ইহাতে 0.5 ml 1 (N) HCl বা 0.5 ml 1(N) NaOH যোগ করলে H<sup>+</sup> - আয়ন গাঢ়ত্ব খুবই সামান্য পরিবর্তন ঘটে। সুতরাং দ্রবণটি বাফার হিসাবে কাজ করবে।” সমালোচনা করুন।

9. বাফার ক্ষমতা কাকে বলে? একটি মৃদু অ্যাসিড ও তার লবণের বাফারে বাফার ক্ষমতা কখন সর্বাধিক হবে? করে দেখাও। যদি অ্যাসিডের প্রাথমিক গাঢ়ত্ব 0.2 (M) হয় এবং pKa = 5 হয় তবে বাফার ক্ষমতার সর্বাধিক মান কত? এই অবস্থায় দ্রবণের pH কত?

10. প্রশমন নির্দেশক কী? নির্দেশক -র রঙের সঙ্গে দ্রবণের pH-র সম্পর্ক স্থাপন কর। NaOH দ্রবণে

CH<sub>3</sub>COOH যোগ করা হচ্ছে এমন টাইট্রেশনে কোন নির্দেশক ব্যবহার করা উচিত, কারণ সহ. ব্যাখ্যা করুন।  
[N.P সূত্র : 100 ml 0.1(N) NaOH সঙ্গে 0.2 (N) CH<sub>3</sub>COOH যোগ করা হলো এইরূপে (i) 10 ml (ii) 49.9 ml (iii) 50 ml (iv) 50.1 (v) 60 ml। প্রতিটি ক্ষেত্রে pH নির্ধারণ করুন। একটি pH - বনাম - CH<sub>3</sub>COOH আয়তন লেখাচিত্র গঠন করুন। নির্দেশক সারণী থেকে সঠিক নির্দেশক নির্বাচন করুন।]

### 9.13 উত্তরমালা

#### প্রাসঙ্গিক প্রশ্নাবলি

1. (i) HCl :  $\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+} = -\log_{10}^{-3} = 3$

(ii) CH<sub>3</sub>COOH :  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C = \frac{1}{2} \times 4.756 + \frac{1}{2} \times 3 = 2.378 + 1.500 = 3.878$

(iii) NH<sub>4</sub>OH (জলীয় অ্যামোনিয়া), মৃদু ক্ষারক  $\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{pK}_b - \frac{1}{2} \log C$

$$= \frac{1}{2} \times 4.758 + 1.500 = 2.379 + 1.500 = 3.879$$

$$\therefore \text{pOH} = 14 - 3.879 = 10.121$$

2. 100ml 0.1 (N) HCl = 10 ml (N) HCl

25ml 0.2 (N) NaOH = 5 ml (N) NaOH

---

125ml x N দ্রবণ = 5ml N HCl

$$\therefore \text{দ্রবণ আঙ্গিক এবং মাত্রা} = x = \frac{5 \times 1}{125} = \frac{1}{25} = 0.04$$

$$\therefore \text{pH} = -\log 0.04 = -(\bar{2}.60) = -(-1.40) = 1.40$$

অনুরূপ পদ্ধতিতে বাকী দুটি কষুন। দ্বিতীয় ক্ষেত্রে pH হবে 107.0; তৃতীয় ক্ষেত্রে চুল ক্ষারকীয় হওয়ায় 7 - এর বেশি হবে pH (=12.456)

$$3. \quad 100 \text{ ml } 0.1 \text{ (N) } \text{CH}_3\text{COOH} \equiv 10 \text{ ml (N) } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$25 \text{ ml } 0.2 \text{ (N) } \text{NaOH} \equiv 5 \text{ ml (N) } \text{NaOH}.$$

125 ml দ্রবণে আছে 5 ml (N)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ও 5 ml (N)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

মিশ্রটি বাফার ,

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{5 \times 1}{125} \text{ (N)}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{5 \times 1}{125} \text{ (N)}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{salt}}}{C_{\text{acid}}} = 4.751 + \log \frac{5/125}{5/125} = 4.756.$$

অনুরূপ : 100 ml 0.1 (N)  $\text{C}_{\text{H}_3\text{COOH}}$  + 50 ml 0.2 (N)  $\text{NaOH} \equiv 10 \text{ ml N } C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$

$$\therefore C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{10 \times 1}{150} \text{ (N) or } \frac{1}{15} \text{ (N)}$$

$$\therefore \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pKa} + \frac{1}{2} \log C = 7 + \frac{1}{2} \times 4.756 + \frac{1}{2} \log \frac{1}{15} = 7 + 2.378 - 0.589 = 8.779.$$

তৃতীয় কেসে

$\text{NaOH}$  অতিরিক্ত পরিমাণে আছে :  $\text{pH} = 10.125$

4. প্রশ্ন নং 3 এর অনুরূপ। একটি কেসে দেখানো হয়েছে।

(i)  $(100 + 49.9) \approx 150$  মিলি দ্রবণে আছে  $-10$  মিলি (N)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ও  $0.02 \text{ ml N } (\text{NH}_3)$

$$\therefore C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{10 \times 1}{150}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0.02}{150}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{base}}}{C_{\text{acid}}} = (14 - 4.74) + \log \frac{0.02}{150} \times \frac{150}{10}$$

$$= 9.26 + 0.002$$

$$= 9.26 + 3.30 = 9.26 - 2.70 = 6.50$$

(ii) 100% প্রশমন তীব্র অ্যাসিড ও মৃদু ক্ষারকের লবণের আদ্রবিশ্লেষণ, pH = 5.2111

(iii) অতিরিক্ত HCl ; pH = 3.875

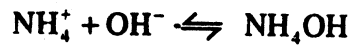
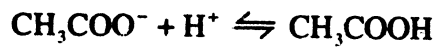
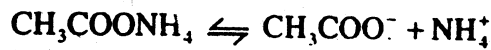
5. উভরোধক রূপে আচরণ করে, কারণ NaHCO<sub>3</sub> প্রকৃত পক্ষে Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ও H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -র 1:1

মিশ্রণ। H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> একটি দ্বিক্ষ  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \text{pK}_2 = 8.308 = 8.308$

না, গাঢ়ত্ব কমালে pH বদলাবে না।

6. CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH ও NH<sub>4</sub>OH এর 1:1 মিশ্রণ।

এতে অ্যাসিড বা ক্ষারক যোগ করলে এরা নিম্নে বর্ণিত উপায়ে সেগুলি আত্মস্থ করে ফেলবে :



কাজেই দ্রবণ উদাহরণ হিসাবে কাজ করবে

$$\text{এর } \text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_w + \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \text{pK}_b \quad (9.26 \text{ সমীকরণ})$$

$$= \frac{1}{2} \text{pK}_w = 7.0$$

(∴ এখানে  $pK_a = pK_b$ .)

না pH - র পরিবর্তন হবে না। কারণ সমীকরণে গাঢ়তা-রাশি নেই।

7. 9.7 অংশ দেখুন। pH লঘুকরণের সঙ্গে পরিবর্তিত হবে না। অবশ্য সূক্ষ্ম কাজের ক্ষেত্রে, আয়নীয় শক্তি (কাজেই তড়িৎবিপ্লবের গাঢ়তা) -র সাথে সক্রিয়তা - সহগের পরিবর্তন গণনার মধ্যে নেওয়া উচিত।

8. এক্ষেত্রে  $H^+$  আয়ন গাঢ়ত্বের পরিবর্তন না ঘটায় কারণ দ্রবণে  $H^+$  - এর পরিমাণের তুলনায় খুব সামান্য পরিমাণ  $H^+$  যুক্ত বা বিনষ্ট হচ্ছে। একে গণিতিক ভাবে অগ্রাহ্য করা যায়। উপস্থিত  $H^+$  - এর পরিমাণ যদি কম হত (12N HCl দ্রবণের ক্ষেত্রে pH -একক ব্যবহার করা যায় না) তবে এই যুক্ত বা বিযুক্ত  $H^+$  অগ্রাহ্য করা যেত না। তাছাড়া লঘুকরণের ফলে 12N HCl দ্রবণের  $H^+$  গাঢ়ত্ব প্রবলভাবে হ্রাস পাবে। তাই এটি উভরোধক নয়।

9. 9.7 অংশ দেখুন;  $\beta = \frac{d(\text{base})}{d(\text{pH})}$ ;  $\beta_{\max} = \frac{a}{4}$  হলে  $pH = pK_a$

$$\beta_{\max} = \frac{a}{4} = 0.05(N) = 0.05(N)$$

$$pH = pK_a = 5.0;$$

10. 9.8 অংশ দেখুন।

(i)  $pH = 12.86$  [ অতিরিক্ত NaOH ]

(ii)  $pH = 10.13$  [ সামান্য পরিমাণ বেশি NaOH ]

(iii)  $pH = 8.79$  [  $CH_3COONa$  লবণের আর্দ্র বিশ্লেষণ; মৃদু অ্যাসিড তীব্র ক্ষারক ]

(iv)  $pH = 7.46$  [ উভরোধক ; হেভারসন সমীকরণ ]  $C_{H_3COONa} + C_{H_3COOH}$  (খুব কম পরিমাণে)

(v)  $pH = 5.46$  [ উভরোধক ; হেভারসন সমীকরণ ]  $C_{H_3COONa} + C_{H_3COOH}$  (বেশ প্রচুর পরিমাণে)

অনুমানের সূচক ফিনলফথ্যালিনিক ; pH - এর পর্যায়ে 8.3 - 10.0 ;  $pK_{in} = 9.6$

---

## একক 10 □ জারণ - বিজারণ নির্দেশক ও অধিশোষণ নির্দেশক (Redox indicators, adsorption indicator)

---

গঠন

- 10.1 প্রস্তাবনা, উদ্দেশ্য
- 10.2 জারণ - বিজারণ বিক্রিয়া
  - 10.2.1 জারণ - বিজারণ নির্দেশক
  - 10.2.2 আয়তনিক বিশ্লেষণে জারণ - বিজারণ নির্দেশকের প্রয়োগ
  - 10.2.3 জৈব রাসায়নিক বিক্রিয়ায় জারণ বিজারণ নির্দেশকের ব্যবহার
- 10.3 অধিশোষণ নির্দেশক
- 10.4 সারাংশ
- 10.5 প্রাস্তিক প্রণাবলি
- 10.6 উত্তরমালা

---

### 10.1 প্রস্তাবনা :

---

আয়তনিক বিশ্লেষণে ব্যবহৃত রাসায়নিক বিক্রিয়াগুলোকে তিন ভাগে ভাগ করা যায় - প্রশমন বিক্রিয়া, অধঃক্ষেপণ ও জটিল যৌগ গঠন এবং জারণ - বিজারণ। এর মধ্যে জারণ - বিজারণ প্রকৃতির বিক্রিয়া সর্বাধিক দুটো বিক্রিয়কের মধ্যে ইলেকট্রনের আদান-প্রদানের মাধ্যমে জারণ - বিজারণ বিক্রিয়া সংগঠিত হয়। কোনো তড়িৎ-রাসায়নিক কোষের মধ্যস্থিত তড়িৎদ্বার ও দ্রবণের সংস্পর্শতলে যে বিক্রিয়া সংগঠিত হয় তা জারণ - বিজারণ প্রকৃতির। সুতরাং কোনো জারণ - বিজারণ সিস্টে মকে তড়িৎদ্বার বিভব লেখচিত্রের সাহায্যে বর্ণনা করা যেতে পারে। জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দু বা জারণ - বিজারণ টাইট্রেশনের অন্তিমক্ষণ জারণ - বিজারণ বিভব লেখচিত্র দ্বারা নির্ণয় করা যায়। এক শ্রেণীর জৈব যৌগ আছে যারা জারণ - বিজারণ প্রক্রিয়ায় নিজেদের বর্ণ পরিবর্তনের মাধ্যমে বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দু বা টাইট্রেশনের অন্তিমক্ষণ নির্দেশ করে। এদের জারণ - বিজারণ নির্দেশক বলে। সুতরাং বেশকিছু সংখ্যক জারণ - বিজারণ বিক্রিয়া যাদের ক্ষেত্রে উপযুক্ত নির্দেশক নির্বাচন সম্ভব তাদের ক্ষেত্রে বিক্রিয়ার অন্তিম ক্ষণ নির্ণয় জারণ - বিজারণ বিভব লেখচিত্রের সাহায্যে জারণ - বিজারণ নির্দেশক নির্বাচন পদ্ধতি ব্যতীত করা যায়।



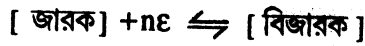
## উদ্দেশ্য :

বিশ্লেষণিক রসায়ন চর্চার অনেকটা জায়গাজুড়ে আছে জারণ - বিজারণ বিক্রিয়া। এই পাঠ থেকে আপনি নিম্নলিখিত বিষয়গুলো সম্বন্ধে ধারণা তৈরি করতে পারবেন।

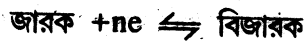
- (১) জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার আধুনিক ধারণা
- (২) পোটেন সিয়োমিতির সাহায্যে জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার আয়তনিক বিশ্লেষণ
- (৩) জারণ - বিজারণ নির্দেশকের সাহায্যে জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার তুল্যাক্ষ বিন্দু নির্ণয়।
- (৪) অধিশোধন নির্দেশক সম্পর্কে একটি প্রাথমিক ধারণা।

## 10.2 জারণ - বিজারণ বিক্রিয়া ও বিক্রিয়ার তুল্যাক্ষ বিন্দু

ধাতব কপার এবং ধাতব জিঙ্কের দুটো পাত যথাক্রমে কপার সালফেট ও জিঙ্কসালফেট এর জলীয় দ্রবণে ডুবিয়ে রেখে সচ্ছিন্ন পর্দা দিয়ে দুটো দ্রবণকে পৃথক করে রাখা হয়; জিঙ্ক এবং কপারের পাত দুটোকে ধাতব তার দিয়ে যুক্ত করলে এই তারের ভিতর দিয়ে জিঙ্ক থেকে কপার তড়িৎদ্বারের দিকে ইলেকট্রন প্রবাহিত হয়। এক্ষেত্রে জিঙ্ক এবং কপারের পাত যথাক্রমে জিঙ্ক সালফেট ও কপার সালফেট দ্রবণের সংস্পর্শে এলে সংস্পর্শ-তলে রাসায়নিক বিক্রিয়া সংগঠিত হয়; এই বিক্রিয়া জারণ - বিজারণ ধর্মী। আধুনিক ইলেকট্রনীয় মতবাদ অনুযায়ী মৌলো মৌল্য অথবা মূলকের ইলেকট্রন বর্জন অথবা গ্রহণ প্রক্রিয়াকে যথাক্রমে জারণ অথবা বিজারণ বলা হয়। জারণ - বিজারণের ইলেকট্রনীয় ধারণা অনুযায়ী কোনো বিক্রিয়ায় জারক ও বিজারক দ্রবণের সহাবস্থানের ফলে ইলেকট্রন আদান-প্রদানের মাধ্যমে নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থার সৃষ্টি হয়।



কোনো ধাতু ঐ ধাতুর আয়নযুক্ত দ্রবণের সংস্পর্শে (যেমন কপার ধাতুর পাত কপার সালফেটের জলীয় দ্রবণ) এলে ধাতু ও দ্রবণের মধ্যে বিভব - প্রভেদের উপস্থিতি হয়; সংস্পর্শ - তলে ইলেকট্রন আদান প্রদানের ফলে ইলেকট্রনীয় চাপের উদ্ভব হয়; এই ইলেকট্রনীয় চাপ হ'ল ধাতু ও দ্রবণের মধ্যে বিভব প্রভেদের মূল কারণ। নানটি-এর সমীকরণটি তাপগতি তত্ত্বের সাহায্যে নিম্নলিখিত উপায়ে উপপাদন করা যায়। সাম্যাবস্থাটি



হ'লে গিবস্‌এর মুক্ত শক্তির পরিবর্তন

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[ \text{বিজারক} ]}{[ \text{জারক} ]}$$

গিবস্ -এর মুক্ত শক্তি যোহেতু সর্বোচ্চ প্রাপ্য শক্তি।

সেইজন্য,  $\Delta G = -nF\varepsilon$ , যেখানে  $n$  বিযুক্ত ইলেকট্রনের সংখ্যা,  $F$  এক ফারাডে,  $\varepsilon$  তড়িৎচালক বল।

$$-nF\varepsilon = -nF\varepsilon^0 + RT \ln \frac{[\text{বিজারক}]}{[\text{জারক}]}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{বিজারক}]}{[\text{জারক}]}$$

(10.2.1)

উপরে উক্ত সমীকরণটিকে নার্নস্ট -এর সমীকরণ বলা হয়।

যদি তড়িৎদ্বারে সংগঠিত বিক্রিয়ায় উৎপন্ন বিভব - প্রভেদ  $E$  হয় তবে নার্নস্ট সমীকরণের সাহায্যে লেখা যায়

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজারক}]}$$

(১)

এখানে  $E$  হল নির্দেষ্ঠ উষ্ণতার প্রমাণ - হাইড্রোজেন তড়িৎদ্বারের সাপেক্ষে নির্ণেয় জারণ - বিজারণ তড়িৎদ্বারের বিভব।

$E^0$  = নির্ণেয় তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিজারণ বিভব।

$n$  = জারক দ্বারা গৃহীত ইলেকট্রন সংখ্যা।

[ জারক ], [ বিজারক ] যথাক্রমে জারক ও বিজারক দ্রব্যের সক্রিয়ভর

$F$  = ফারাডে, এক গ্রাম তুল্যাক্ষ কোনো পদার্থ জারিত বা বিজারিত করতে প্রয়োজনীয় তড়িৎ আধানের পরিমাণ 96,000 কুলম্ব বা এক ফারাডে।

উপরের সমীকরণে যদি জারক বিজারক হয় অর্থাৎ সাম্যাবস্থায় জারক ও বিজারক দ্রব্যের সক্রিয়ভর সমান হয় তাহলে  $E^0 = E$ । এই সম্পর্ক থেকে আমরা প্রমাণ বিভবের সংজ্ঞা পাই। কোনো নিষ্ক্রিয় তড়িৎদ্বার, যেমন প্ল্যাটিনাম কোনো জারণ - বিজারণ সিস্টেমের মধ্যে রাখলে তড়িৎদ্বার এবং দ্রবণের সংস্পর্শ তলে বিভব - প্রভেদ সৃষ্টি হয়; এই বিভব প্রভেদ বা তড়িৎদ্বার বিভব (electrode potential) দ্রবণে উপস্থিত জারক বা বিজারকের ইলেকট্রনের প্রতি আসক্তির উপর নির্ভর করে। অন্যভাবে বলা যায়, যে এই তড়িৎদ্বার বিভবের পরিমাপের সাহায্যে আমরা কোনো জারক বা বিজারকের ইলেকট্রনের প্রতি আসক্তি নির্ণয় করতে পারি। যে কোনো জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার জারক ধর্ম বা বিজারক ধর্ম থাকবে। জারক ধর্মী সিস্টেমের ক্ষেত্রে, দ্রবণ তড়িৎদ্বার থেকে ইলেকট্রন গ্রহণ করে এর ফলে তড়িৎদ্বার ধনাত্মক আধানে আহিত হয়। বিজারকধর্মী সিস্টেমের ক্ষেত্রে তড়িৎদ্বার

দ্রবণ থেকে ইলেকট্রন গ্রহণ করে এবং তড়িৎদ্বারে ঋণাত্মক আধানের পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। ফেরাস এবং ফেরিক লবণের মিশ্রণের জলীয় দ্রবণ জারণ - বিজারণ সিস্টেমের প্রকৃষ্ট উদাহরণ। এই দ্রবণে একটা নিষ্ক্রিয় তড়িৎদ্বার যেমন প্ল্যাটিনাম নিমজ্জিত করলে উৎপন্ন তড়িৎদ্বার বিভব দ্রবণে উপস্থিত ফেরিক ও ফেরাস আয়নের মোলার সক্রিয়ভরের অনুপাতের  $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$  উপর নির্ভর করে। উৎপন্ন তড়িৎদ্বার বিভবকে নীচের সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়,

$$E = E^0 + 2.303 \frac{RT}{F} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

তড়িৎদ্বার - বিভব E, প্রমাণ বিভবের ( $E^0$ ) সমান হয় যখন জারক ও বিজারকের মোলার গাঢ়ত্বের অনুপাত  $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$  হয়। 25 ডিগ্রি সেন্টিগ্রেড উষ্ণতায়  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  জারণ - বিজারণ সিস্টেমের প্রমাণ বিজারণ বিভব + 0.772 ভোল্ট। কোনো তড়িৎদ্বারের প্রমাণ বিভব জারণ অথবা বিজারণ প্রক্রিয়ার সাপেক্ষে প্রকাশ করা যায়; প্রথম ক্ষেত্রে প্রমাণ জারণ বিভব এবং দ্বিতীয় ক্ষেত্রে প্রমাণ বিজারণ বিভব বলা হয়।

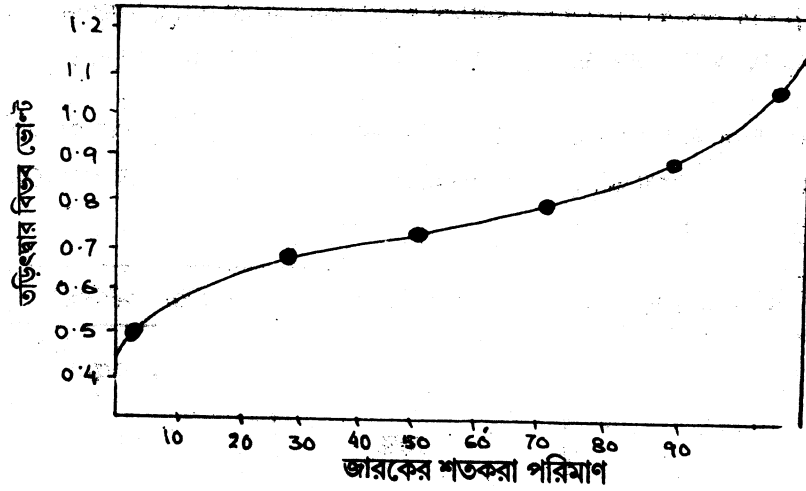
ধরা যাক আপনার কাছে মোট ছয় রকমের জলীয় দ্রবণ আছে যাদের মধ্যে ফেরাস আয়রন ও ফেরিক আয়রন বিভিন্ন অনুপাতে মেশানো আছে। নীচের সারণীতে বিভিন্ন দ্রবণে ফেরাস আয়রন ও ফেরিক আয়রনের শতকরা পরিমাণ দেওয়া হল।

দ্রবণ ক্রমিক সংখ্যা	ফেরিক আয়রন	(ফেরাস আয়রন)
1	.1%	99.9%
2	20%	80%
3	40%	60%
4	60%	40%
5	80%	20%
6	99.9%	0.1%

উপরের 1 নং সমীকরণের সাহায্যে প্রত্যেক দ্রবণের তড়িৎদ্বার বিভব গণনা করা সম্ভব যদি  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  সিস্টেমের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব জানা থাকে।  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  সিস্টেমের প্রমাণ বিজারণ বিভব + 0.772 ভোল্ট। 2 নং সারণীতে ফেরিক আয়রনের শতকরা পরিমাণ এবং দ্রবণের তড়িৎদ্বার বিভব দেওয়া হল

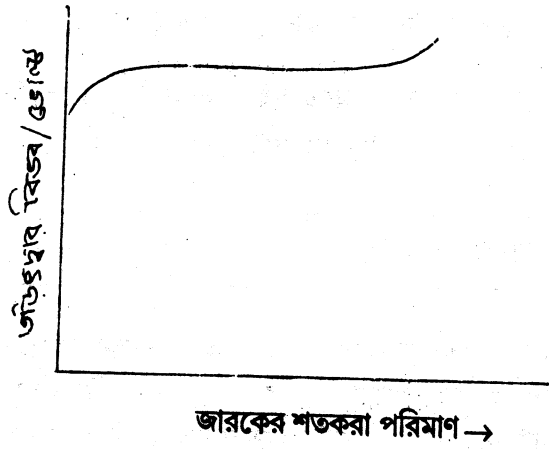
ফেরিক আয়রণ	তড়িৎদ্বার বিভব
0.1%	0.505 ভোল্ট
20%	0.692 „
40%	0.748 „
60%	0.795 „
80%	0.852 „
99%	1.038 „

নীচের লেখচিত্রে জারকের গাঢ়ত্বের পরিবর্তনের সঙ্গে সঙ্গে তড়িৎদ্বার বিভবের পরিবর্তন দেখান হল। সিস্টেমে জারকের শতকরা পরিমাণ যখন খুব কম অথবা খুব বেশী থাকে তখন তড়িৎদ্বার বিভবের পরিবর্তনের হার খুব দ্রুত হয়। অন্যভাবে বলা যায়,



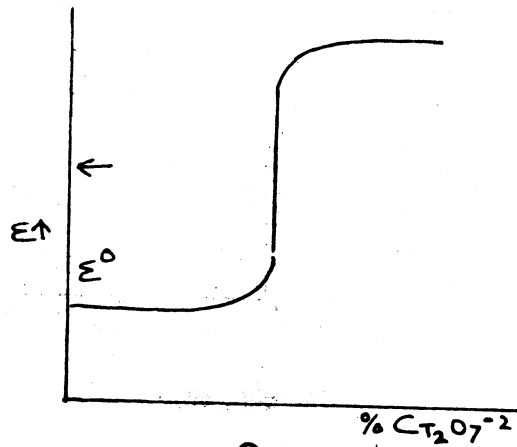
চিত্র : 10.2.1

জারকের পরিমাণ খুব সামান্য বৃদ্ধির ফলে তড়িৎদ্বার বিভবের মান অনেকটা বেড়ে যায়। লেখচিত্রের মাঝখানের অংশে তড়িৎদ্বার বিভবের পরিবর্তনের হার খুব কমে যায় এবং লেখচিত্র x- অক্ষের প্রায় সমান্তরাল ভাবে অবস্থান করে। এই লেখচিত্র জারণ - বিজারণ বিভব রেখাচিত্র নামে পরিচিত। রেখাচিত্রের মাঝখানে অংশের নতি জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ায় অংশগ্রহণকারী ইলেকট্রন সংখ্যার ওপর নির্ভর করে।  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  সিস্টেমের ক্ষেত্রে এই ইলেকট্রন সংখ্যা হল এক। অনুরূপভাবে,  $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$  সিস্টেমের জারণ - বিজারণ বিভব রেখাচিত্র অঙ্কন করা যায়। লেখচিত্র নীচে দেখানো হল।



চিত্র : 10.2.2.

ফেরাস সালফেটের (মোর লবণ) কোনো জলীয় দ্রবণে ধীরে ধীরে  $K_2Cr_2O_7$  যোগ করলে দ্রবণে জারণ বিজারণ বিক্রিয়া সংঘটিত হয়। এই ক্ষেত্রে ফেরাস আয়ন ( $Fe^{2+}$ ) ফেরিক আয়নে ( $Fe^{3+}$ ) জারিত হয় এবং জারক ডাইক্রোমেট আয়ন ( $Cr_2O_7^{2-}$ ), ক্রোমিয়াম আয়নে বিজারিত হয়। একটি নিষ্ক্রিয় তড়িৎদ্বার যেমন প্ল্যাটিনাম (Pt) এ জারণ - বিজারণ সিস্টেমের মধ্যে রাখলে একটা বিভবের সৃষ্টি হয়। এই নির্দিষ্ট তড়িৎদ্বার বিভব দ্রবণে নির্দিষ্ট জারক অর্থাৎ  $K_2Cr_2O_7$  - এর শতকরা পরিমাণের সঙ্গে সঙ্গে পরিবর্তিত হয়। নীচের লেখচিত্রে এই পরিবর্তন দেখানো হল।

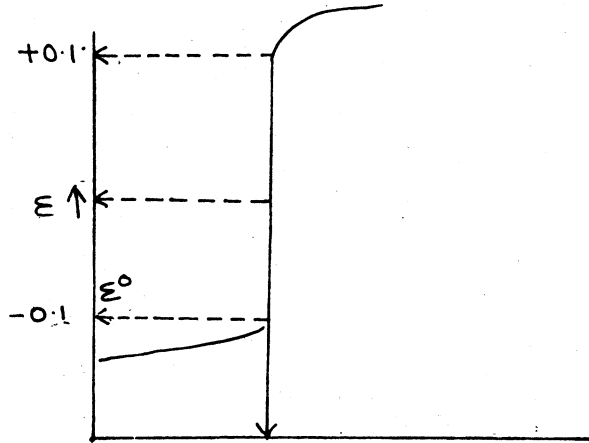


চিত্র : 10.2.3.

প্রথমে রেখাচিত্রের আকার  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  সিস্টেমের বিভব রেখাচিত্রের মতো হয়। জারকের শতকরা পরিমাণ ক্রমাগত বৃদ্ধি র ফলে জারণ বিজারণ বিক্রিয়া তুল্যাক্ষ বিন্দুতে পৌঁছয়। তুল্যাক্ষ বিন্দুতে সিস্টেমের জারণ - বিজারণ বিভবের মানের সহসা পরিবর্তন হয়। তুল্যাক্ষ বিন্দুর পর অতিরিক্ত  $K_2Cr_2O_7$  দ্রবণ যোগ করার ফলে রেখাচিত্রের আকৃতি  $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$  সিস্টেমের মতো হয়। তুল্যাক্ষ বিন্দুতে লেখচিত্রে আকৃতির যে পরিবর্তন লক্ষ্য করা যায় তা নির্ভর করে জারণ - বিজারণ সিস্টেম দুটোর প্রমাণ বিভবের ওপর।

### 10.2.1 জারণ - বিজারণ নির্দেশক

এক শ্রেণীর জৈব যৌগের জারিত এবং বিজারিত রূপ ভিন্ন রং প্রদর্শন করে। যেমন মিথিলীন ব্লু। বিজারিত অবস্থায় মিথিলীন ব্লু বর্ণহীন এবং জারিত অবস্থায় নীল বর্ণ ধারণ করে। মিথিলীন ব্লু-এর বর্ণহীন দ্রবণে যখন কোনো জারক পদার্থ (যেমন পটাশিয়াম ফেরিসায়ানাইড) যোগ করা হয় মিথিলীন ব্লু জারিত হয় এবং দ্রবণ নীল বর্ণ ধারণ করে। যেহেতু এই দ্রবণে নিমজ্জিত কোনো নিষ্ক্রিয় তড়িৎদ্বারের তড়িৎ-বিভব জারিত এবং বিজারিত রূপের গাঢ়ত্বের অনুপাতের ওপর নির্ভর করে সুতরাং খলা যেতে পারে যে দ্রবণের বর্ণ তড়িৎদ্বার বিভবের উপর নির্ভরশীল। অন্যভাবে বলা যায় যে, এই শ্রেণীর জৈব যৌগের দ্রবণের বর্ণ সিস্টেমের তড়িৎদ্বার বিভবের সঙ্গে সঙ্গে পরিবর্তিত হয়। এই ধরনের জৈব যৌগকে জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার আয়তনিক বিশ্লেষণের ক্ষেত্রে নির্দেশক হিসাবে ব্যবহার করা হয় এবং জারণ - বিজারণ নির্দেশক বলে। মিথিলীন ব্লু-এর বর্ণহীন দ্রবণে ক্রমাগত পটাশিয়াম ফেরিসায়ানাইড যোগ করার ফলে নির্দেশকের জারিত এবং বিজারিত রূপের অনুপাত পরিবর্তিত হতে থাকে, ফলে সিস্টেমের তড়িৎদ্বার বিভব পরিবর্তিত হতে থাকে, ফলে সিস্টেমের তড়িৎদ্বার বিভব পরিবর্তিত হয়। নীচের লেখচিত্র সিস্টেমের তড়িৎদ্বার-বিভবের সঙ্গে দ্রবণে উপস্থিত নির্দেশকের জারিত রূপের শতকরা পরিমাণের সম্পর্ক দেখানো হল।



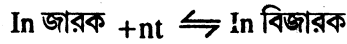
% জারিত রূপ →

চিত্র : 10.2.4.

উপরের লেখচিত্র থেকে সহজেই বোঝা যায় যে সিস্টেমের তড়িৎদ্বার বিভব যখন  $-0.1$  ভোল্ট বা তার থেকে বেশী থাকলে বিজারিত রূপের প্রাধান্য থাকে অপর পক্ষে তড়িৎদ্বার বিভবের মান  $+0.1$  বা তার থেকে বেশী হলে দ্রবণে জারিত অবস্থার প্রাধান্য থাকে এবং নীল বর্ণ ধারণ করে। দ্রবণে যখন জারক ও বিজারক সমপরিমাণে উপস্থিত থাকে অর্থাৎ যখন  $[ \text{জারক} ] = [ \text{বিজারক} ]$  হয় তখন প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভবের মান হয়  $-0.002$  ভোল্ট। নির্দেশকের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব দ্রবণের pH-এর উপর নির্ভর শীল। সুতরাং কোনো নির্দেশকের প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভবের মান যদি কোনো জারণ বিজারণ বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দুর বিভব - বিস্তারের মধ্যে থাকে তাহলে নির্দেশক নিজের বর্ণের পরিবর্তনের মাধ্যমে জারণ - বিজারণ টাইট্রেশনের অন্তিমক্ষণ নির্দেশ করে।

### 10.2.2 আয়তনিক বিশ্লেষণে জারণ - বিজারণ নির্দেশকের ব্যবহার।

এক শ্রেণীর যৌগ জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার নিজেদের বর্ণ পরিবর্তনের মাধ্যমে বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দু অথবা টাইট্রেশনের অন্তিমক্ষণ নির্দেশ করে, তাদের জারণ - বিজারণ নির্দেশক বলে। নির্দেশকের জারিত ও বিজারিত রূপের মধ্যে সাম্যাবস্থা নিম্নরূপ



নার্নস্ট এর সমীকরণের সাহায্যে লেখা যায়,

$$E = E_{\text{in}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{In জারক}]}{[\text{In বিজারক}]}$$

$$\text{বা, } E = E_{\text{in}}^0 + \frac{0.0561}{n} \log \frac{[\text{In জারক}]}{[\text{In বিজারক}]}$$

$E_{\text{in}}^0$  হ'ল নির্দেশকের প্রমাণ বিভব। আমাদের চোখের সংবেদনশীলতা অনুযায়ী যখন কোনো নির্দেশকের দুটো রূপের কোনো একটার গাঢ়ত্ব দ্বিতীয়টার দশগুণ হয় কেবলমাত্র তখনই নির্দেশকের ঐ রূপের বর্ণ আমরা চিনতে পারি। সুতরাং ওপরের সমীকরণে জারক ও বিজারকের গাঢ়ত্বের এই অনুপাত (1 : 10 বা 10 : 1) বসিয়ে পাই

$$E = E_{\text{in}}^0 \pm \frac{0.0591}{n}$$

অর্থাৎ নির্দেশকের বিভব - বিস্তার হল  $E_{\text{in}}^0 + \frac{0.0561}{n} \log$  জারণ বিজারণ টাইট্রেশনের জন্য নির্বাচিত নির্দেশকের বিভব - বিস্তার জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার তুল্যাঙ্ক বিন্দুর বিভব বিস্তারের অন্তর্ভুক্ত হতে হবে।

অন্যভাবে বলা যায়, নির্দেশকের বিভব - বিস্তার, জারক ও বিজারকের প্রমাণ - বিভবের অন্তর হতে হবে নীচের সারণীতে কয়েকটা জারণ - বিজারণ নির্দেশকের নাম, বর্ণ এবং প্রমাণ বিভব দেওয়া হল।

জারণ - বিজারণ নির্দেশক	নির্দেশকের বর্ণ		প্রমাণ বিভব ভোল্ট
	জারিত রূপ	বিজারিত রূপ	
(১) বেরিয়াম ডাই ফিনাইল অ্যামিন সালফোনেট	লালচে বেগুনী	বর্ণহীন	0.83
(২) মিথিলীন ব্লু	নীল	বর্ণহীন	0.52
(৩) ডাইফিনাইল বেনজিডিন	বেগুনী	বর্ণহীন	0.76
(৪) অর্থো ফেনানথ্রোনিক ফেরাস সালফেট (ফেরোইন)	গাঢ় লাল	হালকা নীল	1.14

জারণ - বিজারণ নির্দেশক হিসাবে ডাইফিনাইল অ্যামিন অধিক প্রচলিত। ডাইফিনাইল অ্যামিন 1% ঘন  $H_2SO_4$  এর মধ্যে দ্রবীভূত অবস্থায় সালফোনিক অ্যাসিড হিসাবে ব্যবহার করা হয়। এই সালফোনিক অ্যাসিডের বেরিয়াম লবণ অর্থাৎ বেরিয়াম ডাইফিনাইল অ্যামিন সালফোনেট (BDS) জারণ - বিজারণ নির্দেশক হিসাবে ব্যবহার করার সুবিধা হল যে এই নির্দেশক জলে বেশী দ্রব্য। ডাইফিনাইল অ্যামিন অপরাবর্ত্য জারণের মাধ্যমে ডাইফিনাইল বেনজিডিনে পরিণত হল; ডাইফিনাইল বেনজিডিন পুনরায় জারিত হয়ে বেগুনী বর্ণের ডাইফিনাইল অ্যামিন ভায়োলেট উৎপন্ন করে। এই ডাইফিনাইল অ্যামিন ভায়োলেট আসলে নির্দেশক হিসাবে কাজ করে। ফেরাস লবণের দ্রবণকে  $K_2Cr_2O_7$  দ্বারা জারণ - বিজারণ টাইট্রেশনে ডাইফিনাইল অ্যামিন নির্দেশক ব্যবহার করা হয়। 1(N) অ্যাসিড দ্রবণে অর্থাৎ যখন দ্রবণের  $PH = 0$  ডাইফিনাইল অ্যামিন নির্দেশকের প্রমাণ বিভব হয় 0.76 ভোল্ট। অর্থাৎ  $0.76 \pm 0.059$  ভোল্ট বিভব - বিস্তারের মধ্যে নির্দেশকের বর্ণ - পরিবর্তন হয় (বর্ণহীন  $\rightarrow$  বেগুনী)।  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  সিস্টেমের ক্ষেত্রে প্রমাণ বিভবের মান 0.78 ভোল্ট এবং  $C_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$  -এর ক্ষেত্রে এই মান হল আনুমানিক 1.2 ভোল্ট। এই জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার আদর্শ নির্দেশকের প্রমাণ - বিভব  $\left( \frac{1.2 + 0.78}{2} \right)$  ভোল্ট বা 0.95 ভোল্ট হওয়া প্রয়োজন। সুতরাং সাধারণভাবে এই টাইট্রেশনে ডাইফিনাইল অ্যামিন নির্দেশক ব্যবহার করা যায় না কিন্তু ফেরাস লবণের দ্রবণে সামান্য পরিমাণ  $H_3PO_4$  অথবা  $NH_4HF_2$  যোগ করলে ডাইফিনাইল অ্যামিনকে নির্দেশক হিসাবে ব্যবহার করা যায়। এর কারণ হল  $Fe^{3+}$  আয়ন  $H_3PO_4$  বা  $NH_4HF_2$  সঙ্গে যুক্ত হয়ে স্থায়ী ও বর্ণহীন জটিল যৌগ গঠন করে, ফলে  $Fe^{3+}$  আয়নের গাঢ়ত্ব কমে যায়



এবং  $Fe^{3+} / Fe^{2+}$  সিস্টেমের কার্যকরী (effective) প্রমাণ বিভবের মান কমে গিয়ে হয় 0.61 ভোল্ট। এই মান ডাইফিনাইল অ্যামিনের চেয়ে কম সুতরাং  $H_3PO_4$  বা  $NH_4HF_2$  -এর উপস্থিতিতে ফেরাসলবণের ডাইক্রোমেটমিথি ডাইফিনাইল অ্যামিন নির্দেশকের সাহায্যে করা সম্ভব হয়। এছাড়া জারণ বিজারণ বিক্রিয়ার আয়তনিক বিশ্লেষণের ক্ষেত্রে অর্থো ফেনানথ্রোলিন ফেরাস সালফেট এবং মিথিলীন ব্লু নির্দেশকের ব্যবহার আছে।

0.1(M)  $Fe(II)$  -এর 0.1(M)  $Ce(IV)$  -এর দ্বারা টাইট্রেশান একটি জারণ - বিজারণ প্রক্রিয়ার উদাহরণ।

$Fe(III) - Fe(II)$  এবং  $Ce(IV) - Ce(III)$  বিজারণ বিভবদ্বয় যথাক্রমে :

$$E_1 = E_1^0 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\text{এবং } E_2 = E_2^0 + 0.059 \log \frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]}$$

তন্ত্রের মোট তড়িৎ বিভব,

$$E = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{+4}]}{[Fe^{2+}][Ce^{+3}]}$$

$$\text{তুল্যাক্ষ বিন্দুতে, } E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2}$$

$$\text{আবার, } e + Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe^{+2}, E_1^0 = 0.77v$$

$$e + Ce^{+4} \rightleftharpoons Ce^{+3}, E_2^0 = 1.45v.$$

তাহলে, তুল্যাক্ষ বিন্দুতে,  $E = 1.11V$ .

$Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে প্রথমে  $Fe^{+2}$  জারিত  $Fe^{+3}$  লবণে পরিণত হয়। তড়িৎদ্বার বিভবের তুল্যাক্ষ বিন্দুর আগে খুব বেশি বৃদ্ধি পায় না।

তুল্যাক্ষ বিন্দুতে তড়িৎদ্বার বিভবের আকস্মিক বৃদ্ধি ঘটে।

তুল্যাক্ষ বিন্দুর পর কেবলমাত্র  $Ce^{+4} / Ce^{+3}$  -এর অনুপাত বৃদ্ধি পায়। ফলে তড়িৎদ্বার বিভবের খুব

বেশি পরিবর্তন হয় না।

$Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ  $Fe^{2+}$  লবণের দ্রবণে যোগ করলে তড়িৎদ্বার বিভবের পরিবর্তনের হিসেব নিচে দেওয়া হল :

$$10ml. \text{ জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 10 / 90 .$$

$$E_1 = 0.77 - 0.056 = .714v .$$

$$30ml. \text{ জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 30 / 70 .$$

$$= 0.77 - 0.0217 = .7483v .$$

$$50ml. \text{ জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 = 0.77v$$

$$70ml. \text{ জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 70 / 30 .$$

$$= 0.77 + 0.0217 = 0.7917v$$

$$90ml. \text{ জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 90 / 30 .$$

$$= 0.77 + 0.028 = .7981v$$

$$99ml. \text{ জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log 99 / 30 .$$

$$= 0.77 + 0.03 = 0.80v$$

$$99.9ml. \text{ জারক দ্রব্য} \quad : \quad E_1 = E_1^0 + 0.059 \log \frac{99.9}{0.1}$$

$$= 0.77 + 0.177 = 0.947v$$

$$\text{তুল্যাক্ষ বিন্দুতে} \quad : \quad E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0.77 + 1.45}{2}$$

$$= 1.11v$$

আরও  $Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

অতিরিক্ত 0.1 ml  $Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log 0.1/100.$$

$$= 1.45 - 0.177 = 1.273v.$$

অতিরিক্ত 1 ml.  $Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log 1/100.$$

$$= 1.45 - 0.118 = 1.332v$$

অতিরিক্ত 10 ml.  $Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log .10/100.$$

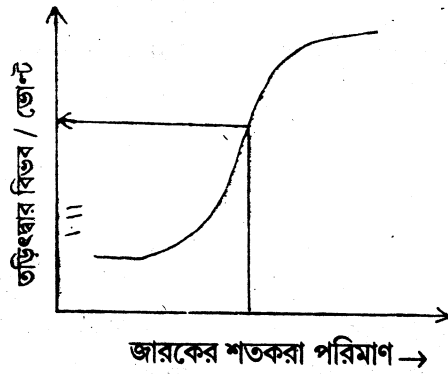
$$= 1.45 - .059 = 1.391v.$$

অতিরিক্ত 90 ml.  $Ce^{+4}$  লবণের দ্রবণ যোগ করলে :

$$E_2 = E_2^0 + 0.059 \log .90/100.$$

$$= 1.45 - .0027 = 1.4473v.$$

তড়িৎদ্বার বিভব বনাম জারকের শতকরা পরিমাণের লেখচিত্র আঁকলে নিচের চিত্র পাওয়া যাবে —



চিত্র : 10.2.5

লেখচিত্র থেকে দেখা যাচ্ছে তুল্যাক্ষ বিন্দুতে তড়িৎদ্বার বিভব 1.11V.

এই ক্ষেত্রে নির্দেশকের জারণ - বিজারণ বিভব প্রভেদ বিক্রিয়ার বিভব প্রভেদের বিস্তারের সঙ্গে তুলনীয়

ফেরাস অর্থোফেনানথ্রলীনের জারক বিজারক রূপের প্রমাণ বিভব প্রভেদ 1.14v। অতএব, উপরিউক্ত জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার টাইট্রেশনে ফেরাস অর্থোফেনানথ্রলীন বা ফেরোইন একটি আদর্শ নির্দেশক হিসেবে ব্যবহৃত হতে পারে।

সাধারণত, ফেরোইন নির্দেশক জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে ব্যবহার করা হয়।

### 10.3. অধিশোষণ নির্দেশক :

অধঃক্ষেপণবিক্রিয়ার প্রশম বিন্দু নির্ণয়ের জন্য অধিশোষণ নির্দেশক ব্যবহার করা হয়। অধিশোষণ নির্দেশক অধঃক্ষেপ বিক্রিয়ার প্রশম বিন্দুতে নির্দিষ্ট রং উৎপন্ন করে। ফ্লুরেসিন, ডাইক্রোরা - ফ্লুরেসিন, এওসিন জাতীয় জৈব রঞ্জকপদার্থ - অধঃক্ষেপ বিক্রিয়ার প্রশম বিন্দুতে অধিশোষণের ফলে রং এর পরিবর্তন ঘটায়। সিলভার নাইট্রেটের দ্রবণ পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণের সঙ্গে বিক্রিয়া করে সিলভার ক্লোরাইড অধঃক্ষিপ্ত হয়। যতক্ষণ পর্যন্ত পটাশিয়াম ক্লোরাইড দ্রবণ অতিরিক্ত পরিমাণে থাকে ফ্লুরেসিন বা এওসিন কোন রং-এর পরিবর্তন ঘটায় না। কারণ,  $[AgCl]Cl^-$  ফ্লুরেসিন বা এওসিনের অধিশোষণে সক্ষম নয়। অপরদিকে, প্রশম বিন্দুর পর যখন সিলভার নাইট্রেট দ্রবণ অতিরিক্ত পরিমাণে থাকে তখন  $[AgCl]Ag^+$  উৎপন্ন হয় এবং ফ্লুরেসিন বা এওসিন অধিশোষণের ফলে গোলাপী রং সৃষ্টি হয়। সিলভার এওসিনেট বা সিলভার ফ্লুরেসিনেটের রং গোলাপী। অতিরিক্ত সিলভার আয়ন থাকলে অধঃক্ষেপটি ধনাত্মক হয় এবং ফ্লুরেসিনেট বা এওসিনেটের ঋণাত্মক আয়নের সঙ্গে যুক্ত হয়। বিপরীতধর্মী আয়নের সংযোগের ফলে অধিশোষণ হয়। কলথক দেখান যে, অধিশোষণ নির্দেশকের ক্ষেত্রে আয়ন-বিনিময় সাম্য উপস্থিত, যতক্ষণ ক্লোরাইড আয়নের উপস্থিতি অধঃক্ষেপে অতিরিক্ত পরিমাণে থাকে, ততক্ষণ রঞ্জকের ঋণাত্মক আয়ন অধঃক্ষেপের অধিকাংশ আয়ন জুড়ে থাকতে পারে না। কিন্তু দ্রবণে সিলভার আয়ন অধঃক্ষেপের অধিকাংশ আয়ন জুড়ে থাকে। অধিশোষণের ফলে গোলাপী রং সৃষ্টি হয়।

স্টার্চে আয়োডিনের অধিশোষণের ফলে নীল রঙের সৃষ্টি হয়। আয়োডিমিতিতে থায়োসালফেটের সাহায্যে প্রশমণ প্রক্রিয়ায় স্টার্ক-আয়োডিন অধিশোষণের ঘটনাকে কাজে লাগানো হয়। নীল রং প্রশম বিন্দুতে বর্ণহীন হয়।

#### বিশেষ নির্দেশক বাছাই :

যথোপযুক্ত অধিশোষণ নির্দেশক বাছাই করতে হ'লে নিম্নলিখিত শর্তগুলি পূরণ করতে হবে।

(১) কলয়ডীয় অবস্থায় অধঃক্ষেপ পড়বে। দ্রবণটি অতিরিক্ত লঘু হবে না - কারণ, অতিরিক্ত লঘু দ্রবণে অধঃক্ষেপের মাত্রা এত কম হয় যে কার্যত বর্ণ-পরিবর্তন দৃশ্যমান হয় না।

(২) নির্দেশকের আয়নের তড়িতাধান অধঃক্ষেপন বিকারক আয়নের তড়িতাধানের বিপরীত হতে হবে।

(৩) সম্পূর্ণ অধঃক্ষিপ্ত হওয়ার আগে নির্দেশক আরও অধিশোষিত হবে না।

অধিশোষণ নির্দেশকের সীমাবদ্ধতা :

(১) তুল্যাক্ষ বিন্দুর আগে অধিশোষণ নির্দেশক যদি অতিরিক্ত অধিশোষিত হয়, তাহলে তুল্যাক্ষ বিন্দু নির্ণয়ে অসুবিধা দেখা দেয়। যেমন, ক্লোরাইড - সিলভার টাইট্রেশনে এয়োসিন বা টেট্রাব্রোমো ফ্লুরোসিন নির্দেশক ব্যবহারে এই অসুবিধার সৃষ্টি হয়।

(২) সিলভার - হ্যালাইড টাইট্রেশন আলোকরশ্মির দ্বারা প্রভাবিত হয় ; সেইজন্য এই জাতীয় টাইট্রেশন যত কম আলোয় সম্ভব করা উচিত। নির্দেশকের উপস্থিতিতে আলোক রশ্মির প্রভাব বেড়ে যাওয়া অধিশোষণ নির্দেশকের আর একটি সীমাবদ্ধতা।

(৩) ক্লোরাইড টাইট্রেশনে ব্যবহৃত অধিশোষণ নির্দেশক ফ্লুরোসিন একটি অতি মৃদু অ্যাসিড। অন্যান্য অ্যাসিডের উপস্থিতিতে

টাইট্রেশনের সমাপ্তি বিন্দু নির্ণয় করা কঠিন।

তালিকা : নির্বাচিত অধিশোষণ নির্দেশক :

নির্দেশক	ব্যবহারিক প্রয়োগ
(1) ফ্লুরোসিন	$Cl^{-}, Br^{-}, I^{-} / Ag^{+}$
(2) ডাইক্রোরোফ্লুরোসিন	$Cl^{-}, Br^{-}, BO_3^{-} / Ag^{+}$
(3) এওসিন	$Br^{-}, I^{-}, SCN^{-} / Ag^{+}$
(4) ডাইক্রোরো-টেট্রাআয়োডো ফ্লুরোসিন (রোজ বেঙ্গল)	$Cl^{-}$ -এর উপস্থিতিতে $I^{-} / Ag^{+}$
(5) ডাই আওডোডাইমিথাইল ফ্লুরোসিন	$I^{-} / Ag^{+}$
(6) টাট্রাজিন	$Ag^{+} / I^{-}$ অথবা $SCN^{-}$
(7) সোডিয়াম এলিজারিন সালফোনেট (এলিজারিন রেড এস)	$[Fe(CN)_6]^{-4}, MoO_4^{-2} / Pb^{+2}$
(8) রোডমিন 6G	$Ag^{+} / Br^{-}$
(9) ফেনোস্যাঞ্জানিন	$Cl^{-}, Br^{-} / Ag^{+}$ $Ag^{+} / Br^{-}$

---

## 10.4 : সারাংশ :

---

○ যেহেতু জারণ - বিজারণ মূলত ইলেকট্রন বর্জন বা গ্রহণ সেইজন্য জারণ - বিজারণ বিক্রিয়া তড়িৎদ্বারে বিভব প্রভেদ সৃষ্টি করে।

○ জারণ - বিজারণ প্রক্রিয়ার বিভব প্রভেদ নার্নস্টের সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা হয় —

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজারক}]}$$

○ প্রশম বিন্দুতে [ জারক ] [ বিজারক ] অতএব,  $\varepsilon = \varepsilon^0$

○ এই প্রমাণ বিভবের কাছে প্রতিটি নির্দেশকের জারণ - বিজারণের একটি বিভব বিস্তার থাকে। বিভব - বিস্তারের মধ্যে যদি এই প্রমাণ বিভব অন্তর্ভুক্ত হয় তাহলে নির্দেশকটি ঐ জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ায় ব্যবহার করা যাবে।

○ জারক - বিজারকের শর্ত করা সংযুক্তি অনুযায়ী তড়িৎদ্বার বিভবের পরিবর্তন লেখচিত্র অনুযায়ী বর্ণনা করা যায়।

○ জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার আয়তনিক বিশ্লেষণের ক্ষেত্রে ডাইফিনাইল অ্যামিন, মিথিলিন ব্লু, ফেরোইন প্রভৃতি নির্দেশক ব্যবহার করা হয়।

○ অধিশোষণ নির্দেশক হিসেবে রঞ্জক পদার্থ, যেমন ফ্লুরোসিন, এওসিন, ইত্যাদি ব্যবহার করা হয়। অধিশোষণ নির্দেশক বাছাইয়ের শর্তাবলী  $\pm$  এবং অধিশোষণ নির্দেশকের সীমাবদ্ধতা।

---

## 10.5 প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

---

- (1) জারণ - বিজারণের ইলেকট্রনীয় ধারণা কী?
- (2) ড্যানিয়েল কোষের গঠন বর্ণনা করুন?
- (3) নার্নস্ট সমীকরণের সাহায্যে কোনো তড়িৎদ্বারে সংঘটিত বিক্রিয়ার বিভব - প্রভেদকে গাণিতিক রূপে প্রকাশ করুন।
- (4) তড়িৎদ্বার বিভবের উৎস কী?
- (5) প্রমাণ তড়িৎদ্বার বিভব কী?
- (6) ফ্যারাডে এককের সংজ্ঞা লিখুন।

- (7) জারকধর্মী সিস্টেমের ক্ষেত্রে তড়িৎদ্বার পরাধর্মী এবং বিজারকধর্মী সিস্টেমের ক্ষেত্রে তড়িৎদ্বার অপরাধর্মী হয় কেন?
- (8) অ্যাসিডের উপস্থিত  $\text{FeSO}_4$  এবং  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - এর জারণ - বিজারণের ক্ষেত্রে অর্ধ আয়নীয় বিক্রিয়া দুটো লিখুন।
- (9)  $\text{Fe}^{3+}$  আয়রণ  $\text{I}^-$  আয়নকে জারিত করতে পারে কিন্তু  $\text{Cl}^-$  আয়নকে জারিত করতে পারে না কেন?
- (10)  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  সিস্টেমে ক্রমাগত  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  যোগ করার ফলে তড়িৎদ্বার বিভবের যে পরিবর্তন হয় তা লেখচিত্রের সাহায্যে বর্ণনা করুন।
- (11) জারণ - বিজারণ নির্দেশক কাকে বলে? এই রকম একটা নির্দেশকের নাম এবং সংকেত লিখুন।
- (12) কোনো নির্দিষ্ট জারণ - বিজারণ বিক্রিয়ার উপযুক্ত নির্দেশক নির্বাচনের সময় কোন্ কোন্ বিষয়ের ওপর লক্ষ্য রাখা উচিত?
- (13) ডাইফিনাইল অ্যামিন নির্দেশকের উপস্থিতিতে  $\text{FeSO}_4$  দ্রবণকে  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  দ্রবণ দিয়ে টাইট্রেশনের সময় সামান্য পরিমাণ  $\text{H}_3\text{PO}_4$  অ্যাসিড যোগ করা প্রয়োজন হয় কেন?
- (14) ডাইফিনাইল অ্যামিনের চাইতে বেরিয়াম ডাইফিনাইল অ্যামিন সালফোনেট নির্দেশক হিসাবে ব্যবহারের সুবিধা কি?
- (15)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{মোর দ্রবণ টাইট্রেশনে ডাইফিনাইল এমিন সালফোনেট সূচক ব্যবহার করা হয় কেন?}$   
 $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}} = 1.2\text{v}$ . এবং  $E^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = 0.77\text{v}$ .  $E^0_{\text{Diphenylamine}} = 0.85\text{v}$ .
- (16) সিলভার ক্লোরাইড অর্ধঃ ক্ষেপণ বিক্রিয়ার ক্ষেত্রে নির্দেশক হিসেবে এওমিন ব্যবহার করা ফ্লুরোসিন থেকে বেশি কার্যকর কেন?
- (17) অধিশোষণ নির্দেশক বাছাইয়ে কোন্ কোন্ বিষয়ের উপর গুরুত্ব দেওয়া হয়?

## 10.6 উত্তর মালা

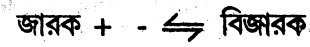
### প্রান্তিক প্রশ্নাবলি

- (1) ইলেকট্রনীয় ধারণা অনুযায়ী জারণ - বিজারণ বিক্রিয়া হল জারক ও বিজারক পদার্থের মধ্যে ইলেকট্রনের আদান - প্রদান। বিজারক দ্রব্য ইলেকট্রন ত্যাগ করে এবং জারক দ্রব্য ঐ ইলেকট্রন গ্রহণ করে। কোনো পদার্থ

ইলেকট্রন গ্রহণ করলে বিজারিত হয় এবং ইলেকট্রন ত্যাগ করলে জারিত হয়। সুতরাং জারণ - বিজারণ হ'ল যুগপৎ ঘটনা।

(2) ড্যানিয়েল কোষ হ'ল সরলতম তড়িৎ - রাসায়নিক কোষ। এই কোষে খাতব কপার এবং খাতব জিন্কের দুটো পাত যথাক্রমে কপার সালফেট ও জিন্কসালফেট এর জলীয় দ্রবণে ডুবিয়ে রেখে সচ্ছিন্ন পর্দা দিয়ে দ্রবণ দুটোকে পৃথক করে রাখা হয়। জিন্ক এবং কপারের পাত দুটোকে খাতব তার দিয়ে যুক্ত করলে এই তারের ভিতর দিয়ে জিন্ক থেকে কপার তড়িৎদ্বারের দিকে ইলেকট্রন প্রবাহিত হয়।

(3) কোনো জারণ - বিজারণ বিক্রিয়াকে নিম্নলিখিত সাম্যাবস্থা দ্বারা প্রকাশ করা যায়,



এই বিক্রিয়ার তড়িৎদ্বার - বিভব নানস্ট সমীকরণের সাহায্যে প্রকাশ করা যায়,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজারক}]}$$

(4) তড়িৎদ্বার এবং দ্রবণের সংস্পর্শতলে সংঘটিত জারণ - বিজারণ প্রক্রিয়ার ফলে সংস্পর্শতলে ইলেকট্রনীয় চাপের উদ্ভব হয়। এই ইলেকট্রনীয় চাপে তড়িৎদ্বার এবং দ্রবণের মধ্যে বিভব - পার্থক্যের সৃষ্টি করে যা তড়িৎদ্বার - বিভব নামে পরিচিত।

(5) কোনো জারণ - বিজারণ সিস্টেমের তড়িৎদ্বার - বিভব নানস্ট সমীকরণ দ্বারা প্রকাশ করা যায়,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{জারক}]}{[\text{বিজারক}]}$$

বিক্রিয়া - মিশ্রণে যখন জারক ও বিজারকের গাঢ়ত্ব সমান হয় অর্থাৎ  $[\text{জারক}] = [\text{বিজারক}]$  হলে  $E = E_0$  (কারণ  $\ln 1 = 0$ )। 25 সেন্টিগ্রেড উষ্ণতায় সমতুল জারক ও বিজারকের উপস্থিতিতে তড়িৎদ্বার - বিভবকে প্রমাণ বিভব বলা হয়।

৬) এক গ্রাম তুল্যাক্ষ কোনো পদার্থ জারিত বা বিজারিত করতে প্রয়োজনীয় তড়িৎআধানের পরিমাণ 96,500 কুলম্ব বা এক ফ্যারাডে।